

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

João Vitor Bastos Del Piero

**Estudo teórico de dopagem, adsorção e
intercalação de vanádio em monocamada e
bicamada de disseleneto de molibdênio -
MoSe₂**

VITÓRIA

2022

João Vitor Bastos Del Piero

**Estudo teórico de dopagem, adsorção e intercalação de vanádio
em monocamada e bicamada de disseleneto de molibdênio -
MoSe₂**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Espírito Santo como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel

VITÓRIA

2022

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

P615e Piero, João Vitor Bastos Del, 1996-
Estudo teórico de dopagem, adsorção e intercalação de vanádio em monocamada e bicamada de disseleneto de molibdênio - MoSe₂ / João Vitor Bastos Del Piero. - 2022.
120 f. : il.

Orientador: Wanderlã Luis Scopel.
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Semicondutores - Dopagem. 2. Adsorção. I. Scopel, Wanderlã Luis. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 53



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

"Estudo teórico de dopagem, adsorção e intercalação de vanádio em monocamada e bicamada de disseleneto de molibdênio - MoSe₂"

João Vitor Bastos Del Piero

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, por videoconferência, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.
Aprovada por:

 gov.br

Prof. Dr. Rodrigo Garcia Amorim
(UFF)

Documento assinado digitalmente

RODRIGO GARCIA AMORIM
Data: 18/03/2022 14:22:57-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel
(Orientador - PPGFis)

Prof. Dr. Wendel Silva Paz
(PPGFis/UFES)

Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso
(PPGFis/UFES)

Vitória-ES, 18 de março de 2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
WENDEL SILVA PAZ - SIAPE 1034700
Departamento de Física - DF/CCE
Em 18/03/2022 às 16:41

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/381570?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
JORGE LUIS GONZALEZ ALFONSO - SIAPE 1721147
Departamento de Física - DF/CCE
Em 21/03/2022 às 07:53

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/382078?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
WANDERLA LUIS SCOPEL - SIAPE 1537668
Departamento de Física - DF/CCE
Em 21/03/2022 às 08:02

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/382091?tipoArquivo=O>

Agradecimentos

- A Deus.
- Minha família, em especial meu pai João Luiz, minha mãe Marinete, minha irmã Poliana e meu cunhado Thierry pelo apoio incondicional em todas as minhas escolhas. Destaco ainda meu sobrinho Pietro, que hoje, com pouco mais de um ano, tem tornado nossas vidas ainda mais alegres.
- Meus amigos Elisa, Julhiana e Luccas, que desde a graduação são de grande importância para meu crescimento como pessoa e como estudante.
- Ao Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel, por todo o ensinamento e paciência ao longo desses dois anos.
- Ao Pedro, por toda a ajuda nas diversas dúvidas que surgiram ao longo dessa dissertação.
- Ao Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa, pela colaboração no desenvolvimento dessa dissertação.
- Ao programa de Pós Graduação em Física, em especial ao Prof. Dr. Vinicius Candido Mota e José Carlos Coutinho da Cruz pela atenção em todos os assuntos relacionados ao programa.
- Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD-SP), pelo fornecimento da capacidade computacional onde parte dos resultados aqui discutidos foram obtidos.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) pelo apoio financeiro.

*”Se enærguei mais longe, foi
porque me apoiei sobre os ombros
de gigantes.”*

Isaac Newton

Resumo

Nesta dissertação serão apresentados os resultados de simulações computacionais de estruturas bidimensionais utilizando a teoria do funcional densidade (DFT). Serão discutidos estudos de dopagem, adsorção e intercalação de átomos de vanádio em monocamadas e bicamadas de disseleneto de molibdênio, MoSe_2 . Os resultados obtidos mostram que é possível controlar as propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas das estruturas bidimensionais a partir da concentração de vanádio a ser considerada em cada uma das configurações propostas. Dentre as alterações observadas, ocorre a redução do gap de energia da monocamada quando é feita a dopagem com vanádio, enquanto que na bicamada ocorre o surgimento de momento magnético total não nulo e a variação de sua espessura final quando são feitos os processos de dopagem e intercalação. Para a bicamada verificou-se que tanto a dopagem quanto a intercalação são ferramentas para controlar as propriedades magnéticas do material. Por outro lado, para algumas estruturas é possível haver a coexistência entre as fase ferromagnética e antiferromagnética à temperatura ambiente, visto que a diferença energética entre as fases não ultrapassou 20meV . Alguns desses resultados indicam a possível aplicação de tais estruturas em dispositivos de eletrônica e spintrônica.

Palavras-chave: DFT, dopagem, adsorção, intercalação, estrutura eletrônica.

Abstract

In this dissertation, the results of computer simulations of two-dimensional structures using the density functional theory (DFT) will be presented. Doping, adsorption and intercalation studies of vanadium atoms in monolayers and bilayers of molybdenum diselenide, MoSe₂ will be carried out. The results obtained show that it is possible to control the electronic, structural and magnetic properties of the two-dimensional structures from the vanadium concentration to be considered in each of the proposed configurations. Among the observed changes, there is a reduction in the energy gap of the monolayer when doping with vanadium is performed, while in the bilayer there is the appearance of non-zero total magnetic moment magnetization and the variation of its final thickness when the doping and intercalation processes are carried out. For the bilayer it was found that both doping and intercalation are tools to control the magnetic properties of the material. In the other hand, for some structures it is possible to have the coexistence between the ferromagnetic and antiferromagnetic phases at room temperature, since the energy difference between the phases did not exceed $20meV$. Some of these results indicate the possible application of such structures in electronics and spintronics devices.

Key-words: DFT, doping, adsorption, intercalation, electronic structure.

Conteúdo

I	Introdução	2
II	Estado da Arte	4
2.1	Estruturas 2D e os dicalcogenetos de metais de transição	4
2.2	Disseleneto de Molibdênio - MoSe ₂	8
2.3	Organização da Dissertação	12
III	Equação de Schrödinger para muitos corpos	15
3.1	Interação Coulombiana:	15
3.2	Equação de Schrödinger para muitos corpos:	16
3.3	Aproximação de Born-Oppenheimer:	21
3.4	Aproximação de elétron independente:	23
3.5	Princípio de Exclusão:	24
3.6	Aproximação de Campo Médio:	25
IV	Teoria do Funcional Densidade	28
4.1	Energia total do estado fundamental:	28
4.1.1	Teorema de Hohenberg-Kohn:	29
4.2	Equações de Kohn-Sham:	32
4.3	Cálculo Autoconsistente:	35
4.4	Pseudopotenciais:	37
V	Resultados e Discussões	40
5.1	Parâmetros do Cálculo Computacional:	40
5.2	Sistemas Puros:	41
5.2.1	Bulk de Molibidênio:	41
5.2.2	Bulk de Selênio:	42
5.2.3	Bulk de Vanádio:	44

5.2.4	Bulk de MoSe_2 :	47
5.2.5	Monocamada de MoSe_2 :	48
5.2.6	Bicamada de MoSe_2 :	50
5.3	Dopagem de Vanádio na Monocamada de MoSe_2 :	51
5.4	Adsorção de Vanádio na Monocamada de MoSe_2 :	56
5.5	Dopagem de Vanádio na Bicamada de MoSe_2 :	60
5.5.1	Dopagem na camada inferior da bicamada:	60
5.5.2	Dopagem nas duas camadas:	64
5.6	Intercalação de Vanádio na Bicamada de MoSe_2 :	69
5.6.1	Concentração de 100%:	69
5.6.2	Concentração de 50%:	73
5.6.3	Concentração de 12,5%:	76
5.6.4	Concentração de 3%:	80
5.6.5	Comparação entre as diferentes concentrações:	84
VI Conclusão		87
Metas Futuras		88
Referências Bibliográficas		89
Apêndice A Equações de Hartree-Fock		97

Lista de Figuras

4.1	Esquema do método autoconsistente para resolver as equações de Kohn-Sham	36
4.2	Representação gráfica da pseudofunção de onda e do pseudopotencial para orbital $3s$ do átomo de silício	37
5.1	Geometria relaxada do bulk de molibdênio em uma supercélula $2 \times 2 \times 2$. .	42
5.2	Estrutura eletrônica de bandas do bulk de molibdênio	42
5.3	Geometria relaxada do bulk de selênio em uma supercélula $2 \times 2 \times 2$	43
5.4	Estrutura eletrônica de bandas do bulk de selênio	43
5.5	Geometria relaxada do bulk de vanádio em uma supercélula $2 \times 2 \times 2$	44
5.6	Projeção da densidade de estados (PDOS) do orbital d do átomo de vanádio em sua estrutura cristalina	45
5.7	Estrutura eletrônica de bandas do bulk de vanádio	46
5.8	Projeção da densidade de estados (PDOS) total do bulk de vanádio	46
5.9	Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais s , p e d do átomo de vanádio	47
5.10	Geometria relaxada do bulk de MoSe_2 em uma supercélula $2 \times 2 \times 2$	48
5.11	Estrutura eletrônica de bandas do bulk de MoSe_2	48
5.12	Geometria relaxada da monocamada de MoSe_2 em uma supercélula $2 \times 2 \times 2$	49
5.13	Estrutura eletrônica de bandas da monocamada de MoSe_2	50
5.14	Geometria relaxada da bicamada de MoSe_2 em uma supercélula $2 \times 2 \times 2$.	50
5.15	Estrutura eletrônica de bandas da bicamada de MoSe_2	51
5.16	Geometria relaxada da monocamadas de MoSe_2 com dopagem de vanádio em uma supercélulas $4 \times 4 \times 1$	52
5.17	Densidade de polarização de spin da monocamada de MoSe_2 com dopagem de vanádio na posição de um átomo de molibdênio	54

5.18	Estrutura eletrônica de bandas da monocamada de MoSe ₂ com dopagem de vanádio na configuração V→Mo	54
5.19	Projeção da densidade de estados (PDOS) total da monocamada com dopagem de vanádio na configuração V→Mo.	55
5.20	Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais <i>s</i> , <i>p</i> e <i>d</i> do átomo de vanádio dopante e dos átomos de selênio ligantes na configuração V→Mo.	55
5.21	Geometria relaxada da monocamada de MoSe ₂ com adsorção de vanádio em uma supercélulas 4 × 4 × 1	57
5.22	Densidade de polarização de spin da monocamada de MoSe ₂ com adsorção na configuração TMo	58
5.23	Estrutura eletrônica de bandas da monocamada de MoSe ₂ com adsorção na configuração TMo	58
5.24	Projeção da densidade de estados (PDOS) total da monocamada de MoSe ₂ na configuração TMo.	59
5.25	Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais <i>s</i> , <i>p</i> e <i>d</i> do átomo de vanádio adsorvido e dos átomos de selênio ligantes da monocamada de MoSe ₂ na configuração TMo.	60
5.26	Geometria relaxada da bicamada de MoSe ₂ com dopagem de vanádio na camada inferior em uma supercélula 4 × 4 × 1	61
5.27	Densidade de polarização de spin da bicamada de MoSe ₂ dopada com vanádio na camada inferior	62
5.28	Estrutura eletrônica de bandas da bicamada de MoSe ₂ dopada com vanádio na camada inferior	62
5.29	Projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada de MoSe ₂ com dopagem na camada inferior.	63
5.30	Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais <i>s</i> , <i>p</i> e <i>d</i> do átomo de vanádio dopante e dos átomos de selênio ligantes na camada inferior da bicamada de MoSe ₂	64
5.31	Geometria relaxada da bicamada de MoSe ₂ com dopagem de vanádio nas duas camadas em uma supercélula 4 × 4 × 1	65
5.32	Densidade de polarização de spin da bicamada de MoSe ₂ dopada com vanádio nas duas camadas	66
5.33	Estrutura eletrônica de bandas da bicamada de MoSe ₂ dopada com vanádio nas duas camadas	67

5.34	Projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada de MoSe ₂ com dopagem de vanádio nas duas camadas.	68
5.35	Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais <i>d</i> dos átomos de vanádio dopante e dos átomos de selênio ligantes na camada inferior (L1) e na camada superior (L2) da bicamada de MoSe ₂ com dopagem de vanádio.	68
5.36	Geometria relaxada da bicamada de MoSe ₂ com intercalação de vanádio e concentração de 100%	70
5.37	Densidade de polarização de spin da bicamada de MoSe ₂ com intercalação de vanádio e concentração de 100%	70
5.38	Estrutura eletrônica de bandas da bicamada de MoSe ₂ com intercalação de vanádio e concentração de 100%	71
5.39	Projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada de MoSe ₂ com intercalação de vanádio e concentração de 100%.	72
5.40	Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais <i>d</i> dos átomos de vanádio V1 e V2 (ver Figura 5.36) intercalantes e dos átomos de selênio ligantes da bicamada de MoSe ₂ com concentração de 100%.	72
5.41	Geometria relaxada da bicamada de MoSe ₂ com intercalação de vanádio e concentração de 50% em uma supercélula 2 × 1 × 1	73
5.42	Densidade de polarização de spin da bicamada com intercalação de vanádio e concentração de 50%.	75
5.43	Projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada com intercalação de vanádio e concentração de 50%.	75
5.44	Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais <i>d</i> dos átomos de vanádio V1 e V2 intercalantes (ver Figura 5.41) e dos átomos de selênio ligantes da bicamada com concentração de 50%.	76
5.45	Geometria relaxada da bicamada de MoSe ₂ com intercalação de vanádio e concentração de 12,5% em uma supercélula 4 × 2 × 1	77
5.46	Densidade de polarização de spin da bicamada com concentração de 12,5% na configuração TH-FM.	78
5.47	Projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada com concentração de 12,5% na configuração TH-FM.	79
5.48	Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais <i>s</i> , <i>p</i> e <i>d</i> dos átomos de vanádio V1 e V2 intercalantes (ver Figura 5.45) e sobre os átomos de selênio ligantes da bicamada com concentração de 12,5%.	79

5.49 Geometria relaxada da bicamada de MoSe ₂ com intercalação de vanádio e concentração de 3% em uma supercélula 4 × 4 × 1	80
5.50 Densidade de polarização de spin da bicamada de MoSe ₂ com intercalação de vanádio com concentração de 3%	81
5.51 Estrutura eletrônica de bandas com separação entre spin <i>up</i> e spin <i>down</i> da bicamada de MoSe ₂ com intercalação de vanádio com concentração de 3%	82
5.52 Projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada com intercalação de vanádio e concentração de 3%.	83
5.53 Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais <i>s</i> , <i>p</i> e <i>d</i> do átomo de vanádio intercalante e dos átomos de selênio ligantes da bicamada com concentração de 3%.	83
5.54 Comparação entre as energias de ligação por átomo de vanádio para as estruturas mais favoráveis de cada concentração de intercalação na bicamada de MoSe ₂	84
5.55 Comparação entre as distâncias entre camadas, $d_{MoL1-MoL2}$, região de intercalação, $d_{SeL1-SeL2}$ e espessura final da bicamada de MoSe ₂ para diferentes concentrações de vanádio.	85

Lista de Tabelas

V.1	Parâmetro de rede e energia de coesão para diferentes valores da correção Hubbard para o bulk de vanádio.	45
V.2	Energia de formação dos sistemas $V \rightarrow Mo$ e $V \rightarrow Se$ nas condições <i>Mo-rich</i> e <i>Se-rich</i> de dopagem da monocamada de $MoSe_2$. $U = 0,0 eV$	53
V.3	Energia de ligação por átomo de vanádio e distâncias de ligação dos sistemas T _{Mo} , T _{Se} e T _H na monocamada de $MoSe_2$. $U = 0,0 eV$	57
V.4	Valores finais de momento magnético total por átomo de vanádio para as configurações energeticamente mais favoráveis de intercalação de vanádio na bicamada de $MoSe_2$. $U = 3,0 eV$	85

Capítulo I

Introdução

O isolamento de algumas camadas de carbono a partir do grafite em 2004 deu origem a uma série de estudos voltados para as propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas de materiais bidimensionais. Essa nova classe de materiais, apresenta entre outras características, uma alteração em suas propriedades quando se atinge a baixa dimensionalidade, como por exemplo alterações na estrutura eletrônica de bandas.

Com o desenvolvimento das pesquisas em busca de novos materiais 2D destacaram-se os chamados dicalcogenetos de metais de transição (*Transition Metal Dicalcogenide - TMDs*), entre eles o disseleneto de molibdênio, MoSe_2 , um semicondutor de gap de energia indireto que já vinha sendo estudado em sua forma *bulk*. Assim como o grafite, o MoSe_2 pode passar por processos para obtenção de monocamadas isoladas a partir do material *bulk*, e uma vez isoladas, essas monocamadas apresentam características distintas do material original, como por exemplo a transição de gap de energia indireto para direto. Tal característica é de grande importância para o crescimento do interesse de pesquisadores em entender como as propriedades das estruturas 2D obtidas a partir do *bulk* de MoSe_2 podem ser úteis no desenvolvimento de novos dispositivos com aplicação em eletrônica e spintrônica, bem como controlar tais propriedades. Nesse contexto, diversos trabalhos vem sendo desenvolvidos ao longo dos últimos anos buscando entender como controlar as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de estruturas 2D a fim de utilizá-los de forma comercial.

Capítulo II

Estado da Arte

O estudo de materiais bidimensionais teve um grande crescimento após o isolamento de algumas camadas de carbono a partir do grafite, no ano de 2004, por K.S. Novoselov e seus colaboradores [1]. O isolamento do grafeno foi possível devido à existência da técnica de clivagem mecânica, capaz de enfraquecer as interações de van der Waals entre camadas do material, ao mesmo tempo que preserva a estrutura de cada camada. Por esse motivo, e devido às propriedades únicas das estruturas 2D originadas do grafite, teve início a busca por novos materiais, nos quais seria possível aplicar a mesma técnica para obter camadas isoladas, ou poucas camadas.

Na tentativa de controlar as propriedades dessas recém descobertas estruturas 2D, diversos processos de dopagem, adsorção e criação de defeitos passaram a ser aplicados, ampliando ainda mais as linhas de pesquisa [2, 3]. Outra condição que gerou diversos estudos tem relação com o processo de intercalação, que consiste em acrescentar novos componentes, como por exemplo átomos e moléculas, na região entre as camadas [4–6].

2.1 Estruturas 2D e os dicalcogenetos de metais de transição

No contexto de estruturas bidimensionais originadas de sistemas tridimensionais encontram-se os materiais classificados como Dicalcogenetos de Metais de Transição, em particular na fase 2H, cuja fórmula química pode ser generalizada por 2H-MX_2 , sendo que $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ e $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ [7]. Assim como o grafite, materiais TMD são constituídos por planos que se ligam de forma fraca via interação de van der Waals. Qing Hua Wang disse em um de seus trabalhos que mesmo os materiais TMD sendo foco de estudos a

várias décadas, a evolução dos materiais em nanoescala e dos métodos de caracterização abriram novas oportunidades para as estruturas bidimensionais desses materiais em nano-eletrônica e optoeletrônica [8]. Essas oportunidades podem ser explicadas pela transição natural que ocorre na estrutura eletrônica desses compostos quando é feita a redução na sua dimensionalidade, passando de sua forma bulk para algumas ou até mesmo uma única camada. Como exemplo, podemos citar um dos trabalhos de Julia Gusakova e colaboradores [9], que reporta a transição de gap de energia indireto na estrutura eletrônica de bandas do material bulk, para gap de energia direto nas monocamadas de MoS₂, MoSe₂, WS₂ e WSe₂, assim como um trabalho escrito por Shishir K. Pandey e colaboradores [10] mostrou que, mesmo não estando na fase 2H, as transições são preservadas.

Na busca por entender e controlar as propriedades eletrônicas, mecânicas e magnéticas desses materiais 2D surgiram propostas teóricas e experimentais para novos métodos de fabricação de monocamadas de materiais *TDM*, bem como maneiras de manipulá-las para obter as propriedades desejadas. Uma série de trabalhos podem ser encontrados na literatura, como por exemplo, o efeito do acoplamento spin-órbita na estrutura eletrônica da monocamada de WSe₂, descrito por Duy Le e colaboradores [11], em Março de 2015, mostrando que o acoplamento gera pouco deslocamento das bandas de energia do material. Em 2018, a dopagem na monocamada de MoS₂ utilizando metais de transição, obtida experimentalmente por Thomas H. M. Lau e colaboradores [12]. O estudo da influência de interfaces metálicas na monocamada de MoS₂, publicado por Meng Li e colaboradores [13], em Junho de 2020. Obtenção de ordem ferromagnética em temperatura ambiente na monocamada de WSe₂ dopada com vanádio, publicado por Seok Joon Yun e colaboradores [14], também em Julho de 2020. Fabricação de monocamadas com presença de defeitos, reportado por Hui Cai e colaboradores [15] em agosto de 2020. E por fim, podemos citar a síntese de monocamadas de 1T-WS₂ metálico com substituição de vanádio, reportado por Ali Han e colaboradores [16] em Janeiro de 2021, indicando a possibilidade de aplicação dessa estrutura na catálise de reações de evolução de hidrogênio.

Além de todos esses trabalhos experimentais, podemos relatar alguns outros estudos de simulação teórica desenvolvidos nessa área. Zongyu Huang e colaboradores [17] apresentaram o estudo de propriedades magnéticas da monocamada e bicamada de MoS₂ com adsorção de átomos de ferro, em agosto de 2013. Na sequência, o estudo de propriedades eletrônicas do bulk e da monocamada de MoS₂, feito por Sohail Ahmad e Sugata Mukherjee [18], publicado em outubro de 2014. Vale ressaltar ainda diversos processos de intercalação em estruturas 2D como forma de mudança de propriedades dos materiais,

publicado por Manthila Rajapakse e colaboradores [19], em Março de 2021, mostrando uma série de métodos e aplicações de materiais TMD em sistemas bidimensionais.

Defeitos, dopagem, intercalação, tensões e adsorção são algumas das formas de controlar certas propriedades dos materiais TMD, como por exemplo ajuste do gap de energia, surgimento de magnetização e resistência das estruturas 2D. Diante dessa perspectiva, diversas propostas de aplicação dessas estruturas em novos dispositivos também podem ser encontrados na literatura. Nessa condição, podemos citar a aplicação em foto-detectors reportado por Hui Cai e colaboradores [15], em Agosto de 2020. Construção de dispositivos de spintrônica, publicado por Vertikasari P. Ningrum e colaboradores [20], em Abril de 2020. Aplicação de nanofolhas de δ -MnO₂ em reações de catálise de Tolueno, publicado por Renzhu Li e colaboradores [21], em Junho de 2020 e por Long Zhang e colaboradores [22], em Março de 2020.

É importante lembrar que existem barreiras na fabricação e verificação da qualidade dessas estruturas que vem sendo desenvolvidas, bem como a ampliação da produção em escala comercial. Como exemplo podemos citar o trabalho de Amanda L. Coughlin e colaboradores [23], publicado em Novembro de 2021, que descreve um método iterativo próprio para checagem de intercalação. Em contrapartida, o trabalho de Vertikasari P. Ningrum e colaboradores [20], relata a necessidade de desenvolvimento de métodos gerais, fáceis e controláveis de sintetizar materiais 2D para diferentes aplicações, justificando que de forma geral essas estruturas são obtidas por meio do processo de esfoliação do material bulk, que resultam em baixa capacidade de produção, e pequenas dimensões. Isso mostra que, do ponto de vista experimental, ainda há muito espaço para desenvolvimento de novas pesquisas, sendo necessário desenvolver métodos de fabricação capazes de controlar a presença de impurezas, defeitos e partículas adsorvidas, que são os responsáveis por modular as propriedades desses materiais 2D. Existem também as barreiras do ponto de vista teórico que precisam ser superadas. O uso de simulação computacional para a descrição e caracterização de materiais 2D pode implicar na necessidade de construção de grandes sistemas, formados por muitos átomos. Além disso, como todos esses sistemas são tratados como estruturas com repetição infinita, que na prática existe apenas no plano, é necessário driblar essa quebra de simetria utilizando células de repetição com tamanho suficiente para que a interação entre camadas seja desconsiderada. Todo esse processo aumenta cada vez mais o custo computacional da simulação.

Outro ponto que precisa ser destacado no estudo de materiais que possuem em sua composição metais de transição, e portanto no estudo de monocamadas de materiais TMD

com dopagem ou adsorção, é a existência de orbitais atômicos bem localizados. Essa característica natural de certos átomos impõe a necessidade de uso de novas implementações que precisam ser acrescidas às distribuições já desenvolvidos, como por exemplo o QUANTUM ESPRESSO [24] e o VASP [25]. Neste caso em específico, é necessário o uso do parâmetro de Hubbard, por meio da teoria DFT+U, também conhecida com LDA+U[26–28]. Entretanto o simples fato de utilizar a correção Hubbard nos cálculos de estrutura eletrônica não é suficiente para descrever de forma correta o sistema desejado. Isso ocorre porque cada elemento químico precisa de um determinado valor que melhor descreve suas propriedades, sendo necessário uma investigação individual de cada material e sistema que está sendo tratado. Especificamente neste trabalho, o elemento utilizado nas simulações de dopagem e adsorção é o vanádio, que pertence ao grupo V dos metais de transição. É importante ressaltar que nem mesmo em literatura existe unanimidade na determinação do valor da correção, que em geral, depende também da distribuição e do método que está sendo utilizado.

Como exemplo podemos citar alguns trabalhos envolvendo a correção Hubbard, bem como os métodos utilizados para obtenção das correções, como no trabalho publicado por Matteo Cococcioni e colaboradores [29], em Janeiro de 2005, onde foram feitos cálculos do parâmetro de Hubbard utilizando o método de resposta linear, obtendo valores variando entre 4-5 eV para o átomo de ferro na molécula de FeO. Um segundo exemplo é o trabalho publicado por Zhongnan Xu e colaboradores [30], em Abril de 2015, que reportou a obtenção do parâmetro de Hubbard para diversos óxidos de metais de transição, também utilizando o método de resposta linear. Foram reportados valores de 4,12 eV para o vanádio na molécula de VO, 4,99 eV na molécula de V_2O_3 , entre outros.

Podemos citar também outros trabalhos, que tratam diretamente do átomo de vanádio em diferentes estruturas. O trabalho de J. Kaczowski e A. Jezierski [31], publicado em 2009, reporta diferentes valores do parâmetro de Hubbard para o vanádio dependendo do estado de magnetização da molécula de VN_4 , obtendo o valor de 3,31 eV, quando o sistema é tratado na ausência de polarização de spin e 2,73 eV quando a polarização de spin é considerada. Marc Ong e colaboradores [32], em Novembro de 2018, citam apenas o uso da correção Hubbard com valor de 4,0 eV para o átomo de vanádio em simulações de estrutura eletrônica da perovskita de $BiVO_3$. Por fim, o artigo publicado por W. Azouzi e colaboradores [33], em Novembro de 2020, que reporta valores entre 3,7-7 eV, dependendo da concentração de vanádio na estrutura de $LaFe_{1-x}V_xO_3$.

2.2 Disseleneto de Molibdênio - MoSe₂

Tratando diretamente do disseleneto de molibdênio, podemos separar os estudos encontrados em literatura em três grandes grupos: (i) estudos do material em sua estrutura bulk [9, 34, 35]; (ii) monocamada isolada a partir do material bulk, que pode ser obtida via métodos de separação das camadas ou através do crescimento controlado em laboratório [7, 36–40]; (iii) estudo de poucas camadas, também obtida por métodos de separação ou por crescimento controlado [10, 50, 52]. Independente que qual desses grupos seja o foco do estudo, as propriedades eletrônicas e magnéticas do MoSe₂ mostram-se de grande interesse em uma série de dispositivos eletrônicos que serão discutidos na sequência.

O disseleneto de molibdênio possui diversas características que o tornam um material com grande capacidade de aplicação em sistemas eletrônicos. Em um trabalho experimental que utilizou o MoSe₂ na construção de capacitores do tipo metal-óxido-semicondutor, Hae In Jeong e colaboradores [34] relatam que mesmo não tendo recebido tanta atenção quanto o MoS₂, o disseleneto de molibdênio também apresenta propriedades interessantes, como um gap de energia menor e uma maior absorção óptica, comparado ao MoS₂.

Um segundo trabalho, publicado por Julia Gusakova e colaboradores [9], fez um estudo detalhado das propriedades eletrônicas do bulk de MoSe₂ comparando diferentes métodos de cálculo ao método GVJ-2e desenvolvido por seu grupo. O estudo mostrou entre outras coisas que, em sua forma bulk, o material possui um gap indireto com valor de 1.09 eV, e que esse valor possui grande dependência no método utilizado no cálculo da energia de troca e correlação. Para isso, o grupo propôs um novo método de cálculo do gap de energia, baseado somente nas energias totais dos funcionais da densidade. Podemos listar ainda o trabalho experimental publicado por Yin Xia e colaboradores [35], publicado em 2020. A pesquisa mostra a transição de semicondutor do tipo *n* para tipo *p* via dopagem com vanádio, que resulta na possibilidade de aplicação dessa estrutura em circuitos lógicos. Outro ponto importante levantado pelos pesquisadores é que a dopagem resulta na ampliação da fotoresposta na faixa do infravermelho, indicando seu uso em dispositivos fotodetectores.

Na sequência podemos listar uma série de trabalhos relacionadas à monocamada de MoSe₂, que nos últimos tempos tem recebido a maior atenção de pesquisadores. O primeiro trabalho que podemos citar foi publicado por T. Woźniak e colaboradores [7],

em 2016. O estudo apresenta propriedades eletrônicas e estruturais das monocamadas de TMDs utilizando diferentes pseudopotenciais nas simulações. Além dos resultados obtidos, os autores apresentam em sua introdução uma justificativa para embasar a relevância do material, dizendo que a maioria das monocamadas são semicondutores com gap direto na faixa de energia da luz visível, possuem alta mobilidade de portadores em temperatura ambiente, estabilidade térmica e grande separação intrínseca das bandas de energia devido ao spin, fazendo com que esses materiais sejam candidatos promissores na aplicação em optoeletrônica e spintrônica. Finalizam lembrando que a possibilidade de aplicação em diversos dispositivos também já foi demonstrada.

Um segundo trabalho, publicado por J. A. Reyes-Retana e F. Cervantes-Sodi [36], em Abril de 2016, estudou o efeito do acoplamento spin-órbita em monocamadas de materiais TMD, em especial o MoSe_2 . O trabalho mostrou que para o disseleneto de molibdênio a estrutura eletrônica de bandas é pouco alterada pela interação. Outro estudo, publicado por Deniz Çakir e colaboradores [37] em Setembro de 2014, reportou as mudanças de propriedades eletrônicas de monocamadas de MoSe_2 interagindo com uma superfície de ouro e uma superfície de escândio. O trabalho reportou ainda a utilização de monocamadas automontadas (*self-assembled monolayers* - SAM), por meio de moléculas polares incluídas entre a camada de MoSe_2 e os eletrodos metálicos, citando a praticidade dessa construção, devido à existência de grande variedade de moléculas que podem ser utilizadas, com propriedades físicas e químicas distintas, bem como a possibilidade de crescimento em larga escala, com poucas imperfeições estruturais [37].

Foram feitos, ainda, diversos estudos relacionados à presença de defeitos e vacâncias na monocamada, sejam eles intrínsecos ou produzidos de forma artificial. Nesse contexto está o trabalho publicado por Han Zhang e colaboradores [38], em fevereiro de 2015, que fez um estudo teórico da influência de vacâncias nas propriedades eletrônicas da monocamada de MoSe_2 . Associado às vacâncias foram aplicadas tensões na monocamada, resultando em alterações nas propriedades magnéticas das mesmas. Em outubro de 2017, um trabalho publicado por Alina Shafqat e colaboradores [39], mostrou que a presença de defeitos na monocamada de MoSe_2 é responsável por reduzir o gap de energia do material. Os pesquisadores mostraram ainda a capacidade de induzir polarização de spin quando existem vacâncias separadas por longas distâncias.

Já em setembro de 2018, Zhen Lin e colaboradores [41] mostraram que a distância entre as vacâncias na monocamada tem influência nas propriedades magnéticas do material, de forma que vacâncias próximas umas das outras resultam na ausência de magne-

tismo. O trabalho cita ainda a alta energia de formação dos defeitos, mas ressalta que sua ocorrência em sistemas reais é possível. Um ano depois, em setembro de 2019, Antal A. Koós e colaboradores [42] publicaram um artigo reportando o trabalho experimental feito pelo grupo a respeito de defeitos naturais na monocamada de MoSe₂ crescida através do método de deposição química em fase vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD), utilizando um substrato de grafite. O trabalho reporta a existência de vacâncias de molibdênio ao longo da camada.

Em Junho de 2020, Zhen Lin e colaboradores [43] fizeram um estudo teórico da combinação de defeitos e dopagem com ferro. O trabalho mostrou que essa combinação resulta em sistemas nos quais a configuração ferromagnética é energeticamente mais favorável que as configurações antiferromagnéticas. Além disso, as simulações mostraram que esses sistemas ferromagnéticos são estáveis a temperatura ambiente. Um pouco antes, em fevereiro de 2017, Xu Zhao e colaboradores [44] reportaram o estudo teórico de dopagem da monocamada com ferro. O trabalho mostrou a possibilidade de induzir magnetização devido à presença de ferro e de outros elementos do grupo V. Em junho de 2018, Yafei Zhao e colaboradores [45] publicaram um estudo de dopagem da monocamada de MoSe₂ com elementos não metálicos. O estudo mostrou que a dopagem com apenas alguns elementos não metálicos, como por exemplo oxigênio e enxofre são energeticamente favoráveis na condição rica em molibdênio. Além disso, o trabalho cita a relação entre o número de elétrons de valência e a capacidade de induzir magnetização no material.

Em maio de 2019, M. T. Dau e colaboradores [40] publicaram um trabalho experimental onde reportam a obtenção da monocamada de MoSe₂ dopada com manganês utilizando o método de epitaxia por feixe molecular (*Molecular-Beam Epitaxy* - MBE). O trabalho reporta estruturas com concentração de manganês que variam entre 1-10%, mostrando que para concentrações inferiores a 5% a qualidade das monocamadas permanece preservada. Já em Junho do mesmo ano, Vasu Kuraganti e colaboradores [46] apresentaram um outro trabalho experimental de dopagem com manganês em monocamadas de MoSe₂. Dessa vez, os pesquisadores concluíram que a dopagem com manganês promove o surgimento de defeitos na estrutura do material, possibilitando o uso da monocamada como catalisador na reação de evolução de hidrogênio.

Em um trabalho mais recente, publicado em novembro de 2020, Sunzhi Yang e colaboradores [47] apresentaram um estudo teórico das propriedades eletrônicas e magnéticas da monocamada dopada com cobre, destacando a possibilidade de sua aplicação em dispositivos de detecção de gases como CO, C₂H₂ e C₂H₄. O estudo mostra que a dopagem

faz com que o sistema se comporte como um semicondutor do tipo n e que a adsorção das diferentes moléculas de gás resulta em diferentes mudanças nas propriedades de condutividade elétrica da monocamada. O trabalho é concluído apresentando o grande potencial de aplicação dessa estrutura em dispositivos elétricos de detecção, mostrando que os cálculos reportados no trabalho são promissores e estimulam o desenvolvimento de novas pesquisas para fabricação de dispositivos aplicáveis em sensores de gás.

Em maio de 2011, Yandong Ma e colaboradores [48] publicaram um trabalho sobre a adsorção de elementos não metálicos em monocamadas de MoSe_2 , MoTe_2 e WSe_2 . Além de apresentar um estudo detalhado das mudanças nas propriedades eletrônicas de cada sistema, o trabalho mostrou que a adsorção de elementos como H, B, C, N e O induz o surgimento de magnetização nas monocamadas. Um segundo trabalho, um pouco mais recente, foi publicado por Ping Liu e colaboradores [49], em dezembro de 2016. O artigo apresenta um estudo detalhado das propriedades eletrônicas e magnéticas da adsorção de átomos de vanádio na monocamada de MoSe_2 . Os pesquisadores relatam também o surgimento de novos estados eletrônicos na região de gap e a indução de magnetismo devido à presença do átomo de vanádio.

Relacionado à bicamadas de MoSe_2 , podemos considerar o trabalho de Yi Zhang e colaboradores [50], publicado em fevereiro de 2014. O estudo experimental mostra, entre outras coisas, a estrutura eletrônica de bandas da bicamada de MoSe_2 , que diferente da monocamada ainda possui gap indireto. Outro fator descrito pelos pesquisadores é a presença de duas bandas de energia acima do valor de -2 eV para a bicamada, enquanto para a monocamada é detectada apenas uma. Por fim, o trabalho reporta o uso do método MBE para crescimento experimental das camadas.

Outro estudo experimental, publicado em junho de 2015 por Hongjun Liu e colaboradores [51] apresenta detalhes de defeitos pontuais e em linha na bicamada de MoSe_2 utilizando as técnicas de espectroscopia e microscopia de corrente de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscopy* - STM). As bicamadas utilizadas no estudo foram também fabricadas utilizando o método MBE. Os pesquisadores reportam o surgimento de estados na região de gap de energia da estrutura eletrônica, pela verificação de diferentes intensidades das figuras de STM. Além disso, os pesquisadores concluem o estudo ressaltando a importância de tais propriedades para novas pesquisas voltadas para propriedades ópticas e de transporte de filmes de materiais TMD.

Em maio de 2020, Shishir K. Pandey e colaboradores [10] publicaram um artigo apresentando um estudo de simulação computacional a respeito da dependência das pro-

priedades eletrônicas com o número de camadas. O estudo apresentou, além de diferentes quantidades de camadas, quatro maneira de se fazer o empilhamento das mesmas. O foco de trabalho foi a fase 2H mas os pesquisadores concluem dizendo que as propriedades discutidas, bem como suas mudanças se preservam, mesmo com a mudança no empilhamento. Shunda Chen e colaboradores [52], publicaram em setembro de 2020, resultados da intercalação de diferentes concentrações de manganês na bicamada de MoSe_2 , apresentando informações relacionadas à propriedades eletrônicas e magnéticas da estrutura. O trabalho ressalta ainda a possibilidade de alteração na propagação de fônons, sem que ocorra mudança na estrutura de rede da bicamada.

A pesquisa também apresenta resultados relacionados à aplicação de pressão sobre a bicamada, como forma de controlar o momento magnético total da estrutura. Por fim, os pesquisadores levantam a possibilidade de surgimento de novas maneiras de explorar a região entre as camadas do material, dizendo que os resultados obtidos fornecem soluções de como a limitação na concentração de manganês no interior das camadas pode ser contornada através da aplicação de pressão. Ressaltam ainda a necessidade de novos estudos de resistividade em função da pressão e do campo magnético, a fim de elucidar a natureza da polarização de spin dos portadores de carga que surge no material [52].

2.3 Organização da Dissertação

Diante do exposto nas seções anteriores, essa dissertação irá discutir os seguintes aspectos:

- Capítulo III: Revisão dos conceitos físicos envolvidos, como a equação de Schrödinger para muitos corpos e algumas aproximações pertinentes.
- Capítulo IV: Serão abordados os conceitos fundamentais da Teoria do Funcional Densidade, iniciando pela demonstração dos teoremas de Hohenberg-Kohn, obtenção das equações de Kohn-Sham e por fim serão apresentados alguns aspectos do método autoconsistente de resolução das equações, bem como uso de pseudopotenciais.
- Capítulo V: Resultados obtidos para as simulações computacionais envolvendo o disseleneto de molibdênio e o átomo de vanádio. Começando pelos resultados dos elementos selênio, molibdênio e vanádio na fase bulk e finalizando com bulk, monocamada e bicamada de MoSe_2 . Serão apresentados ainda, os resultados de dopagem e adsorção de vanádio na monocamada, além de dopagem e intercalação de vanádio na bicamada de MoSe_2 , listando as principais alterações nas propriedades estruturais, eletrônicas e

magnéticas de cada uma das estruturas.

- Capítulo VI: Breve listagem das conclusões obtidas a partir dos resultados discutidos.
- Apêndice A: Dedução das equações de Hartree-Fock.

Capítulo III

Equação de Schrödinger para muitos corpos

Neste capítulo serão discutidos os fundamentos necessários para a descrição de um sistema de muitos corpos, por meio da utilização do formalismo da mecânica quântica e da equação de Schrödinger com certas aproximações pertinentes. Serão apresentadas as soluções que descrevem os elétrons e núcleos que compõem um sólido, bem como a maneira pela qual eles interagem. A sequência utilizada nesse capítulo, bem como os métodos de obtenção das expressões foram feitos utilizando o livro ”*Materials Modelling using Density Functional Theory*” escrito por Feliciano Giustino [53].

3.1 Interação Coulombiana:

A matéria em geral é formada pela interação de elétrons e núcleos, ou seja, por meio da interação coulombiana. Um certo material se mantém coeso devido ao equilíbrio entre as forças repulsivas, devido às interações elétron-elétron e núcleo-núcleo, e as forças atrativas, das interações elétron-núcleo. A expressão analítica para as energias de cada uma das interações será:

$$E_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{ee}}, \quad (3.1)$$

$$E_{nn} = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{nn}}, \quad (3.2)$$

$$E_{en} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 d_{en}}, \quad (3.3)$$

sendo que Z é o número de prótons do núcleo, d_{ee} é a distância entre dois elétrons, d_{nn} é a distância entre dois núcleos e d_{en} é a distância entre um elétron e um núcleo.

3.2 Equação de Schrödinger para muitos corpos:

Do ponto de vista da mecânica quântica, qualquer partícula tem a ela associada uma função de onda $\psi(\mathbf{r})$, sendo $\mathbf{r} = x\hat{\mathbf{i}} + y\hat{\mathbf{j}} + z\hat{\mathbf{k}}$, tal que o módulo quadrado de $\psi(\mathbf{r})$ representa a probabilidade de localizar a partícula no ponto \mathbf{r} . Se considerarmos o caso em que um potencial externo estacionário é aplicado, podemos tratar a função de onda $\psi(\mathbf{r})$ utilizando a equação de Schrödinger independente do tempo, cuja forma geral é:

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (3.4)$$

sendo E o autovalor de energia associado ao estado $\psi(\mathbf{r})$. Na presença de um potencial $V(\mathbf{r})$, a equação anterior pode ser reescrita como:

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (3.5)$$

onde m a massa da partícula a ser tratada. Já o operador \mathbf{p} recebe o nome de operador momento, e sua expressão analítica em coordenadas cartesianas é dada por:

$$\mathbf{p} = -i\hbar \left[\hat{\mathbf{i}} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{\mathbf{j}} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial z} \right]. \quad (3.6)$$

Agora, suponha que no caso de um elétron, ou seja, $m = m_e$, ψ_0 seja um estado de menor energia possível E_0 . Nesse caso a distribuição eletrônica no espaço será dada por $|\psi_0(\mathbf{r})|^2$. Além disso, teremos:

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}) \right] \psi_0(\mathbf{r}) = E_0\psi_0(\mathbf{r}), \quad (3.7)$$

e por consequência:

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}) \right] \psi_0(\mathbf{r}) = E_0\psi_0(\mathbf{r}). \quad (3.8)$$

Entretanto, para tratar de um material, precisamos de uma expressão matemática

que leve em conta todas as interações discutidas na seção anterior, e certamente é necessário fazer ajustes nas expressões que acabamos de deduzir. Para começar, devemos considerar que a função de onda de muitas partículas Ψ dependerá de todos os elétrons e núcleos envolvidos, bem como de suas posições. Dessa forma para um sistema com N elétrons e M núcleos a função de onda Ψ será:

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (3.9)$$

Nesse caso, o módulo quadrado de Ψ representa a probabilidade de que o elétron 1 esteja em \mathbf{r}_1 , o elétron 2 esteja em \mathbf{r}_2 , o núcleo 1 esteja em \mathbf{R}_1 , e assim sucessivamente. Já a probabilidade de encontrar o elétron 1 na posição $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$, independente da posição dos demais elétrons será dada por:

$$P(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_M. \quad (3.10)$$

Dessa ultima expressão podemos concluir que a probabilidade de que qualquer elétron seja encontrado na posição \mathbf{r} , ou seja, a densidade eletrônica em \mathbf{r} será dada por:

$$n(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}) + P(\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}) + \dots + P(\mathbf{r}_N = \mathbf{r}). \quad (3.11)$$

Mas uma vez que na mecânica quântica os elétrons são partículas indistinguíveis podemos reescrever $n(\mathbf{r})$ como sendo:

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_M. \quad (3.12)$$

Considerando que Ψ é uma função de onda normalizada, teremos:

$$\int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_M = 1, \quad (3.13)$$

e portanto:

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_M = N. \quad (3.14)$$

Mostrando que o número total de elétrons é dado pela integral em todo o espaço da densidade eletrônica, como era de se esperar. Outra expressão que precisa ser ajustada é a equação de Schrödinger. Para a função Ψ teremos:

$$H\Psi = E_{tot}\Psi, \quad (3.15)$$

sendo que E_{tot} é a energia total do sistema. O termo de energia cinética será dado por:

$$E_c = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2, \quad (3.16)$$

sendo que M_I é a massa do núcleo I e ∇_i^2 é dado por:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}. \quad (3.17)$$

Já o termo da energia potencial terá o acréscimo dos seguintes fatores:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.18)$$

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (3.19)$$

$$V_{en} = -\sum_i^N \sum_I^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (3.20)$$

Aqui vale notar que tanto em 3.18 quanto em 3.19 surge um fator $\frac{1}{2}$ que é devido aos elementos do somatório. Como i e j variam de 1 a N e I e J de 1 a M o fator $\frac{1}{2}$ existe para evitar que o par ij e ji , bem como IJ e JI sejam computados duas vezes no somatório. Por fim, substituindo todos os termos na equação de Schrödinger obtemos:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right]$$

$$-\left[\sum_i^N \sum_I^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi. \quad (3.21)$$

A expressão 3.21 é portanto a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de muitos corpos. Vale ressaltar que até mesmo para um sistema com poucos elétrons e núcleos, resolver essa equação de forma direta é praticamente impossível, sendo necessário o uso de aproximações e métodos computacionais. Outro ponto importante é que essa expressão por si só já é uma aproximação, já que, por exemplo, a interação com ondas eletromagnéticas externas foi desconsiderada.

Podemos notar ainda que as únicas quantidades relevantes para resolver qualquer problema envolvendo núcleos e elétrons são \hbar , e , ϵ_0 , m_e e M_I , sendo que essa última se relaciona com a massa do próton m_p . Portanto, uma vez que não é necessário fazer medidas experimentais para determinar essas grandezas toda vez que um novo material é estudado, podemos afirmar que o estudo de materiais a partir da equação (3.21) caracteriza um estudo de primeiros princípios.

Uma maneira de simplificar a equação de Schrödinger para muitos corpos é fazer uma mudança de unidades, baseada no sistema do átomo de hidrogênio, que representa o sistema elétron-núcleo mais simples possível. Se lembrarmos que a órbita média de um elétron no estado fundamental do átomo de hidrogênio é $a_0 = 0.529\text{Å}$, podemos obter o módulo da energia associada à interação do elétron com o núcleo do átomo de hidrogênio como sendo:

$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \equiv E_{Ha}, \quad (3.22)$$

E_{Ha} recebe o nome de energia de Hartree. O mesmo valor é obtido se tratarmos um par de elétrons ou um par de prótons, mostrando que a ordem de energia da equação 3.21 deve também ser da ordem de E_{Ha} . Por outro lado, lembrando que segundo o modelo de Bohr, a órbita do elétron é quantizada podemos escrever:

$$m_e v a_0 = \hbar, \quad (3.23)$$

sendo que v é a velocidade com que o elétron se desloca. Além disso, para que a órbita do elétron seja preservada deve haver o equilíbrio entre a força centrípeta e a atração nuclear, ou seja:

$$m_e \frac{v^2}{a_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2}, \quad (3.24)$$

juntando as equações 3.23 e 3.24 obtemos:

$$\begin{aligned} m_e \frac{\hbar^2}{a_0^2 m_e^2} \frac{1}{a_0} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} \\ \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

ou ainda:

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = \frac{1}{2} E_{Ha}. \quad (3.26)$$

Mostrando que a energia cinética do elétron é também da ordem de Ha . Dessa forma podemos reescrever a equação 3.21 em termos da ordem de Ha , obtendo:

$$\begin{aligned} * - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 &= - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} a_0^2 \nabla_i^2 = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N E_{Ha} a_0^2 \nabla_i^2; \\ * - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 &= - \sum_{I=1}^M \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} m_e a_0^2 \nabla_I^2 = - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \frac{E_{Ha} a_0^2}{(M_I/m_e)} \nabla_I^2; \\ * \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} a_0 \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} E_{Ha} a_0 \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}; \\ * \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} &= \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} E_{Ha} a_0 \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}; \\ * - \sum_i^N \sum_I^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} &= - \sum_i^N \sum_I^M E_{Ha} a_0 \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}; \end{aligned}$$

De forma que obtemos:

$$\begin{aligned} \left[- \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N a_0^2 \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \frac{a_0^2}{(M_I/m_e)} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{a_0}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J a_0}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right. \\ \left. - \sum_{i,I} \frac{Z_I a_0}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = \frac{E_{tot}}{E_{Ha}} \Psi. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Então a partir de agora podemos definir a_0 , m_e e E_{Ha} como unidades de medida, a fim de simplificar a notação da equação 3.21. Os valores das novas unidades são:

$$1 \text{ Ha} = 27.21 \text{ eV} = 4.35 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$1 \text{ bohr} = 0.529 \text{ \AA} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ u.a de massa} = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

Juntas essas três unidades recebem o nome de unidades atômicas de Hartree. A única grandeza que resta para descrever totalmente o sistema é a carga do elétron, que passa a ser definida como a unidade ($e = 1$). Portanto nas unidades atômicas de Hartree a equação 3.27 fica:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \frac{\nabla_I^2}{M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi, \quad (3.28)$$

mostrando que de forma geral, os únicos parâmetros que precisam ser fornecidos são os números atômicos e as massas dos núcleos presentes no material.

3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer:

Uma vez obtida a expressão mais geral para as interações que podem ocorrer no interior de um material, podemos fazer algumas aproximações, para tentar entender o comportamento das soluções da equação 3.28. A primeira aproximação que podemos considerar, do ponto de vista de um sólido, é que a mobilidade dos núcleos é pequena, de tal forma que podemos considerar os núcleos são estáticos. Tal fato garante que o termo de interação núcleo-núcleo se torne uma constante, que pode ser determinada pelas posições nucleares. Com isso, podemos redefinir os autovalores de energia como sendo:

$$E = E_{tot} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (3.29)$$

A equação 3.28 fica:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi. \quad (3.30)$$

Outro ponto importante dessa aproximação é que as posições \mathbf{R}_I deixam de ser variáveis e passam a ser tratados como parâmetros externos do problema. Tal condição reduz o número de variáveis da função de onda Ψ , que passa a ter a seguinte dependência: $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$. Podemos também reescrever o termo de interação elétron-núcleo, de forma que a redução no número de variáveis se torne mais visível.

$$-\sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} = \sum_i \left[-\sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \equiv \sum_i V_n(\mathbf{r}_i), \quad (3.31)$$

reduzindo ainda mais a equação 3.30:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi. \quad (3.32)$$

A partir dessa ultima expressão podemos definir o hamiltoniano de muitos elétrons como sendo:

$$\hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.33)$$

sendo possível escrever 3.32 de forma ainda mais compacta:

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi = E\Psi. \quad (3.34)$$

Existe ainda a possibilidade de definirmos o hamiltoniano de um único elétron como sendo:

$$\hat{\mathbf{H}}_0(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}), \quad (3.35)$$

e com essa expressão reescrevemos o hamiltoniano de muitos elétrons:

$$\hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \hat{\mathbf{H}}_0(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.36)$$

3.4 Aproximação de elétron independente:

A aproximação de elétron independente consiste em tratar os elétrons presentes no material como entes que não interagem entre si, de forma que cada elétron percebe apenas a presença dos núcleos. Nessa aproximação a equação de Schrödinger para muitos corpos se torna:

$$\sum_1 \hat{\mathbf{H}}_0(\mathbf{r}_i)\Psi = E\Psi. \quad (3.37)$$

Podemos definir as funções de onda de cada um dos elétrons como sendo $\phi_i(\mathbf{r}_i)$, de forma que a probabilidade total $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$ será o produto de cada uma das probabilidades individuais $|\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2$. A relação mais simples entre Ψ e as funções ϕ_i é a seguinte:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N). \quad (3.38)$$

Além disso, se considerarmos que as funções ϕ_i são autoestados do operador $\hat{\mathbf{H}}_0$, de tal forma que se $\hat{\mathbf{H}}_0(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r})$ e por hipótese considerar que $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots < \varepsilon_N$, podemos reescrever 3.37 como:

$$\left[\sum_i \hat{\mathbf{H}}_0(\mathbf{r}_i) \right] \phi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) = E\phi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N), \quad (3.39)$$

expandindo o somatório, teremos:

$$\begin{aligned} & \left[\hat{\mathbf{H}}_0(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_1) \right] \phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) + \phi_1(\mathbf{r}_1) \left[\hat{\mathbf{H}}_0(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_2) \right] \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) + \\ & + \cdots = E\phi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N). \end{aligned} \quad (3.40)$$

Dessa última expressão podemos concluir que:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_N, \quad (3.41)$$

mostrando que a energia do estado fundamental do sistema de muitos elétrons na aproximação de elétrons independentes é nada mais que a energia dos menores níveis de um sistema de um único elétron. Cada elétron ocupa um único nível e o elétron seguinte

ocupa o próximo nível desocupado de menor energia possível.

3.5 Princípio de Exclusão:

O princípio de exclusão de Pauli garante que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico. Matematicamente, essa condição se materializa na função de onda Ψ , garantindo que a troca de duas variáveis troca também o sinal da função.

Como exemplo vamos supor um sistema composto por dois elétrons, cada um com sua função de onda $\phi_1(\mathbf{r}_1)$ e $\phi_2(\mathbf{r}_2) \neq \phi_1(\mathbf{r}_1)$. Se tomarmos $\Psi = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$ o princípio de exclusão não é satisfeito, já que a troca $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$ não resulta em uma mudança de sinal em Ψ . Mas uma outra maneira de escrever Ψ afim de garantir a troca de sinal é:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)], \quad (3.42)$$

de forma que $\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Outra forma de escrever essa expressão é por meio do determinante de Slater:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix}$$

que pode ser generalizado para um sistema com mais elétrons. Se fizermos o cálculo da densidade eletrônica para o sistema de dois elétrons, teremos:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= 2 \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2)|^2 \\ &= 2 \int \frac{1}{2} |[\phi_1(\mathbf{r})\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r})]^* \times [\phi_1(\mathbf{r})\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r})]|^2 d\mathbf{r}_2 \\ &= \phi_1^*(\mathbf{r})\phi_1(\mathbf{r}) \int \phi_2^*(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 - \phi_1^*(\mathbf{r})\phi_2(\mathbf{r}) \int \phi_2^*(\mathbf{r}_2)\phi_1(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\ &\quad - \phi_2^*(\mathbf{r})\phi_1(\mathbf{r}) \int \phi_1^*(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 + \phi_2^*(\mathbf{r})\phi_2(\mathbf{r}) \int \phi_1^*(\mathbf{r}_2)\phi_1(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\ &= \phi_1^*(\mathbf{r})\phi_1(\mathbf{r}) + \phi_2^*(\mathbf{r})\phi_2(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$n(\mathbf{r}) = |\phi_1(\mathbf{r})|^2 + |\phi_2(\mathbf{r})|^2, \quad (3.43)$$

e de forma geral, em um sistema com N elétrons independentes:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.44)$$

mostrando que a densidade eletrônica total depende apenas das densidades eletrônicas individuais.

3.6 Aproximação de Campo Médio:

Uma terceira maneira de simplificar a equação de Schrödinger para muitos corpos, sem que a aproximação seja muito drástica, é tentar descrever os elétrons como partículas independentes, mas incluir um termo que é exatamente devido a esses elétrons. Da teoria clássica sabemos que uma distribuição de cargas qualquer $n(\mathbf{r})$ gera um potencial $\varphi(\mathbf{r})$ que obedece à equação de Poisson:

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = 4\pi n(\mathbf{r}). \quad (3.45)$$

Além disso, qualquer elétron na presença desse potencial terá, em unidades de Hartree, a energia potencial $V_H(\mathbf{r}) = -\varphi(\mathbf{r})$, também chamado de potencial de Hartree, cuja equação de Poisson é dada por:

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}), \quad (3.46)$$

que tem como solução geral:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.47)$$

Por fim, como todos os elétrons do material interagem com esse potencial de Hartree podemos acrescentar 3.47 na equação de Schrödinger para um único elétron, obtendo:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.48)$$

Aqui vale notar que o novo termo $V_H(\mathbf{r})$ é o potencial médio produzido por todos os elétrons de um material que interage com cada um desses elétrons (que até aqui são independentes). Por esse motivo a equação 3.48 é também chamada de aproximação de campo médio.

Outro fator importante a ser notado é que tanto 3.48 quanto o próprio potencial

$V_H(\mathbf{r})$ dependem de ϕ_i . Isso mostra que resolver 3.48 implica em resolver de forma simultânea 3.47. Por esse motivo, as equações 3.47 e 3.48 juntamente com $n(\mathbf{r})$ formam um método autoconsistente para resolver o problema de muitos elétrons em um sólido.

Capítulo IV

Teoria do Funcional Densidade

Uma vez tendo em mãos o formalismo quântico necessário para descrever os elétrons e núcleos de um cristal, podemos propor um método de resolver a equação de Schrödinger para muitos corpos. A Teoria do Funcional Densidade (*Density Functional Theory* – DFT) é uma das ferramentas que podem ser utilizadas para tais sistemas. Nesse capítulo, começamos com a descrição da energia total de um sistema de muitos corpos por meio de sua densidade eletrônica. Em seguida, faremos a demonstração do teorema de Hohenberg-Kohn, peça fundamental da teoria DFT. Por fim, obteremos as equações de Kohn-Sham e apresentaremos o esquema do método autoconsistente, utilizado na resolução das equações. A sequência utilizada nesse capítulo teve como base o livro ”*Materials Modelling using Density Functional Theory*” escrito por Feliciano Giustino [53].

4.1 Energia total do estado fundamental:

A energia total de um sistema de muitos corpos é, de forma genérica, dada por:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N), \quad (4.1)$$

cujo hamiltoniano é:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4.2)$$

Podemos notar que o valor de energia não depende diretamente do material que está sendo tratado, mas sim da função de onda Ψ , de forma que qualquer alteração em Ψ provoca também uma alteração no valor de energia E . Dizemos então que E é um

funcional da autofunção de muitos corpos Ψ :

$$E = \mathcal{F}[\Psi]. \quad (4.3)$$

O ponto principal da Teoria do Funcional Densidade consiste em notar que se o sistema de muitos corpos está em seu estado fundamental, então a energia desse sistema é na verdade um funcional da densidade eletrônica, de forma que:

$$E = \mathcal{F}[\Psi] \Rightarrow E = \mathcal{F}[n]$$

Tal observação produz uma simplificação expressiva no número de variáveis que precisam ser tratadas, já que as $3N$ variáveis de cada um dos corpos envolvidos dá lugar a apenas 3 variáveis. Esse formalismo foi proposto por P. Hohenberg e W. Kohn no ano de 1964, no artigo *Inhomogeneous Electron Gas* [54]. A principal consequência desse artigo é que obter a energia total de um sistema no estado fundamental depende apenas da densidade eletrônica e de nenhum outro parâmetro. Dessa forma existem duas condições:

$$E \equiv \text{energia do estado fundamental} \rightarrow E = \mathcal{F}[n]$$

$$E \equiv \text{energia de um estado excitado} \rightarrow E = \mathcal{F}[\Psi(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N)]$$

4.1.1 Teorema de Hohenberg-Kohn:

A demonstração do teorema de Hohenberg-Kohn, que relaciona a energia total E do estado fundamental com a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ se baseia em três condições principais:

1) No estado fundamental, a densidade eletrônica determina de forma única o potencial externo dos núcleos V_n , ou seja: $n \rightarrow V_n$ (que pode ser visto em 4.2);

2) Em qualquer estado quântico, o potencial externo $V_n(\mathbf{r})$ determina de forma única a função de onda de muitos elétrons, ou seja $V_n \rightarrow \Psi$ (que pode ser visto na equação de Schrödinger de muitos corpos);

3) Em qualquer estado quântico, o autovalor de energia E é um funcional da autofunção de muitos corpos, ou seja: $\Psi \rightarrow E$ (que pode ser visto em 4.1).

Dessa forma, a combinação dessas três considerações nos mostra que no estado fundamental $n \rightarrow V_n \rightarrow \Psi \rightarrow E$, indicando que $E = \mathcal{F}[n]$. As duas últimas condições não necessitam de demonstração, já que são resultado direto de alterações em suas respectivas

equações. Porém para a primeira proposição é necessário aprofundar um pouco mais o entendimento do mecanismo de relacionamento das duas grandezas. Começamos definindo os seguintes operadores:

$$\hat{\mathbf{T}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad ; \quad \hat{\mathbf{W}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (4.4)$$

que são os operadores relacionados à energia cinética e à interação coulombiana dos elétrons. Com essas duas expressões podemos reescrever 4.1 como:

$$E = \langle \Psi | \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{W}} | \Psi \rangle. \quad (4.5)$$

Se pensarmos em apenas dois elétrons, o primeiro termo da equação anterior fica:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{R}_1 \cdots d\mathbf{R}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_1, \cdots, \mathbf{R}_N) (V_n(\mathbf{r}_1) + V_n(\mathbf{r}_2)) \times \\ &\quad \times \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_1, \cdots, \mathbf{R}_N) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{R}_1 \cdots d\mathbf{R}_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_1, \cdots, \mathbf{R}_N)|^2 V_n(\mathbf{r}_1) + \\ &\quad + \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{R}_1 \cdots d\mathbf{R}_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_1, \cdots, \mathbf{R}_N)|^2 V_n(\mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (4.6)$$

Por outro lado, sabemos que para os mesmos dois elétrons:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{R}_1 \cdots d\mathbf{R}_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_1, \cdots, \mathbf{R}_N)|^2, \quad (4.7)$$

então:

$$n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) = 2 \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{R}_1 \cdots d\mathbf{R}_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_1, \cdots, \mathbf{R}_N)|^2 V_n(\mathbf{r}). \quad (4.8)$$

Integrando em $d\mathbf{r}$, teremos:

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) = 2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{R}_1 \cdots d\mathbf{R}_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_1, \cdots, \mathbf{R}_N)|^2 V_n(\mathbf{r}). \quad (4.9)$$

Se compararmos as equações 4.6 e 4.9 podemos concluir que trocando $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}$ e $\mathbf{r}_2 \leftrightarrow \mathbf{r}$ nos dois termos de 4.6 obtemos expressões idênticas. Portanto podemos concluir

que:

$$\langle \Psi | \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}), \quad (4.10)$$

de forma que 4.5 fica:

$$E = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{W}} | \Psi \rangle. \quad (4.11)$$

Agora vamos considerar dois sistemas distintos, caracterizados pelas seguintes grandezas:

$$1) \Psi, V_n, E, n$$

$$V'_n \neq V_n$$

$$2) \Psi', V'_n, E', n$$

Ou seja, vamos supor que dois potenciais externos que geram uma mesma densidade de carga n possuem diferentes valores de energia e autofunções para seus respectivos estados fundamentais. Podemos notar que, se:

$$\langle \Psi' | \hat{\mathbf{H}}' | \Psi' \rangle = E' \Rightarrow \langle \Psi | \hat{\mathbf{H}} | \Psi \rangle > E'. \quad (4.12)$$

Usando a equação 4.11, teremos:

$$\langle \Psi | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{W}} | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V'_n(\mathbf{r}) > E'. \quad (4.13)$$

Combinando essa última equação com a equação 4.11 para reescrever o primeiro termo, obteremos:

$$\begin{aligned} E - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V'_n(\mathbf{r}) &> E' \\ E - E' &> \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [V_n(\mathbf{r}) - V_n(\mathbf{r}')]. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Tomando agora a condição inversa, sabemos que, se:

$$\langle \Psi | \hat{\mathbf{H}} | \Psi \rangle = E' \Rightarrow \langle \Psi' | \hat{\mathbf{H}}' | \Psi' \rangle > E. \quad (4.15)$$

Novamente expandindo o termo $\langle \Psi' | \hat{\mathbf{H}}' | \Psi' \rangle$, teremos:

$$\langle \Psi' | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{W}} | \Psi' \rangle + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) > E, \quad (4.16)$$

combinando essa expressão com (4.11), obtemos:

$$\begin{aligned} E' - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n'(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) &> E \\ E' - E &> \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [V_n'(\mathbf{r}) - V_n(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Por fim, a soma de 4.14 e 4.17 resulta em:

$$\begin{aligned} E - E' + E' - E &> \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [V_n(\mathbf{r}) - V_n'(\mathbf{r}) + V_n'(\mathbf{r}) - V_n(\mathbf{r})] \\ 0 &> 0. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Esse último resultado é claramente um absurdo, mostrando que alguma das suposições feitas para os dois sistemas possui algum erro. De fato, supor que V_n e V_n' levam a uma mesma densidade eletrônica n está incorreto. A conclusão é que, no estado fundamental, a densidade eletrônica n define de forma única o potencial externo V_n , demonstrando a primeira das três suposições que foram feitas anteriormente.

4.2 Equações de Kohn-Sham:

Até o momento não sabemos como construir uma expressão matemática que relaciona a energia de um sistema em seu estado fundamental com sua densidade eletrônica. Ainda não foi obtido uma expressão exata para essa relação, entretanto diversas aproximações podem ser consideradas, como por exemplo iniciar pela expressão 4.11, já que:

$$E = \mathcal{F}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{W}} | \Psi \rangle. \quad (4.19)$$

O objetivo agora passa a ser reescrever o segundo termo da equação em função da densidade eletrônica. Para isso, em 1965, Kohn e Sham propuseram reescrever esse termo utilizando a aproximação de elétrons independentes (assim como foi feito no capítulo anterior), somado a um termo responsável por corrigir a diferença entre a aproximação e o valor real. A expressão da energia fica:

$$\begin{aligned}
E = \mathcal{F}[n] = & \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) - \sum_i \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r}) \\
& + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[n].
\end{aligned} \tag{4.20}$$

Esse termo adicional recebe o nome de energia de troca e correlação (*Exchange and Correlation* - XC), que uma vez conhecido permite obter a energia do estado fundamental de um sistema. Além disso, a densidade eletrônica n_0 do estado fundamental deve ser tal que:

$$\left. \frac{\delta \mathcal{F}[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0. \tag{4.21}$$

Essa condição recebe o nome de princípio variacional de Hohenberg-Kohn, que é análogo ao princípio variacional utilizado para obter as equações de Hartree-Fock (ver Apêndice A). O primeiro passo é reescrever a densidade $n(\mathbf{r})$ em termos das funções de onda eletrônicas, que por conveniência vamos escrever como ψ_i , sendo que $i = 1, 2, \dots, N$. Nesse caso a densidade eletrônica fica:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \tag{4.22}$$

Uma vez que $n(\mathbf{r})$ também está escrita em termos das funções de onda ψ_i , podemos calcular a derivada funcional de \mathcal{F} em relação a ψ_i^* , obtendo:

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \psi_i^*} = \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta \psi_i^*}, \tag{4.23}$$

sendo que nesse último passo foi utilizada a regra da cadeia. A partir da equação 4.22, teremos:

$$\frac{\delta n}{\delta \psi_i^*} = \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \left[\sum_i \psi_i^* \psi_i \right] = \psi_i. \tag{4.24}$$

Logo:

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \psi_i^*} = \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n} \psi_i \quad \Rightarrow \quad \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \psi_i^*} = 0. \tag{4.25}$$

Suponha ainda que as autofunções ψ_i são ortonormais, ou seja, $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$, que garante que $n(\mathbf{r})$ seja normalizada a N elétrons. Introduzindo o formalismo dos multiplicadores de Lagrange, podemos definir:

$$L = \mathcal{F} = \sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}], \quad (4.26)$$

sendo λ_{ij} os multiplicadores de Lagrange. Buscando o extremo dessa nova função obtemos:

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_i^*} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \psi_i^*} = \sum_j \lambda_{ij} \psi_j. \quad (4.27)$$

Usando a equação 4.20, apenas fazendo a troca $\phi_i \rightarrow \psi_i$, e lembrando da definição de derivada funcional, podemos começar calculando a derivada do termo de energia cinética:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}) \frac{\delta K}{\delta \psi_i^*} &= \frac{d}{d\epsilon} [K(\psi_i^* + \epsilon h)]|_{\epsilon=0} \\ &= \frac{d}{d\epsilon} \left[- \sum_i \int d\mathbf{r} (\psi_i^*(\mathbf{r}) + \epsilon h(\mathbf{r})) \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\mathbf{r}) \right] \\ &= - \sum_i \int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (4.28)$$

portanto:

$$\frac{\delta K}{\delta \psi_i^*} = - \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\mathbf{r}). \quad (4.29)$$

Para os demais termos vamos utilizar a regra da cadeia, calculando a derivada funcional em relação a n e multiplicando por ψ_i :

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta n} \left[\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[n] \right] &= \\ = V_n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n}. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Juntando as equações 4.27, 4.29 e 4.30, obteremos:

$$\left[- \frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}). \quad (4.31)$$

Podemos notar que o terceiro termo da equação anterior é o potencial de Hartree, e definir o quarto termo como sendo o potencial de troca e correlação $V_{XC}(\mathbf{r})$. Assim como foi feito para obter as equações de Hartree-Fock, podemos diagonalizar a matriz λ_{ij} ,

definindo novas autofunções $\phi_i(\mathbf{r})$ tal que:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (4.32)$$

Esse ultimo conjunto de Equações recebe o nome de equações de Kohn-Sham, de onde podemos notar que a única diferença em relação à equação obtida na aproximação de campo médio é o potencial de troca e correlação:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta n} \quad (4.33)$$

4.3 Cálculo Autoconsistente:

Agora que conhecemos as equações de Kohn-Sham é necessário obter um método para resolvê-las. Para isso, vamos inicialmente listar todas as equações envolvidas:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{tot}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) &= \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \\ V_{tot}(\mathbf{r}) &= V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \\ V_n(\mathbf{r}) &= - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \\ \nabla^2 V_H(\mathbf{r}) &= -4\pi n(\mathbf{r}) \\ V_{XC}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n}(\mathbf{r}) \\ n(\mathbf{r}) &= \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \end{aligned} \quad (4.34)$$

A primeira equação em 4.34 é a equação de Schrödinger para um único elétron, que depende de V_{tot} . Por sua vez, V_{tot} depende da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. Por outro lado, $n(\mathbf{r})$ depende das autofunções $\phi_i(\mathbf{r})$ que só serão conhecidas após a resolução das equações de Schrödinger. Ou seja, as equações de Kohn-Sham resultam em um *loop* infinito, onde os parâmetros da equação principal dependem da própria solução da equação. Sendo assim, é necessário desenvolver um método autoconsistente capaz de obter tanto as autofunções quanto a densidade eletrônica, de forma tão “exata” quanto desejado para cada sistema. Tal processo pode ser descrito em alguns passos:

1^o) Obter o potencial nuclear externo $V_n(\mathbf{r})$ com base nas posições nucleares do sistema;

2^o) Escolher de forma cuidadosa a densidade eletrônica inicial do sistema, que em geral, é feita com base na superposição das densidades eletrônicas isoladas dos átomos envolvidos;

3^o) Calcular o potencial de Hartree e de troca e correlação com base na densidade eletrônica inicial;

4^o) Resolver as equações de Kohn-Sham utilizando algum método computacional;

5^o) Utilizar as soluções das equações de Kohn-Sham para calcular uma nova densidade eletrônica $n'(\mathbf{r})$;

6^o) Comparar as densidades eletrônicas inicial e final. Caso a diferença estiver dentro de uma margem de tolerância preestabelecida o processo se encerra. Caso contrário, a densidade eletrônica inicial deve ser recalculada, e o processo se reinicia no 1^o passo.

De forma esquemática, o método autoconsistente fica:

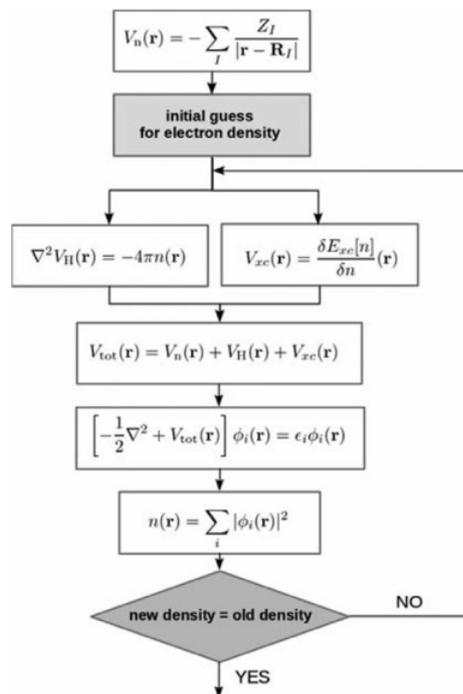


Figura 4.1: Esquema do método autoconsistente para resolver as equações de Kohn-Sham. Retirado de [53]

Ao fim do processo, uma densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ é obtida (dentro de uma certa margem de erro definida para cada objetivo de cálculo), calcula-se a energia do estado fundamental do sistema, e através dele pode-se determinar diversas outras propriedades, como por exemplo estrutura de equilíbrio, energia de coesão dos sólidos e potencial de ionização.

4.4 Pseudopotenciais:

Um dos principais entraves da simulação computacional de um material utilizando a teoria DFT é a capacidade de processamento. Quanto maiores são os núcleos envolvidos, maior será também o número de elétrons que devem ser tratados. Entretanto, antes mesmo da teoria DFT se estabelecer, era de conhecimento acadêmico que apenas uma pequena quantidade de elétrons de um átomo participava de forma efetiva de uma ligação química, os chamados elétrons de valência. O restante dos elétrons, que recebiam o nome de elétrons de caroço, permaneciam em seus estados quase inalterados antes e depois de uma ligação.

Nesse contexto, obter uma forma de tratar apenas os elétrons de valência de um material, a fim de obter simulações coerentes com a realidade, mostrou-se extremamente importante para o melhoramento dos métodos computacionais, além de permitir o aumento da complexidade dos sistemas a serem tratados. Surgiu portanto a ideia de pseudopotenciais, que são construções matemáticas que substituem a região de grande oscilação das funções de onda na região de caroço por funções suaves. Nas demais regiões, pseudopotencial e funções de onda reais coincidem em todos os pontos. Outro fator importante é que a densidade eletrônica produzida por essa nova função na região de caroço deve ser fiel à densidade eletrônica real.

Tomando como exemplo o átomo de Silício, podemos representar a troca do potencial exato pelo pseudopotencial de forma gráfica como:

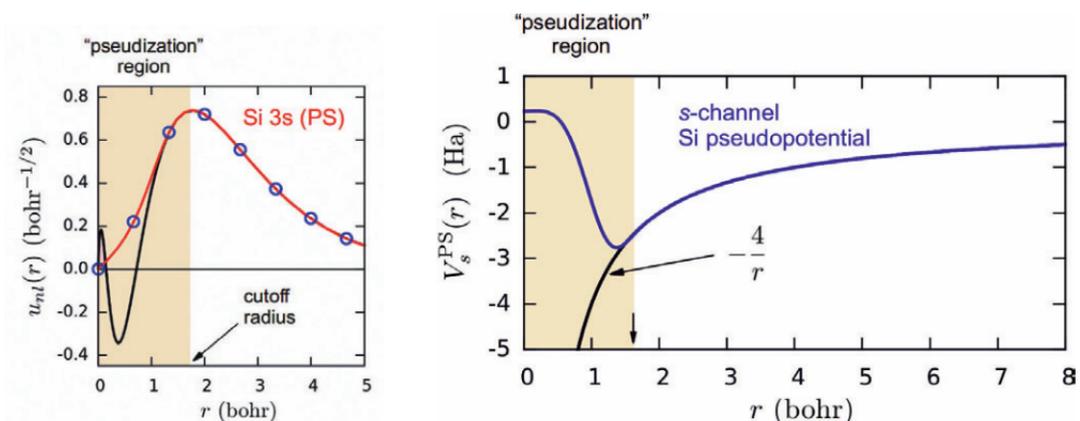


Figura 4.2: Representação gráfica da pseudofunção de onda e do pseudopotencial do orbital 3s do átomo de silício. As curvas em preto representam as funções reais, enquanto a curva em vermelho representa a pseudo função de onda e a curva em azul o pseudopotencial. Retirado de [53]

A curva à esquerda da Figura 4.2 mostra a comparação entre a função de onda real

do orbital $3s$ do silício em comparação com a pseudo função de onda. Nela podemos notar que próximo da região de corte, as duas funções passam a ser idênticas, como desejado. Além disso, a curva à direita da Figura 4.2 mostra o comportamento do potencial real em comparação ao pseudopotencial produzido a partir da pseudo função de onda.

Capítulo V

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos das simulações computacionais dos sistemas tratados nesta dissertação. Além dos parâmetros de cálculo e dos métodos utilizados, serão considerados os materiais envolvidos em suas estruturas cristalinas fundamentais, a fim de garantir a confiabilidade dos resultados seguintes. Na sequência, serão descritos os resultados obtidos para o disseleneto de molibdênio puro em sua estrutura bulk, sua monocamada e bicamada. Por fim, serão reportados os processos de dopagem, adsorção e intercalação de átomos de vanádio em uma série de configurações do MoSe₂, mostrando as alterações das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas do material.

5.1 Parâmetros do Cálculo Computacional:

Todos os resultados que serão apresentados nesse capítulo foram obtidos por meio de cálculos computacionais utilizando o código aberto QUANTUM ESPRESSO, versão 6.7 [24]. Em todos os sistemas foram utilizados pseudopotenciais PAW [55, 56] com funcional GGA-PBE [57]. O mapeamento da primeira zona de Brillouin foi feito utilizando o método de Monkhorst-Pack [58]. As escolhas dos *grids* de pontos k foram feitas visando melhor ajuste entre precisão e custo computacional na descrição de cada um dos sistemas que serão tratados de forma mais aprofundada na próxima seção. Dessa forma, foi utilizado *grid* $12 \times 12 \times 12$, para os cálculos de células unitárias de fases bulk, *grid* $12 \times 12 \times 1$ para células unitárias da monocamada e da bicamada, *grid* $3 \times 3 \times 1$ para supercélulas $4 \times 4 \times 1$ da monocamada e bicamada, e por fim, *grid* $2 \times 4 \times 1$ para supercélulas $2 \times 1 \times 1$ e $4 \times 2 \times 1$ da bicamada.

A energia de corte escolhida em todos os sistemas foi 680 eV, que teve como base

o maior dos valores sugeridos nos pseudopotenciais utilizados e resultados satisfatórios obtidos em testes de convergência. Além disso, foram adotados critérios de convergência de $10^{-5} eV$ para a energia total e de $0,027 eV/\text{Å}$ para forças nos átomos.

Devido aos orbitais d bem localizados dos átomos de Vanádio, foi acrescentada a correção Hubbard (GGA+U) [59], com valor de $3,0 eV$ nos cálculos de estrutura eletrônica, cuja escolha será justificada na seção sobre o bulk de Vanádio. Para melhor descrever a interação de van der Waals, responsável pela interação entre as camadas de MoSe_2 foi utilizada a correção Grimme-D2 [60, 61].

Por fim, figuras e medidas de distância foram feitas utilizando os programas Xcrysden [62] e Vesta [63], enquanto bandas de energia e densidades de estado foram feitas utilizando o programa Xmgrace [64].

5.2 Sistemas Puros:

A fim de validar as escolhas de pseudopotenciais, energias de corte e parâmetros de convergência, iniciamos pelo cálculo de estruturas cristalinas dos elementos envolvidos nesse trabalho. De forma sistemática foram feitos os cálculos de parâmetro de rede e bandas de energia para o molibdênio, selênio e vanádio. Os resultados, bem como valores de comparação obtidos na literatura serão apresentados nas próximas três seções. Em seguida, serão apresentados os resultados obtidos para o bulk de MoSe_2 , sua monocamada e bicamada, listando as principais propriedades eletrônicas e estruturais de cada configuração.

5.2.1 Bulk de Molibdênio:

O molibdênio se cristaliza em uma estrutura cúbica de corpo centrado [65], na qual cada átomo do cristal realiza oito ligações com seus átomos vizinhos (Figura 5.1), com distâncias de ligação $d_{Mo-Mo} = 2,73 \text{ Å}$. As dimensões dos vetores primitivos obtidas foram $a = b = c = 2,72 \text{ Å}$, resultando em uma célula com volume de $15,62 \text{ Å}^3$ e densidade de $10,19 g/cm^3$. Os valores obtidos estão em bom acordo com resultados da literatura, apresentando um desvio percentual de aproximadamente $0,7\%$ [65].

A estrutura eletrônica de bandas do bulk de molibdênio (Figura 5.2) foi obtida utilizando um *grid* de pontos k $12 \times 12 \times 12$, ao longo dos pontos de alta simetria Γ -H-N- Γ -P-H na primeira zona de Brillouin. É possível notar que em sua forma cristalina, o

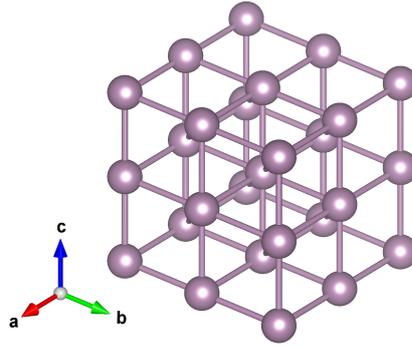


Figura 5.1: Geometria relaxada do bulk de molibdênio em uma supercélula $2 \times 2 \times 2$. Esferas lilases representam os átomos de molibdênio

molibdênio apresenta caráter metálico, decorrente da ausência de região proibida entre as bandas de valência e de condução. Essa característica corrobora com resultados na literatura [65, 66].

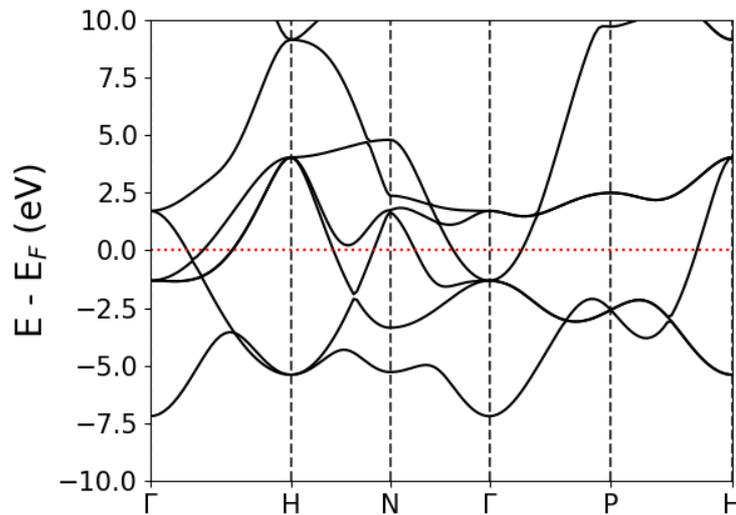


Figura 5.2: Estrutura eletrônica de bandas do bulk de molibdênio ao longo do caminho Γ -H-N- Γ -P-H na primeira zona de Brillouin.

5.2.2 Bulk de Selênio:

O selênio se cristaliza em uma estrutura trigonal [67] onde cada átomo do material se liga a seis átomos vizinhos (Figura 5.3), com distâncias de ligação de $d_{Se-Se} = 3,34 \text{ \AA}$. As dimensões dos vetores primitivos obtidos são $a = b = 4,23 \text{ \AA}$ e $c = 5,11 \text{ \AA}$, resultando em uma célula com volume de $79,37 \text{ \AA}^3$ e densidade de $4,95 \text{ g/cm}^3$. Os valores obtidos estão em bom acordo com outro trabalho na literatura, apresentando um desvio percentual de aproximadamente 6% para os parâmetros a e b , e 1% para o parâmetro c [67].

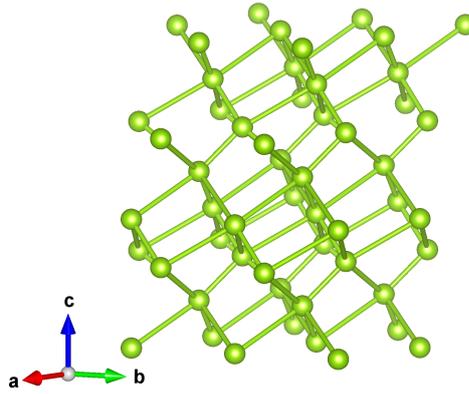


Figura 5.3: Geometria relaxada do bulk de selênio em uma supercélula $2 \times 2 \times 2$. Esferas verdes representam os átomos de selênio.

A estrutura eletrônica de bandas do bulk de selênio (Figura 5.4) foi obtida utilizando um *grid* de pontos k $12 \times 12 \times 12$, ao longo dos pontos de alta simetria Γ -M-K- Γ -A-L-H-A, na primeira zona de Brillouin. Da Figura 5.4 verifica-se que em sua forma cristalina o selênio apresenta caráter semicondutor, com gap indireto, já que o topo da banda de valência está localizado no ponto L enquanto o fundo da banda de condução está localizado no ponto H. O valor obtido para o gap de energia foi $0,69 \text{ eV}$, em bom acordo com valor teórico de $0,63 \text{ eV}$ encontrado na literatura [68]. Esse valor está subestimado se comparado ao valor experimental de $1,01 \text{ eV}$ [67], condição essa que resulta do uso do funcional GGA-PBE [57].

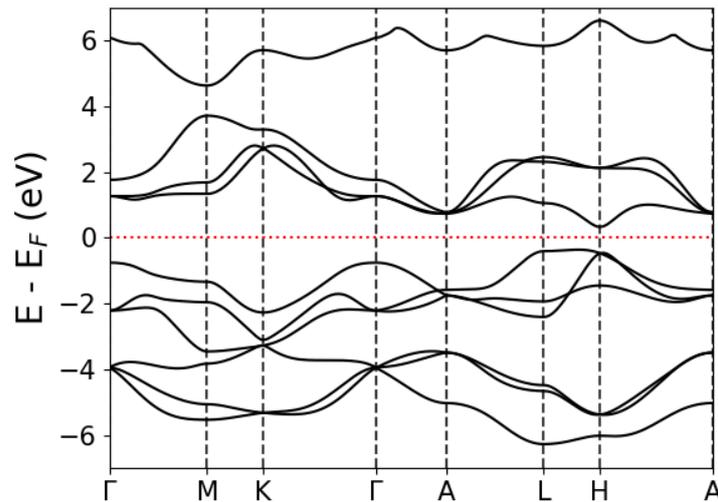


Figura 5.4: Estrutura eletrônica de bandas do bulk de selênio ao longo do caminho Γ -M-K- Γ -A-L-H-A na primeira zona de Brillouin.

5.2.3 Bulk de Vanádio:

A obtenção de resultados para o bulk do vanádio esbarrou no fato de que o átomo possui o orbital d bem localizado, sendo necessário utilizar a correção de Hubbard. Por esse motivo, foram feitos alguns testes adicionais para melhor definir o parâmetro de Hubbard a ser utilizado. Um dos fatores utilizados para verificação foi o cálculo da energia de coesão por célula unitária do bulk de vanádio, utilizando a seguinte expressão:

$$E_c = E_{bulk} - E_{isolado}, \quad (5.1)$$

onde E_c é a energia de coesão, E_{bulk} é a energia total da célula primitiva do cristal de vanádio, composta por um único átomo, e $E_{isolado}$ é a energia do átomo de vanádio isolado. O vanádio se cristaliza em uma estrutura cúbica de corpo centrado [70], na qual cada átomo do cristal realiza oito ligações com seus átomos vizinhos (Figura 5.5). Os cálculos de relaxação mostraram que, independente do valor utilizado, o parâmetro de rede obtido mantinha-se constante, enquanto a energia de formação sofria alterações. Tais resultados estão listados na Tabela V.1. Comparando esses resultados apresentados na Tabela V.1 com os valores experimentais de $3,02 \text{ \AA}$ para o parâmetro de rede e $-5,31 \text{ eV}$ para a energia de coesão da célula unitária do cristal [69], é possível concluir que o melhor valor para o parâmetro de Hubbard a ser utilizado nos cálculos de relaxação que envolvam o átomo de vanádio é $U=0,0 \text{ eV}$, visto que a partir desse valor foi possível melhor reproduzir os valores experimentais discutidos.

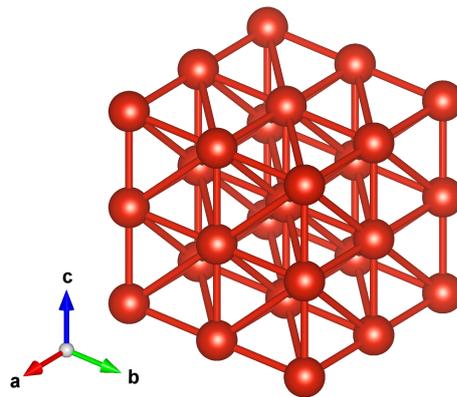


Figura 5.5: Geometria relaxada do bulk de vanádio em uma supercélula $2 \times 2 \times 2$. Esferas vermelhas representam os átomos de vanádio.

Tabela V.1: Parâmetro de rede e energia de coesão para diferentes valores da correção Hubbard para o bulk de vanádio.

Parâmetro de Hubbard	Parâmetro de rede	Energia de Coesão
$U=0,0$ eV	2,94 Å	-5,68 eV
$U=1,0$ eV	2,94 Å	-4,74 eV
$U=2,0$ eV	2,94 Å	-3,84 eV
$U=3,0$ eV	2,94 Å	-2,65 eV

Além do parâmetro de rede e da energia de coesão, ao utilizar o parâmetro de Hubbard $U=0,0$ eV nos cálculos de relaxação foi obtido uma célula unitária com volume de $12,79$ Å³ e densidade de $6,61$ g/cm³ em acordo com resultado teórico prévio na literatura [70]. Buscando entender o efeito do parâmetro de Hubbard na estrutura eletrônica, foram feitos testes utilizando dois valores distintos no cálculo da projeção da densidade de estados (PDOS) do orbital d , sendo eles $U=0,0$ eV, e $U=3,0$ eV. A escolha de $U=0,0$ eV buscou verificar como o sistema se comportava na ausência da correção Hubbard, enquanto que o valor de $U=3,0$ eV foi baseada em outros trabalhos encontrados na literatura [31, 49, 71]. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 5.6, mostrando que o efeito do parâmetro de Hubbard é melhor localizar o orbital d . Por esse motivo foi feita a escolha de utilizar o parâmetro de Hubbard $U=3,0$ eV em todos os cálculos eletrônicos que envolvam o átomo de vanádio, que serão discutidos nas próximas seções.

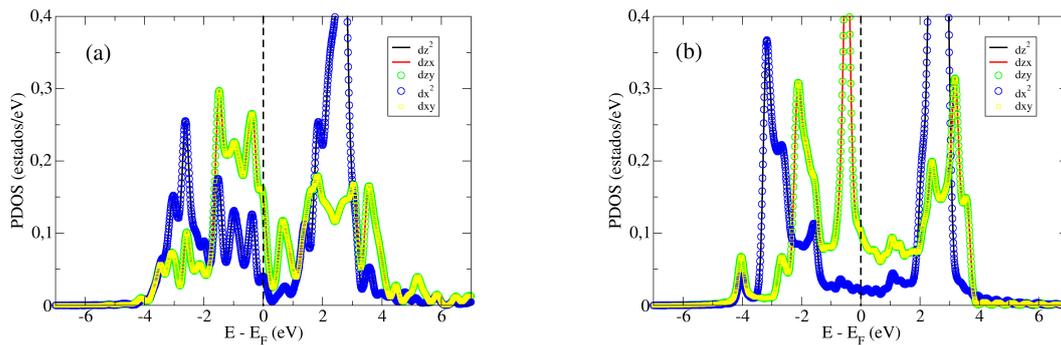


Figura 5.6: Projeção da densidade de estados (PDOS) do orbital d do átomo de vanádio em sua estrutura cristalina. (a) $U=0,0$ eV, (b) $U=3,0$ eV.

A estrutura eletrônica de bandas foi obtida utilizando um *grid* de pontos k $12 \times 12 \times 12$, seguindo o caminho Γ -H-N- Γ -P-H ao longo da primeira zona de Brillouin. A estrutura de bandas pode ser vista na Figura 5.7 e mostra que em seu estado cristalino o bulk de vanádio possui caráter metálico, devido à ausência de região proibida entre

as bandas de valência e de condução. Esse resultado está em acordo com resultado teórico encontrado na literatura [70]. Verificou-se ainda que o bulk de vanádio possui magnetização de $0,66 \mu_B$ por célula unitária, sendo possível notar tal caráter pela não compensação entre as componentes de spin *up* e *down* da projeção da densidade de estados (PDOS) total (Figura 5.8), principalmente próximo dos valores de $-4,00 eV$ e $-0,44 eV$. Verifica-se ainda que a magnetização possui relação direta com o orbital *d*, como pode ser visto na projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais *s*, *p* e *d* do átomo de vanádio (Figura 5.9).

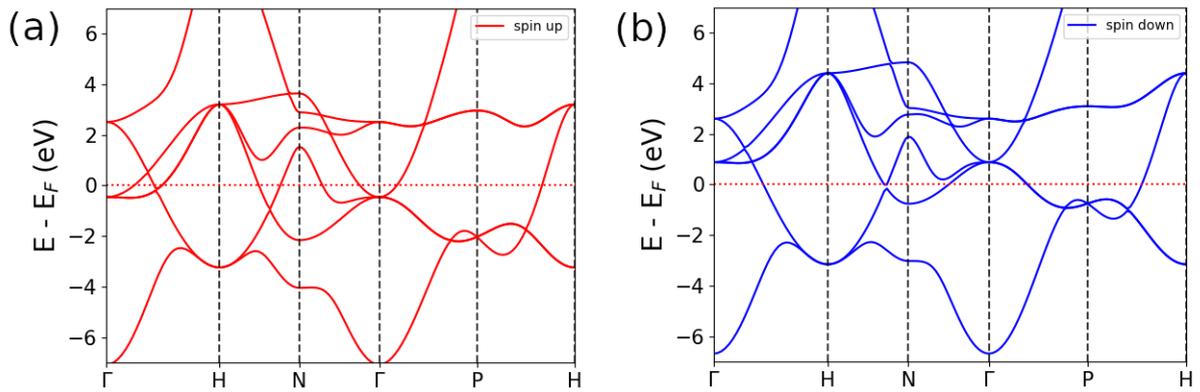


Figura 5.7: Estrutura eletrônica de bandas do bulk de vanádio ao longo do caminho Γ -H-N- Γ -P-H na primeira zona de Brillouin com $U = 3.0 eV$. (a) bandas com spin *up* e (b) bandas com spin *down*.

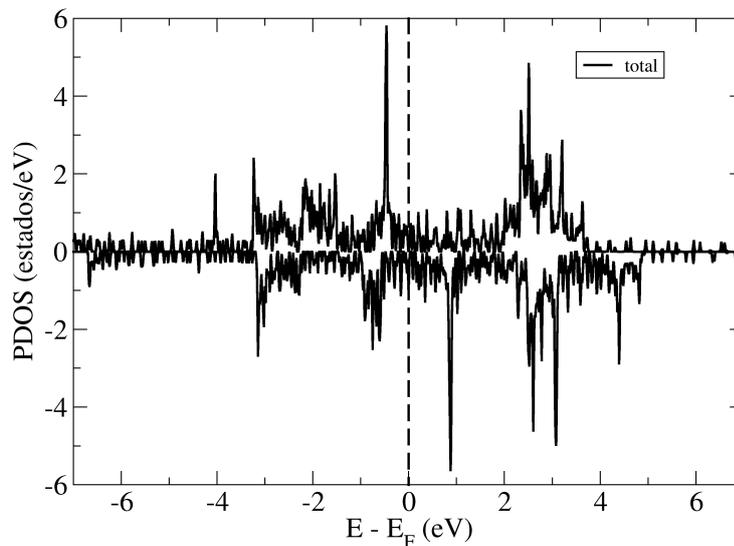


Figura 5.8: Projeção da densidade de estados (PDOS) total do bulk de vanádio com $U = 3.0 eV$.

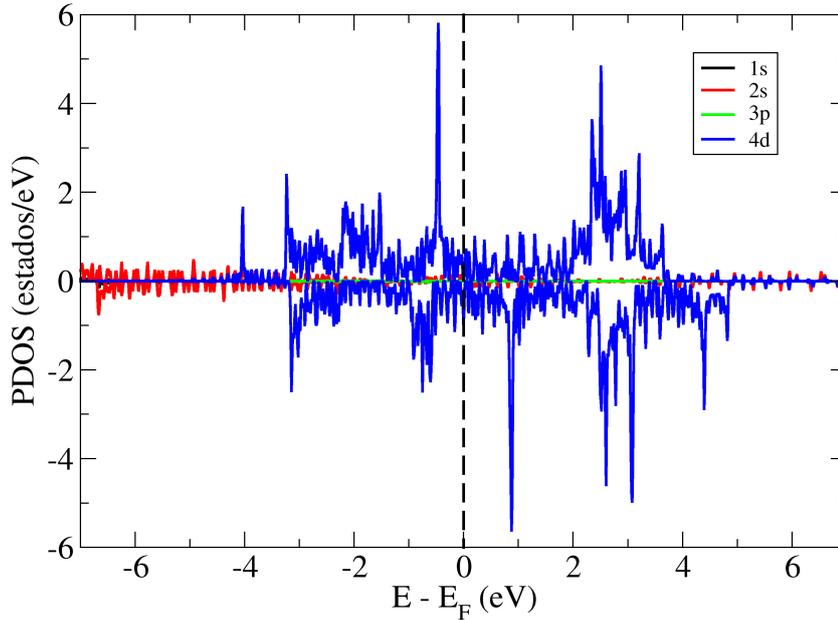


Figura 5.9: Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais s , p e d do átomo de vanádio com $U = 3.0 \text{ eV}$.

5.2.4 Bulk de MoSe_2 :

O bulk do disseleneto de molibdênio é obtido através do empilhamento de camadas compostas por planos de átomos de molibdênio em uma estrutura do tipo favo de mel (*honeycomb*) envolvidas por dois planos de átomos de selênio [9]. Em particular será utilizado a fase 2H [52], no qual os átomos de molibdênio de uma camada se alinham com os átomos de selênio das outras camadas. Por esse motivo, uma forma de simular essa estrutura é utilizar uma célula unitária composta por quatro átomos de molibdênio e dois átomos de selênio (Figura 5.10), distribuídos em duas camadas, que se mantêm unidas pela interação de van der Waals. Os parâmetros de rede obtidos são $a = b = 3,31 \text{ \AA}$ e $c = 13,01 \text{ \AA}$, que apresentam um desvio percentual de aproximadamente 1% em relação a resultado teórico obtido em literatura [9]. Além disso, a distância de ligação entre os átomos de Mo e Se em uma mesma camada é de $d_{\text{Mo-Se}} = 2,53 \text{ \AA}$ e a distância entre dois átomos de Mo, ao longo da direção \hat{c} é de $d_{\text{MoL1-MoL2}} = 6,50 \text{ \AA}$, sendo que $L1$ é a camada inferior e $L2$ é a camada superior.

Utilizando um *grid* de pontos k $12 \times 12 \times 12$ foi obtida a estrutura de bandas do bulk de MoSe_2 ao longo do caminho Γ -M-K- Γ na primeira zona de Brillouin. A estrutura de bandas pode ser vista na Figura 5.11.

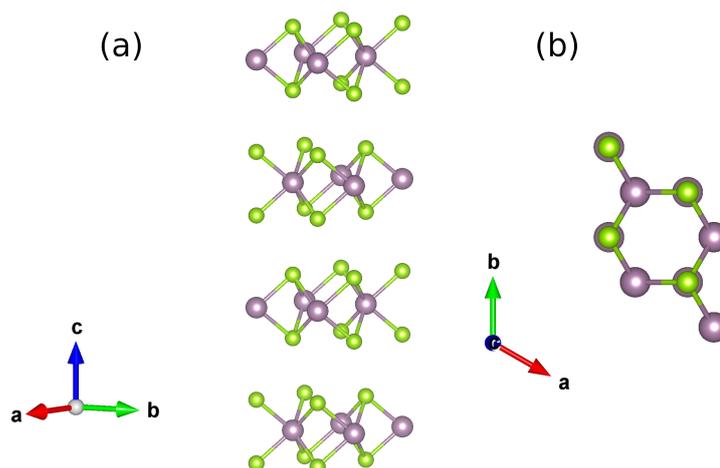


Figura 5.10: Geometria relaxada do bulk de MoSe_2 em uma supercélula $2 \times 2 \times 2$. (a) vista frontal e (b) vista superior. Esferas lilases representam os átomos de molibdênio e esferas verdes representam os átomos de selênio.

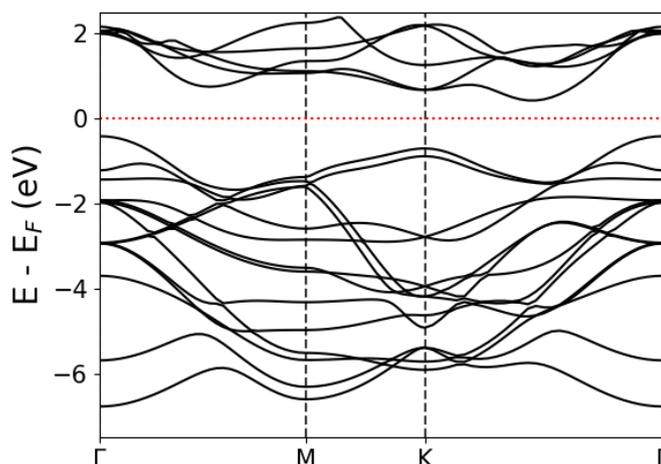


Figura 5.11: Estrutura eletrônica de bandas do bulk de MoSe_2 ao longo do caminho Γ -M-K- Γ .

Da Figura 5.11 verifica-se que existe um gap indireto, sendo que o topo da banda de valência encontra-se no ponto Γ , enquanto o fundo da banda de condução está localizado na região intermediária entre os pontos K e Γ . O valor obtido para o gap de energia foi de $0,83 \text{ eV}$, em acordo com resultado teórico prévio [9].

5.2.5 Monocamada de MoSe_2 :

A construção da monocamada de MoSe_2 consiste em isolar uma única camada do material bulk. Dessa forma a célula unitária da monocamada passa a ter três átomos, sendo um átomo de molibdênio e dois átomos de selênio (Figura 5.12). Para obter essa

estrutura foi construída uma célula unitária com dimensões $a = b = 3,31\text{\AA}$, obtidas a partir do material bulk, resultando em um desvio percentual de 1% em relação a resultado teórico prévio [38] e 0,3% em relação a resultado experimental na literatura [7]. Ao longo da direção \hat{c} foi adotado o valor $c = 18,00\text{\AA}$, resultando em uma região de vácuo de aproximadamente 14\AA .

Após a construção da célula foi feito o cálculo de relaxação das posições eletrônicas, permitindo que os átomos se deslocassem no interior da célula unitária, enquanto a célula permaneceu inalterada. Ao fim dos cálculos, os valores obtidos para as distâncias de ligação entre os átomos de molibdênio e selênio obtidas foram de $d_{Mo-Se} = 2,54\text{\AA}$. Esse resultado pode ser comparado ao valor teórico de $d_{Mo-Se} = 2,51\text{\AA}$ [72] obtido em literatura.

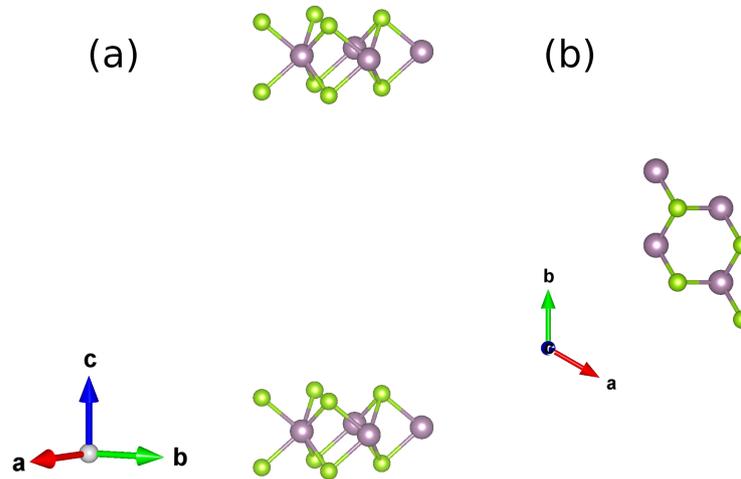


Figura 5.12: Geometria relaxada da monocamada de MoSe_2 em uma supercélula $2 \times 2 \times 2$ evidenciando a região de vácuo entre as camadas. (a) vista frontal e (b) vista superior. Esfera lilases representa o átomo de molibdênio e esferas verdes representam os átomos de selênio.

Utilizando um *grid* de pontos k $12 \times 12 \times 1$ foi feito o cálculo de estrutura eletrônica ao longo do caminho Γ -M-K- Γ na primeira zona de Brillouin. A estrutura de bandas pode ser vista na Figura 5.13, mostrando que do sistema bulk para a monocamada existe uma transição de gap indireto para gap direto, como reportado na literatura [10]. Esse gap direto está localizado no ponto K, e o valor obtido foi de $1,45\text{ eV}$, em acordo com valor teórico reportado na literatura [50].

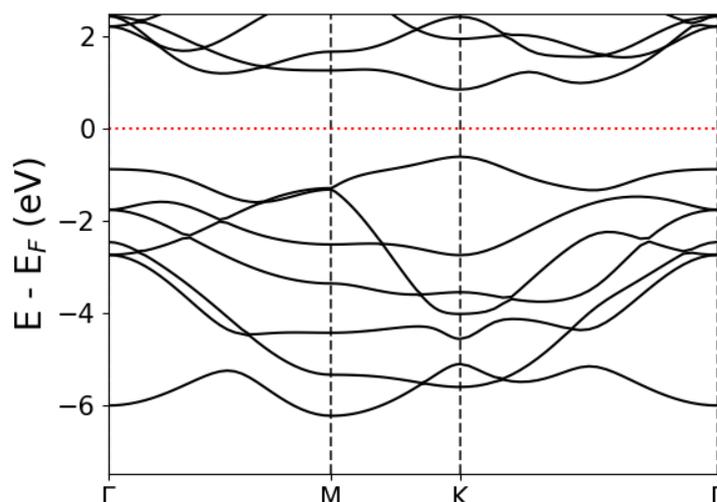


Figura 5.13: Estrutura eletrônica de bandas da monocamada de MoSe_2 ao longo do caminho Γ -M-K- Γ .

5.2.6 Bicamada de MoSe_2 :

A bicamada de MoSe_2 possui em sua célula unitária dois átomos de molibdênio e quatro átomos de selênio (Figura 5.14), assim como a célula unitária do bulk. Entretanto, para obter a estrutura da bicamada isolada é necessário construir uma célula com vácuo na direção \hat{c} , impedindo que os pares de camadas interajam. Dessa forma a célula unitária da bicamada de MoSe_2 possui dimensões $a = b = 3,31 \text{ \AA}$ e $c = 30,00 \text{ \AA}$, que resulta em uma região de vácuo de aproximadamente $20,00 \text{ \AA}$.

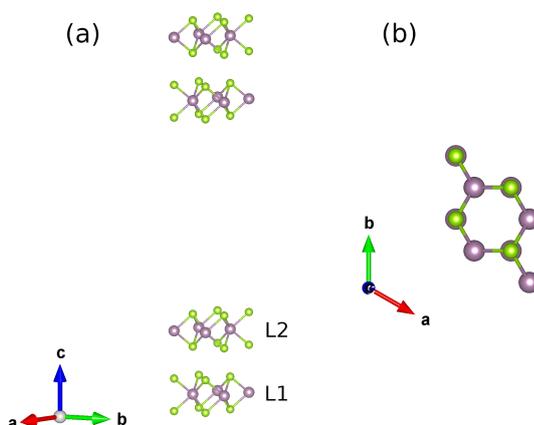


Figura 5.14: Geometria relaxada da bicamada de MoSe_2 em uma supercélula $2 \times 2 \times 2$, (a) vista frontal e (b) vista superior. Esfera lilases representa o átomo de molibdênio e esferas verdes representam os átomos de selênio.

Atingidos os parâmetros de convergência do processo de relaxação estrutural foram

feitas as medidas de distância, que resultaram em uma distância de ligação entre o átomo de molibdênio e o átomo de selênio de $d_{Mo-Se} = 2,54 \text{ \AA}$, distância entre os átomos de molibdênio das camadas ao longo do eixo \mathbf{c} de $d_{MoL1-MoL2} = 6,53 \text{ \AA}$, distância entre os átomos de selênio das duas camadas ao longo do eixo \mathbf{c} de $d_{SeL1-SeL2} = 3,19 \text{ \AA}$ e por fim, espessura da bicamada de $9,87 \text{ \AA}$, que é feita a partir da distância ao longo do eixo $\hat{\mathbf{z}}$ entre os planos de selênio das partes externas de cada uma das camadas. Essas distâncias estão em concordância com resultados teóricos e experimentais na literatura [7, 38, 50, 72].

Utilizando um *grid* de pontos k $12 \times 12 \times 1$ foi feito o cálculo de estrutura eletrônica de bandas ao longo do caminho Γ -M-K- Γ na primeira zona de Brillouin. A estrutura de bandas obtida pode ser vista na Figura 5.15, mostrando que semelhante ao bulk de MoSe_2 existe um gap indireto entre os pontos K- Γ , sendo que o topo da banda de valência está localizado no ponto Γ e o fundo da banda de condução está na região entre os pontos K e Γ . O valor obtido para o gap de energia foi de $1,18 \text{ eV}$, que corrobora com valor teórico na literatura [10].

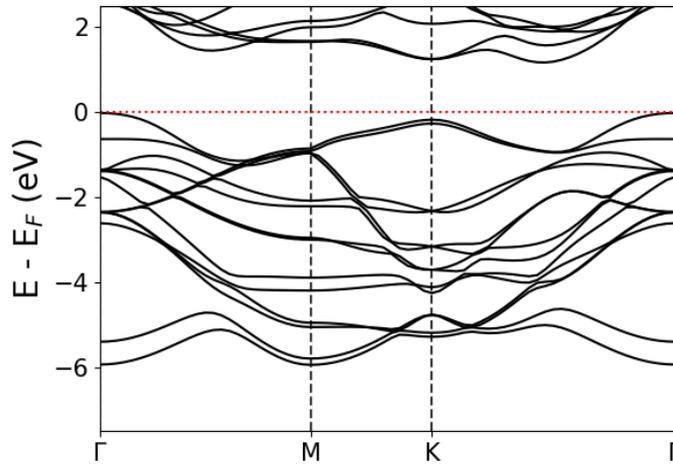


Figura 5.15: Estrutura eletrônica de bandas da bicamada de MoSe_2 ao longo do caminho Γ -M-K- Γ .

5.3 Dopagem de Vanádio na Monocamada de MoSe_2 :

A estrutura da monocamada de MoSe_2 nos permite dopar o sistema de duas formas, substituindo um átomo de selênio por um átomo de vanádio (aqui chamado de sistema $V \rightarrow \text{Se}$), e substituindo um átomo de molibdênio por um átomo de vanádio (chamado de sistema $V \rightarrow \text{Mo}$). Para isso foram construídas supercélulas $4 \times 4 \times 1$, com dimensões

$a = b = 13,26 \text{ \AA}$ que resultaram em uma concentração de vanádio de 2% em relação ao número total de átomos na supercélula. As duas configurações possíveis podem ser vistas na Figura 5.16.

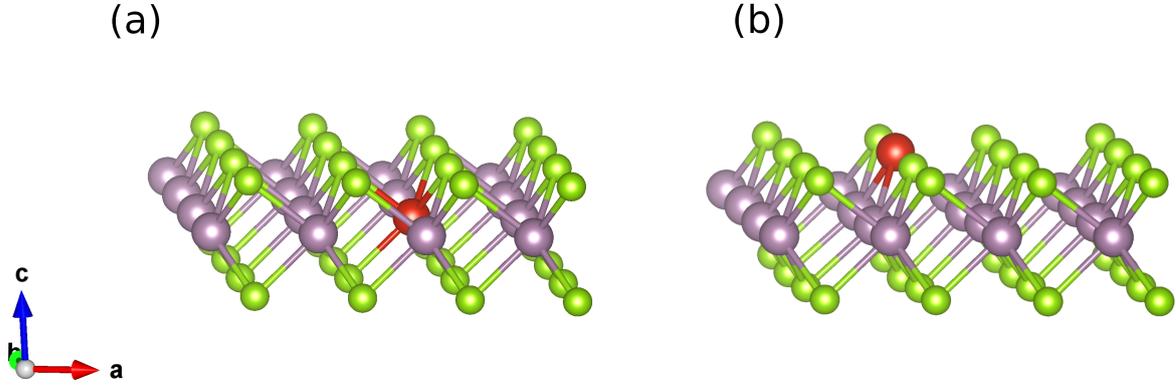


Figura 5.16: Geometria relaxada da monocamadas de MoSe_2 com dopagem de vanádio em uma supercélulas $4 \times 4 \times 1$. (a) dopagem com vanádio na posição de um átomo de molibdênio ($\text{V} \rightarrow \text{Mo}$) e (b) dopagem com vanádio na posição de um átomo de selênio ($\text{V} \rightarrow \text{Se}$). Esferas lilases indicamos átomos de molibdênio, esferas verdes os átomos de selênio e esfera vermelha o átomo de vanádio.

Em seguida a fim de verificar a estabilidade energética desses dois novos sistemas em relação à monocamada pura foi feito o cálculo de energia de formação da estrutura, dado pela expressão:

$$E_f = E_{dop} - (E_{puro} + \mu(\text{V}) - \mu(\text{X})), \quad (5.2)$$

sendo E_f a energia de formação, E_{dop} a energia total do sistema com dopagem, E_{puro} a energia total do sistema puro, $\mu(\text{V})$ o potencial químico do átomo de vanádio e $\mu(\text{X})$ o potencial químico do átomo substituído. O potencial químico dos átomos de molibdênio e selênio foram calculados em condições químicas distintas. A primeira delas na condição rica em Molibdênio (*Mo-rich*), onde os potenciais químicos foram calculados segundo as expressões:

$$\begin{aligned} \mu(\text{Mo}) &= \mu(\text{Mo}) \text{ bulk} \\ \mu(\text{Se}) &= \frac{1}{2} (\mu(\text{MoSe}_2) - \mu(\text{Mo})). \end{aligned} \quad (5.3)$$

A segunda é a condição rica em selênio (*Se-rich*), onde foram utilizadas as expressões:

$$\mu(\text{Se}) = \mu(\text{Se}) \text{ bulk}$$

$$\mu(Mo) = \mu(MoSe_2) - 2\mu(Se). \quad (5.4)$$

Utilizando as expressões em 5.3, 5.4 foram obtidos os valores de energia de formação para cada um dos dois casos de dopagem apresentados anteriormente. Os valores estão listados na Tabela V.2, sendo possível verificar que apenas a dopagem com vanádio na posição do átomo de molibdênio na condição de *Se-rich* possui energia de formação favorável, ocorrendo um processo exotérmico ($E_f < 0$). Esse resultado corrobora com um trabalho experimental que obteve dopagem de vanádio na monocamada de $MoSe_2$ com concentração de 0,62% [35]. Por esse motivo foi dada sequência nas investigações apenas para a dopagem de vanádio na configuração $V \rightarrow Mo$.

Tabela V.2: Energia de formação dos sistemas $V \rightarrow Mo$ e $V \rightarrow Se$ nas condições *Mo-rich* e *Se-rich* de dopagem da monocamada de $MoSe_2$. $U = 0,0 eV$.

Sistema	E_f	
	Mo-rich	Se-rich
$V \rightarrow Mo$	0,27 eV/Vanádio	-1,45 eV/Vanádio
$V \rightarrow Se$	3,18 eV/Vanádio	4,05 eV/Vanádio

Os valores obtidos para as distâncias de ligação entre o átomo de vanádio e seus primeiros vizinhos foi de $d_{V-Mo} = 3,33 \text{ \AA}$ e $d_{V-Se} = 2,49 \text{ \AA}$, enquanto a distância entre dois átomos de vanádio foi de $d_{V-V} = 13,26 \text{ \AA}$. Além disso, o sistema apresenta momento magnético total de $1,07 \mu_B$ por supercélula, sendo que desse valor, $1,24 \mu_B$ é devido a contribuição do átomo de vanádio, que é compensada pelos valores que variam entre $-0,01$ e $-0,07 \mu_B$ de cada átomo de molibdênio e valores de $-0,0005 \mu_B$ para cada átomo de selênio, ambas as espécies atômicas com momento magnético em sentido oposto ao do átomo de vanádio. A densidade de polarização de spin da estrutura relaxada pode ser vista na Figura 5.17.

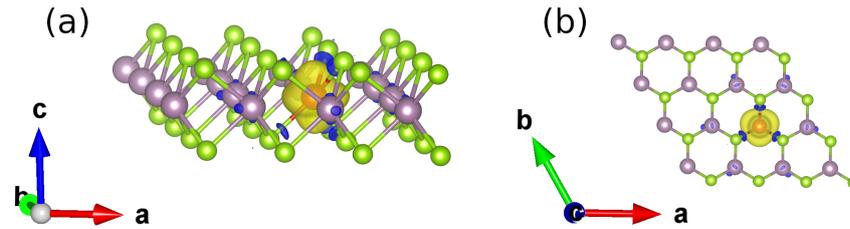


Figura 5.17: Densidade de polarização de spin da monocamada de MoSe_2 com dopagem de vanádio na posição de um átomo de molibdênio. (a) vista frontal e (b) vista superior. A cor amarela indica polarização de spin *up* e a cor azul indica polarização de spin *down*. Isosuperfície de $0,004 e/\text{\AA}^3$

Utilizando um *grid* de pontos $k 3 \times 3 \times 1$ foi feito o cálculo da estrutura eletrônica de bandas desse novo sistema ao longo do caminho Γ -M-K- Γ na zona de Brillouin. A estrutura de bandas obtida, com distinção entre spin *up* e spin *down* pode ser vista na Figura 5.18. Se compararmos a Figura 5.18 com a Figura 5.13, podemos notar o surgimento de bandas bem localizadas na região do gap, acima do nível de Fermi, próximo do valor de $1,0 eV$, para as bandas com spin *up*, enquanto que para as bandas com spin *down* é possível verificar o surgimento de algumas bandas próximo do nível de Fermi. É possível notar ainda que para os elétrons com spin *up* existe um gap de energia direto, que ocorre no ponto K, com valor calculado de $1,19 eV$. Já para os elétrons com spin *down* verifica-se a presença de bandas bem localizadas cruzando o nível de Fermi, com dispersão de $0,22 eV$. Por esse comportamento, é possível caracterizar a monocamada com dopagem de vanádio como um material *half-metallic*, já que na presença de um *gate* positivo haverá condução não nula para elétrons com spin *down* e nula para elétrons com spin *up*.

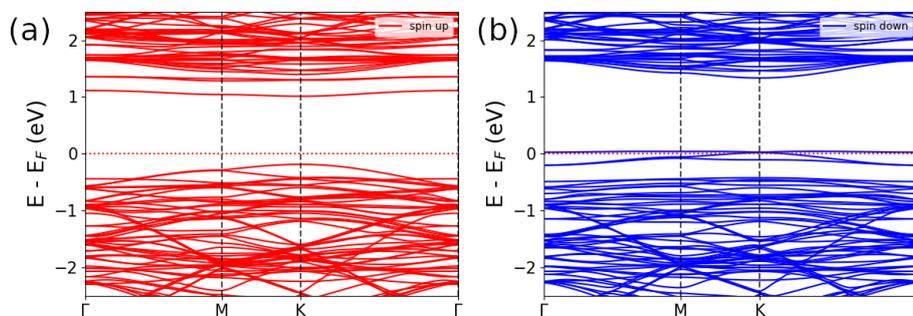


Figura 5.18: Estrutura eletrônica de bandas da monocamada de MoSe_2 com dopagem de vanádio na configuração $V \rightarrow \text{Mo}$ ao longo do caminho Γ -M-K- Γ . (a) bandas com spin *up* e (b) bandas com spin *down*.

A projeção da densidade de estados (PDOS) total (Figura 5.19) evidencia o caráter magnético da estrutura, por meio da não compensação das componentes de spin *up* e spin *down*. Já a projeção da densidade de estados sobre o átomo de vanádio dopante e sobre os átomos de selênio ligantes (Figura 5.20), que se ligam diretamente ao átomo de vanádio, mostra que as novas bandas bem localizadas estão diretamente relacionadas com o orbital *d* do átomo de vanádio dopante, visto que existem dois picos bem localizados próximo do valores de $1,0\text{ eV}$ e $1,3\text{ eV}$, respectivamente. Outro fator importante é a hibridização entre o orbital *d* do átomo de vanádio com os orbitais dos átomos de selênio ligantes, aqueles que se ligam diretamente ao átomo de vanádio.

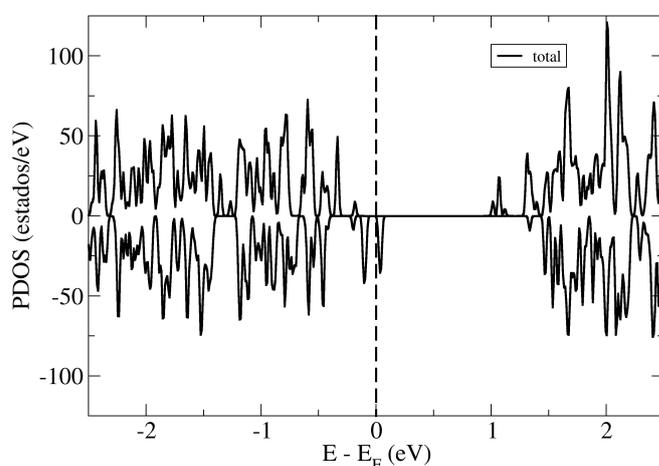


Figura 5.19: Projeção da densidade de estados (PDOS) total da monocamada com dopagem de vanádio na configuração $V \rightarrow Mo$.

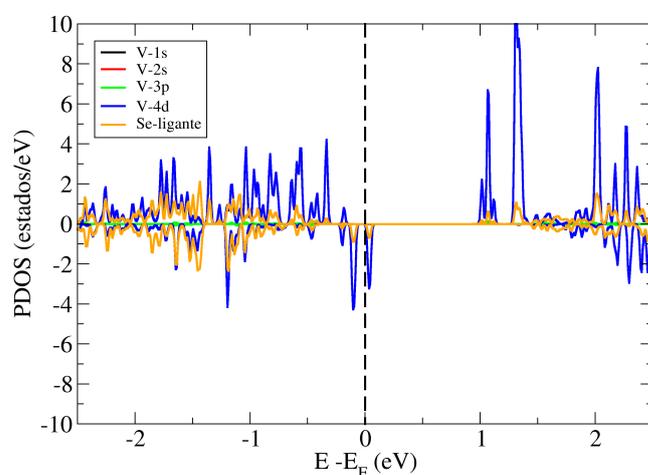


Figura 5.20: Projeção da densidade de estados (PDOS) do orbitais *s*, *p* e *d* do átomo de vanádio dopante e dos átomos de selênio ligantes na configuração $V \rightarrow Mo$.

Para obter de forma quantitativa a transferência de carga entre os átomos da estrutura foram utilizados os resultados da análise de Bader [73, 74], que consiste em mapear a densidade de carga no volume da célula unitária, identificando a quantidade de carga eletrônica em torno de cada átomo. A partir desse mapeamento, pode ser feita a comparação entre a quantidade de carga em cada um dos átomos de um sistema antes e depois de sua formação, de forma que a diferença obtida será exatamente o valor numérico de carga transferida. De forma geral, a transferência de carga é dada por:

$$\Delta q^i = q_{final}^i - q_{inicial}^i, \quad (5.5)$$

sendo Δq^i a variação da carga eletrônica do átomo i , q_{final}^i a carga do átomo i na estrutura final e $q_{inicial}^i$ a carga do átomo i na estrutura inicial. Por construção, valores de $\Delta q^i > 0$ indicam o aumento de carga do átomo i , enquanto $\Delta q^i < 0$ indica a redução de carga. Para o sistema V→Mo foi feita análise de Bader para a monocamada após a dopagem com vanádio e para a monocamada com uma vacância na posição do átomo de vanádio, mantendo as posições dos átomos de molibdênio e selênio fixas. Identificou-se a transferência de $1,16e$ do átomo de vanádio para os átomos de selênio e molibdênio da primeira vizinhança, sendo que na média cada átomo de cada espécie teve um aumento de $0,04e$ e $0,12e$, respectivamente.

5.4 Adsorção de Vanádio na Monocamada de MoSe₂:

Enquanto no processo de dopagem por vanádio foram escolhidas duas posições para análise, no estudo de adsorção foram feitas as investigações de três posições distintas. Para isso, foram construídas supercélulas $4 \times 4 \times 1$ da monocamada de MoSe₂, com dimensões $a = b = 13,26 \text{ \AA}$. Na primeira configuração o átomo de vanádio foi adsorvido acima de um átomo de molibdênio, recebendo o nome de configuração TMo (Figura 5.21(a)). A outra configuração foi construída com o átomo de vanádio sendo adsorvido acima de um átomo de selênio, recebendo o nome de configuração TSe (Figura 5.21(b)). A terceira configuração investigada é caracterizada por um átomo de vanádio adsorvido no centro do hexágono formado pelos átomos de molibdênio e selênio, recebendo o nome de configuração TH (Figura 5.21(c)). As três configurações estão em acordo com estruturas propostas na literatura [49].

Assim como nos casos de dopagem o primeiro passo foi investigar a energia de

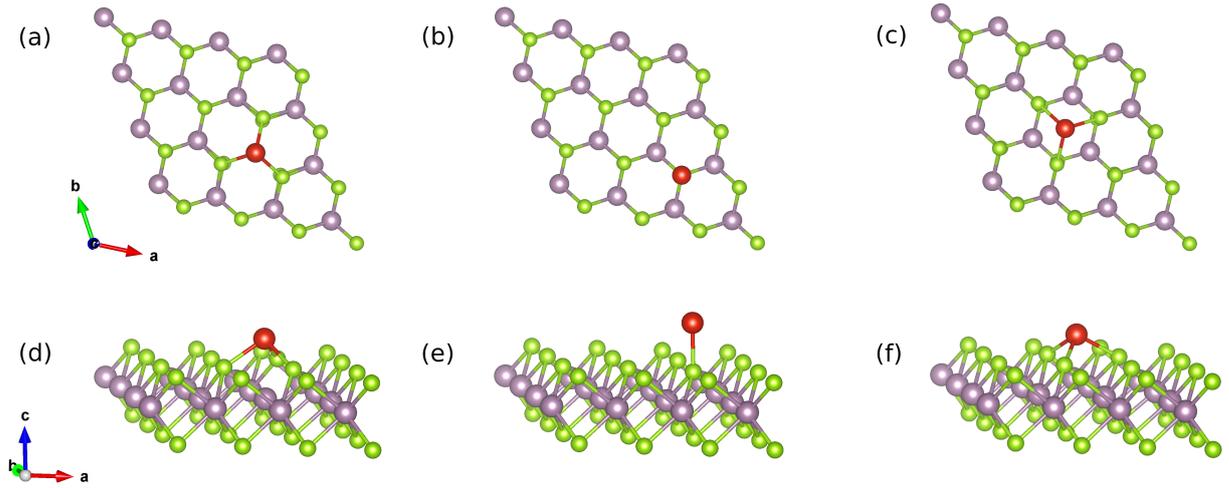


Figura 5.21: Geometria relaxada da monocamada de MoSe_2 com adsorção de vanádio em uma supercélulas $4 \times 4 \times 1$. Vista superior da configuração (a) TMo, (b) TSe e (c) TH. Vista frontal da configuração (d) TMo, (e) TSe e (f) TH. Esferas lilases indicamos átomos de molibdênio, esferas verdes os átomos de selênio e esfera vermelha o átomo de vanádio.

ligação de cada um dos três sistemas. Para isso foi utilizada a seguinte fórmula:

$$E_l = E_{ads} - (E_{puro} + E(V)), \quad (5.6)$$

sendo que E_l é a energia de ligação por átomo de vanádio, E_{ads} é a energia total da monocamada com adsorção, E_{puro} é a energia total da monocamada pura e $E(V)$ é a energia de um átomo de vanádio isolado. Os valores de energia de formação para cada uma das configurações investigadas, bem como as distâncias de ligação entre o átomo de vanádio e os átomos de molibdênio (d_{V-Mo}) e selênio (d_{V-Se}) estão listados na Tabela V.3.

Tabela V.3: Energia de ligação por átomo de vanádio e distâncias de ligação dos sistemas TMo, TSe e TH na monocamada de MoSe_2 . $U = 0,0 \text{ eV}$

Sistema	E_l	d_{V-Mo}	d_{V-Se}
TMo	-2,15 eV/Vanádio	2,98 Å	2,42 Å
TSe	-1,15 eV/Vanádio	4,49 Å	2,42 Å
TH	-1,71 eV/Vanádio	3,44 Å	2,39 Å

A Tabela V.3 nos permite concluir que todas as configurações de adsorção apresentam energias de ligação negativas, indicando que o processo é exotérmico ($E_l < 0$). Além disso, podemos notar que a configuração mais favorável entre as três é a TMo, cujo valor de energia de ligação é 1,00 eV/Vanádio e 0,44 eV/Vanádio menor que os valores das configurações TSe e TH, respectivamente, em acordo com resultado em literatura [49].

Os valores de distância de ligação obtidos para a configuração TMo foram $d_{V-Mo} = 2,98 \text{ \AA}$ e $d_{V-Se} = 2,42 \text{ \AA}$, em acordo com resultados teóricos na literatura [49]. Além disso, foi obtido um momento magnético total de $5,00 \mu_B$ por supercélula, sendo que desse valor $2,86 \mu_B$ é devido ao átomo de vanádio adsorvido, $0,25 \mu_B$ do átomo de molibdênio primeiro vizinho e $0,08 \mu_B$ de cada átomo de molibdênio segundo vizinho. Existe ainda uma pequena compensação do momento magnético total por parte dos átomos de selênio que se ligam ao átomo de vanádio, com valor de $-0,01 \mu_B$. A densidade de polarização de spin pode ser vista na Figura 5.22, enfatizando a polarização de spin *up* do átomo de vanádio. Utilizando um *grid* de pontos $k 3 \times 3 \times 1$ foi feito o cálculo da estrutura eletrônica de bandas da configuração TMo ao longo do caminho Γ -M-K- Γ na primeira zona de Brillouin, fazendo a separação entre as bandas com spin *up* e bandas com spin *down*. A estrutura de bandas pode ser vista na Figura 5.23.

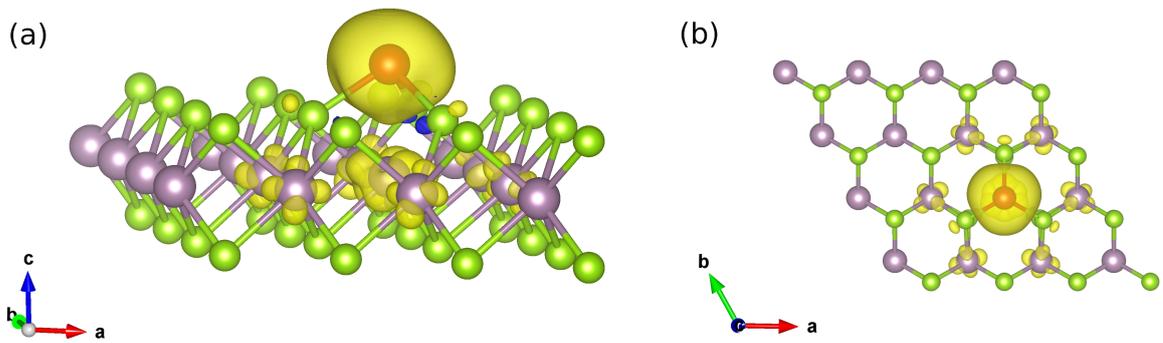


Figura 5.22: Densidade de polarização de spin da monocamada de MoSe₂ com adsorção na configuração TMo. (a) vista frontal e (b) vista superior. Cor amarela indica polarização de spin *up*. Isosuperfície de $0,004 e/\text{\AA}^3$.

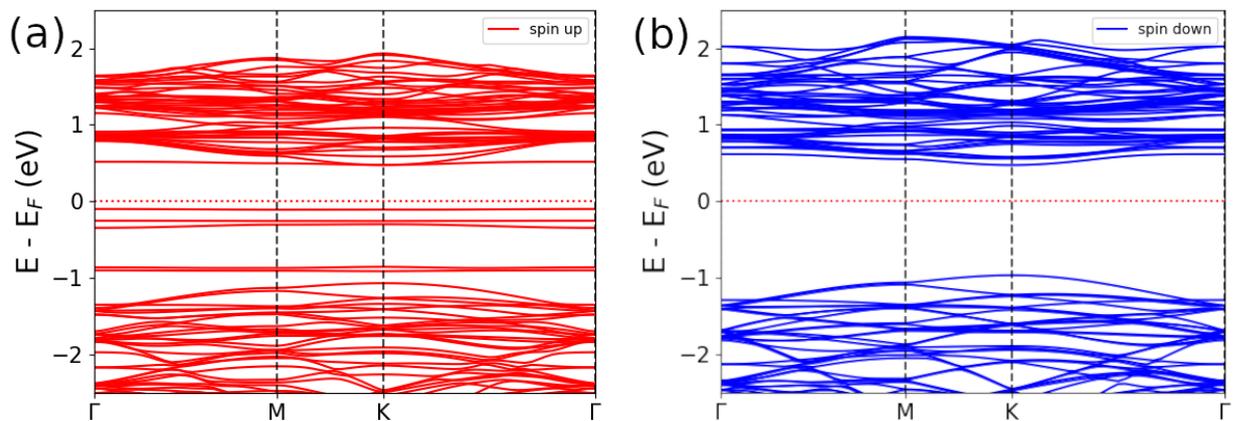


Figura 5.23: Estrutura eletrônica de bandas da monocamada de MoSe₂ com adsorção na configuração TMo ao longo do caminho Γ -M-K- Γ . (a) bandas com spin *up* e (b) bandas com spin *down*.

Na Figura 5.23 verifica-se que surgem bandas exclusivamente com spin *up* na região do gap da monocamada pura, enquanto as bandas com spin *down* permanecem pouco alteradas. Por esse motivo, existe um gap de energia para os elétrons com spin *up*, cujo valor calculado é de $0,58\text{ eV}$, enquanto o gap para os elétrons com spin *down* tem valor calculado $1,44\text{ eV}$. A projeção da densidade de estados (PDOS) total (Figura 5.24) evidencia o desbalanço entre as componentes de spin *up* e *down*, principalmente na faixa de energia entre $-1,00\text{ eV}$ e o nível de Fermi, responsável pelo caráter magnético da estrutura.

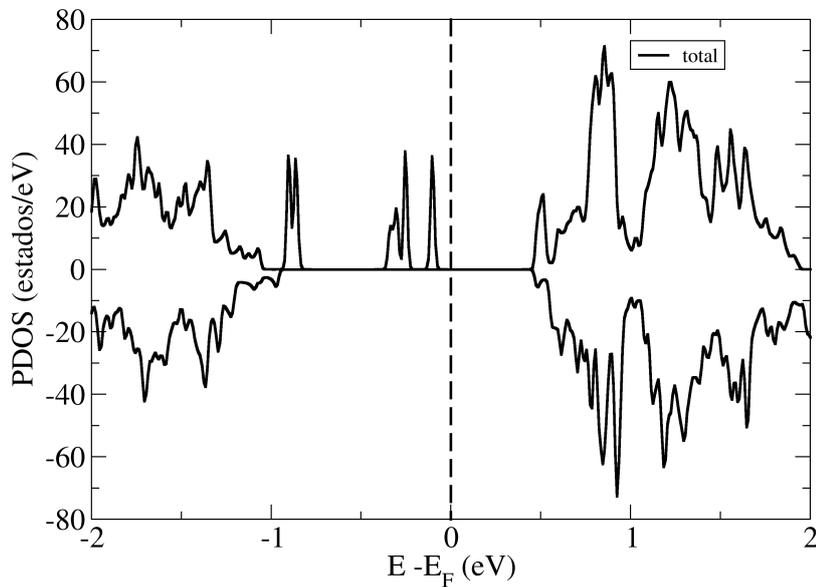


Figura 5.24: Projeção da densidade de estados (PDOS) total da monocamada de MoSe_2 na configuração TMo.

Para melhor entender a origem das novas bandas foi feita a projeção da densidade de estados (PDOS) sobre o átomo de vanádio adsorvido e sobre os átomos de selênio ligantes, que realizam ligação direta com os átomos de vanádio. O resultado pode ser visto na Figura 5.25. Podemos notar que os picos dos orbitais $4d$ e $2s$ coincidem, em valor de energia, com as bandas que surgiram na região do gap da estrutura eletrônica de bandas (Figura 5.23), ocorrendo ainda, a hibridização entre os orbitais s e d dos átomos de vanádio com os orbitais dos átomos de selênio e a não compensação das componentes de spin *up* e *down*.

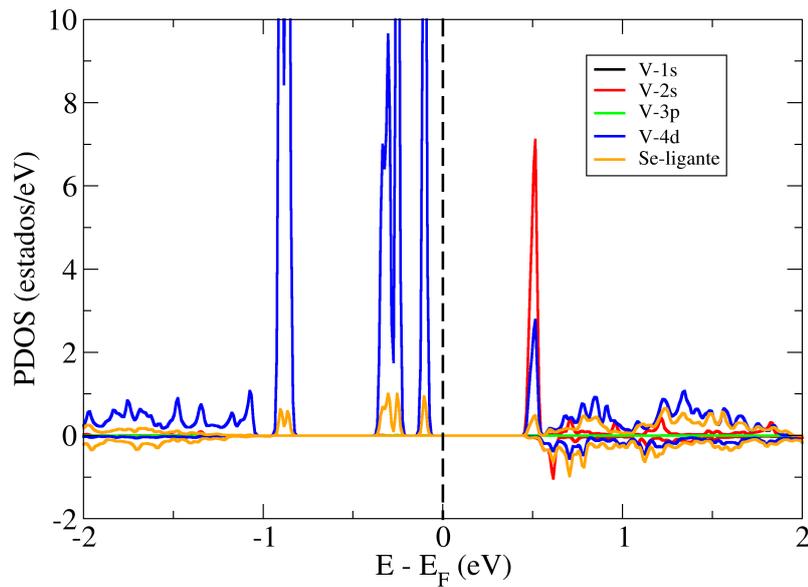


Figura 5.25: Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais s , p e d do átomo de vanádio adsorvido e dos átomos de selênio ligantes da monocamada de MoSe_2 na configuração TMO.

A análise de Bader foi feita para a monocamada com adsorção de vanádio e para a monocamada sem a adsorção de vanádio, porém, preservando as posições dos átomos de molibdênio e selênio. A partir da expressão 5.5, verificou-se a transferência de $0.8e$ do átomo de vanádio para os três átomos de selênio que se ligam à ele, com valor de aproximadamente $0,2e$ para cada átomo. Além disso, cada átomo de selênio da segunda vizinhança do átomo de vanádio recebeu $0,02e$.

5.5 Dopagem de Vanádio na Bicamada de MoSe_2 :

Na seção 5.3 foi verificado que apenas a dopagem na posição de um átomo de molibdênio na condição *Se-rich* é energeticamente favorável. Dessa forma, para a bicamada foram escolhidas duas configurações de dopagem distintas, a primeira com dopagem apenas em uma das camadas da estrutura, e a segunda com dopagem nas duas camadas. Nos dois casos, a dopagem foi feita na posição de um átomo de molibdênio.

5.5.1 Dopagem na camada inferior da bicamada:

A fim de obter uma baixa concentração de vanádio na bicamada foi construída uma supercélula $4 \times 4 \times 1$, onde foi feita a adsorção de um átomo de vanádio. Tal processo

resultou em uma supercélula com dimensões $a = b = 13,26 \text{ \AA}$ e $c = 25,00 \text{ \AA}$ onde foi feita a substituição de um átomo de molibdênio por um átomo de vanádio. Esse procedimento resultou em uma concentração de vanádio de aproximadamente 1% (Figura 5.26).

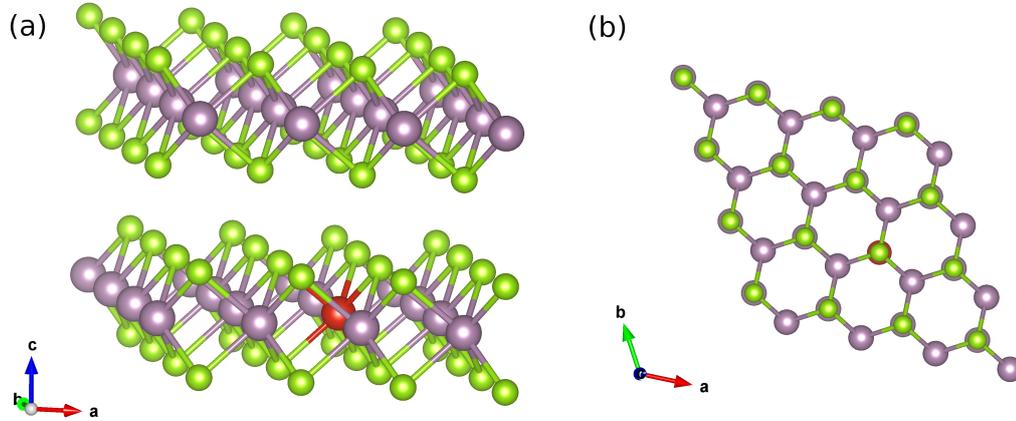


Figura 5.26: Geometria relaxada da bicamada de MoSe_2 com dopagem de vanádio na camada inferior em uma supercélula $4 \times 4 \times 1$. (a) vista frontal e (b) vista superior. Esferas lilases indicamos átomos de molibdênio, esferas verdes os átomos de selênio e esfera vermelha o átomo de vanádio.

Devido ao processo de dopagem na camada inferior ocorreram pequenas variações nas distâncias de ligação entre os átomo de selênio e molibdênio, que para os primeiros vizinhos do átomo dopante passou a ser de $d_{\text{Mo-Se}} = 2,53 \text{ \AA}$, enquanto que na camada superior as distâncias permaneceram constantes, com valor de $d_{\text{Mo-Se}} = 2,54 \text{ \AA}$. Além disso, as distâncias entre as camadas foram $d_{\text{MoL1-MoL2}} = 6,48 \text{ \AA}$ e $d_{\text{SeL1-SeL2}} = 3,15 \text{ \AA}$, resultando em uma espessura final de $9,82 \text{ \AA}$, que representa uma redução de 0,4% em relação à espessura da bicamada pura. As distâncias de ligação envolvendo o átomo de vanádio foram $d_{\text{V-Mo}} = 3,31 \text{ \AA}$, $d_{\text{V-Se}} = 2,48 \text{ \AA}$ e $d_{\text{V-V}} = 13,26 \text{ \AA}$.

A energia de formação da estrutura foi obtida utilizando a equação 5.2, apenas fazendo a substituição $\mu(X) \rightarrow \mu(\text{Mo})$, que é o potencial químico do átomo de molibdênio. Diferente do que ocorreu para a monocamada, aqui foi verificado que a formação do sistema é favorável tanto na condição *Se-rich*, quanto na condição *Mo-rich*, com valores de $E_f = -1,77 \text{ eV/Vanádio}$ e $E_f = -0,04 \text{ eV/Vanádio}$, respectivamente. A bicamada dopada na camada inferior passou a ter momento magnético total de $0,86 \mu_B$ por supercélula, caracterizando uma redução na magnetização em comparação com a dopagem na monocamada (seção 5.3). Esse menor valor tem relação com o menor momento magnético do átomo de vanádio na estrutura da bicamada, de $1,13 \mu_B$ (comparado ao valor de $1,24 \mu_B$ na monocamada), que é compensada pelo momento magnético em sentido oposto dos átomos de molibdênio da camada, com valores de $-0,02 \mu_B$ para cada primeiro vizinho e $-0,01 \mu_B$

para cada segundo vizinho. A densidade de polarização de spin pode ser vista na Figura 5.27, indicando o surgimento de polarização apenas na camada inferior da bicamada.

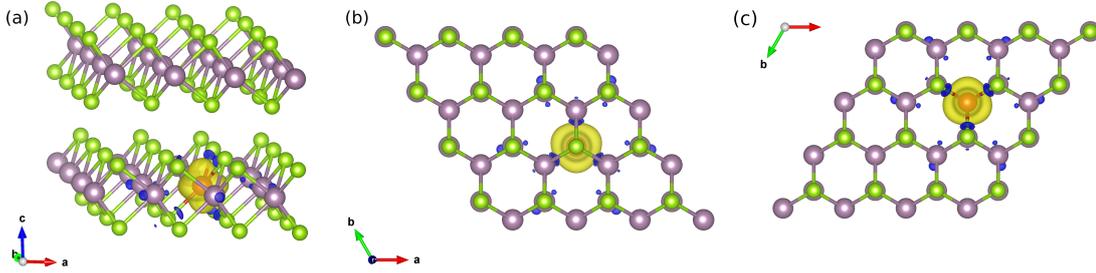


Figura 5.27: Densidade de polarização de spin da bicamada de MoSe_2 dopada com vanádio na camada inferior. Vista (a) frontal, (b) superior e (c) inferior. A cor amarela indica polarização de spin *up* e cor azul polarização de spin *down*. Isosuperfície de $0,004 e/\text{Å}^3$.

Utilizando um *grid* de pontos $k \ 3 \times 3 \times 1$ foi feito o cálculo da estrutura eletrônica de bandas ao longo do caminho Γ -M-K- Γ na primeira zona de Brillouin. A estrutura de bandas, com distinção entre as bandas com spin *up* e spin *down* pode ser vista na Figura 5.28. Enquanto para os elétrons com spin *up* existe um gap indireto entre os pontos K e Γ , com valor calculado de $1,04 eV$, para os elétrons com spin *down* verifica-se a presença de bandas bem localizadas cruzando o nível de Fermi. Essa condição mostra que a estrutura apresenta caráter *half-metallic*, possibilitando condução não nula para elétrons com spin down na presença de um *gate* positivo, assim como ocorre na dopagem da monocamada.

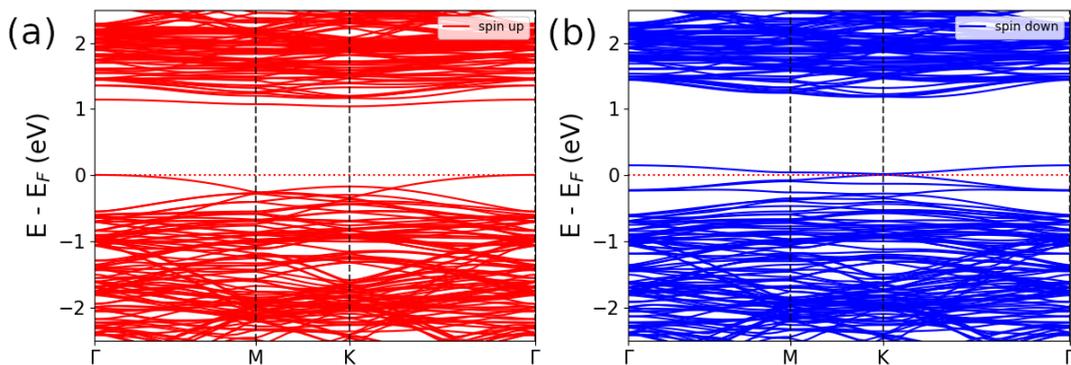


Figura 5.28: Estrutura eletrônica de bandas da bicamada de MoSe_2 dopada com vanádio na camada inferior ao longo do caminho Γ -M-K- Γ . (a) bandas com spin *up* e (b) bandas com spin *down*.

A projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada com dopagem (Figura 5.29) evidencia o desbalanço entre as componentes de spin *up* e spin *down*, diretamente relacionada com o surgimento de magnetização do material. Além disso, é possível verificar a faixa de condução que surge para os elétrons de spin *down*.

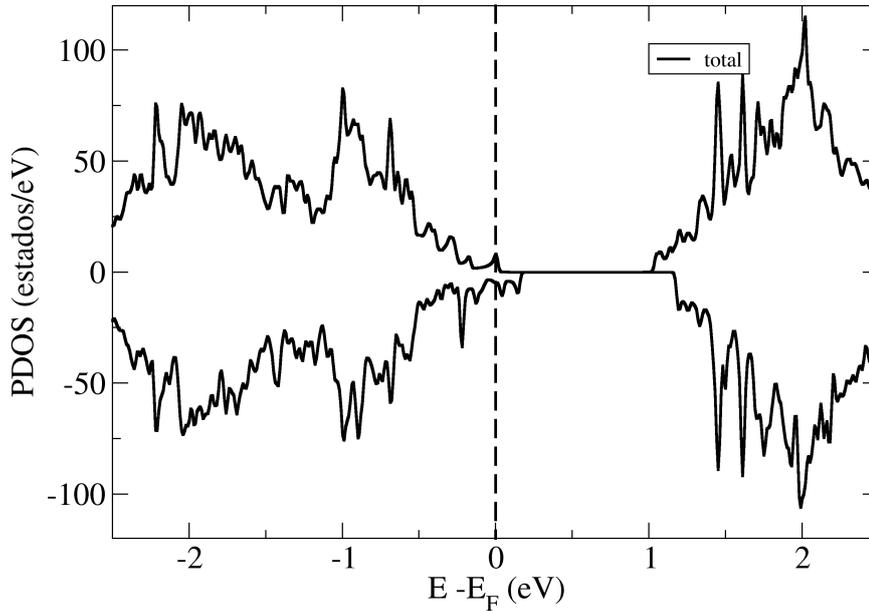


Figura 5.29: Projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada de MoSe₂ com dopagem na camada inferior.

Já a projeção da densidade de estados (PDOS) sobre o átomo de vanádio dopante e sobre os átomos de selênio ligantes, aqueles que fazem ligação direta com os átomos de vanádio (Figura 5.30) mostra que a banda de energia que surge após a dopagem com vanádio na estrutura da bicamada, na faixa próxima do valor de 1.0 eV , possui relação direta com a componente de spin *up* do orbital $4d$ do átomo de vanádio, enquanto as bandas próximo do nível de Fermi possuem relação com a componente de spin *down* do orbital $4d$. Verifica-se ainda a hibridização entre os orbitais d do átomo de vanádio com os orbitais dos átomos de selênio ao longo de toda a faixa de energia onde a projeção da densidade é não nula.

A análise de Bader foi feita para a bicamada com dopagem de vanádio na camada inferior e para a bicamada com vacância na posição do átomo de vanádio, preservando as posições dos demais átomos em relação à bicamada com dopagem. Em seguida, utilizando a equação 5.5, verificou-se a transferência de $1,15e$ do átomo de vanádio para os átomos de selênio e molibdênio da primeira vizinhança, com carga transferida de $0,12e$ e $0,04e$ para cada átomo de cada espécie, respectivamente.

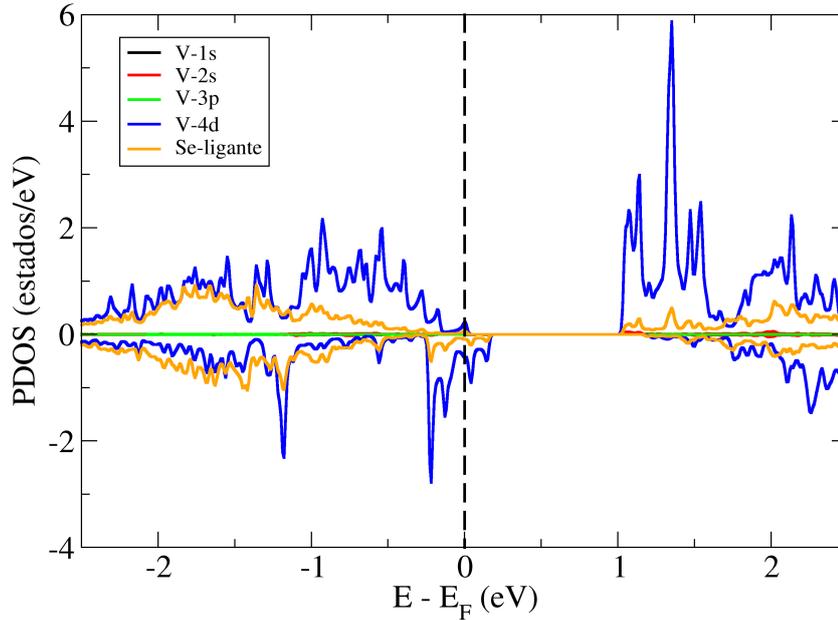


Figura 5.30: Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais s , p e d do átomo de vanádio dopante e dos átomos de selênio ligantes na camada inferior da bicamada de MoSe_2

5.5.2 Dopagem nas duas camadas:

A dopagem de vanádio nas duas camadas foi feita a partir da substituição de um átomo de vanádio na posição de um átomo de molibdênio em cada uma das camadas de uma supercélula $4 \times 4 \times 1$ da bicamada de MoSe_2 (Figura 5.31). Tal processo resultou em uma concentração de vanádio de aproximadamente 2% em relação ao número total de átomos. As dimensões da supercélula são iguais aos valores adotados na dopagem da camada inferior, sendo portanto $a = b = 13,26 \text{ \AA}$ e $c = 25,00 \text{ \AA}$.

Uma vez que a supercélula possui dois átomos de vanádio foi possível fazer a escolha de combinação da polarização de spin inicial desses dois átomos, de forma paralela, chamado de 2V-Mo-FM e antiparalela, chamado de 2V-Mo-AFM. Para verificar qual desses dois sistemas é o mais estável foi feita a comparação entre os valores de energia total dos dois sistemas, utilizando a seguinte expressão:

$$\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}, \quad (5.7)$$

sendo que ΔE é a diferença de energia, E_{AFM} é a energia total da configuração 2V-Mo-AFM e E_{FM} é a energia total da configuração 2V-Mo-FM. O valor obtido foi $\Delta E =$

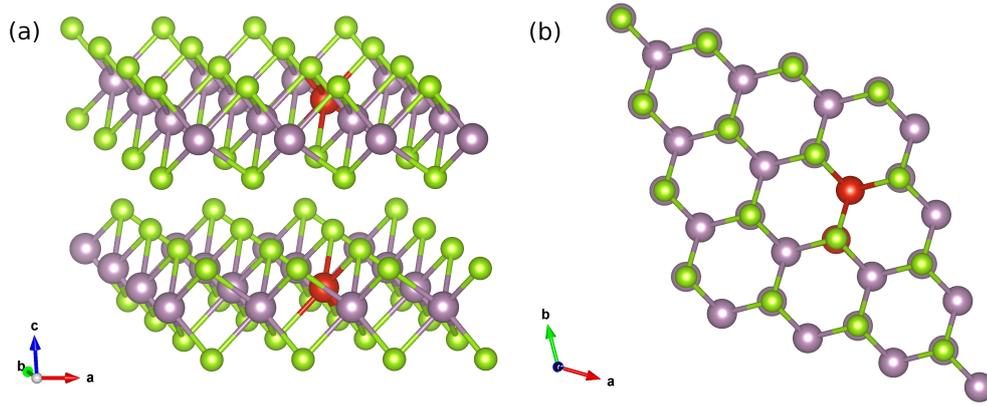


Figura 5.31: Geometria relaxada da bicamada de MoSe_2 com dopagem de vanádio nas duas camadas em uma supercélula $4 \times 4 \times 1$. (a) vista frontal e (b) vista superior. Esferas lilases indicamos átomos de molibdênio, esferas verdes os átomos de selênio e esferas vermelhas os átomos de vanádio.

$-23,7 \text{ meV}$, que baseado no critério de convergência utilizado, resulta na coexistência das fases FM e AFM, mesmo em $T = 0 \text{ K}$. Foi feito ainda o cálculo da energia de formação por átomo de vanádio da estrutura 2V-Mo-AFM, utilizando a equação 5.2, apenas incluindo um fator dois nos termos $\mu(V)$ e $\mu(X)$, e dividindo toda a expressão por dois, já que existem dois átomos de molibdênio sendo substituídos por dois átomos de vanádio, resultando no valor de $E_f = -1,78 \text{ eV/Vanádio}$. O momento magnético total obtido foi de $0,00 \mu_B$ por supercélula, resultado do acoplamento antiferromagnético, havendo a compensação dos momentos magnéticos dos átomos de vanádio em cada uma das camadas, com valores de $1,01 \mu_B$ para o átomo da camada inferior e $-1,01 \mu_B$ para o átomo da camada superior. Houve ainda uma pequena indução de momento magnético nos átomos de molibdênio primeiros vizinhos dos átomos de vanádio, com valor médio de $-0,02 \mu_B$ por átomo na camada inferior e $0,02 \mu_B$ por átomo na camada superior. Isso mostra que o momento magnético dos átomos das camadas se opõe ao momento magnético dos átomos de vanádio. A densidade de polarização pode ser vista na Figura 5.32.

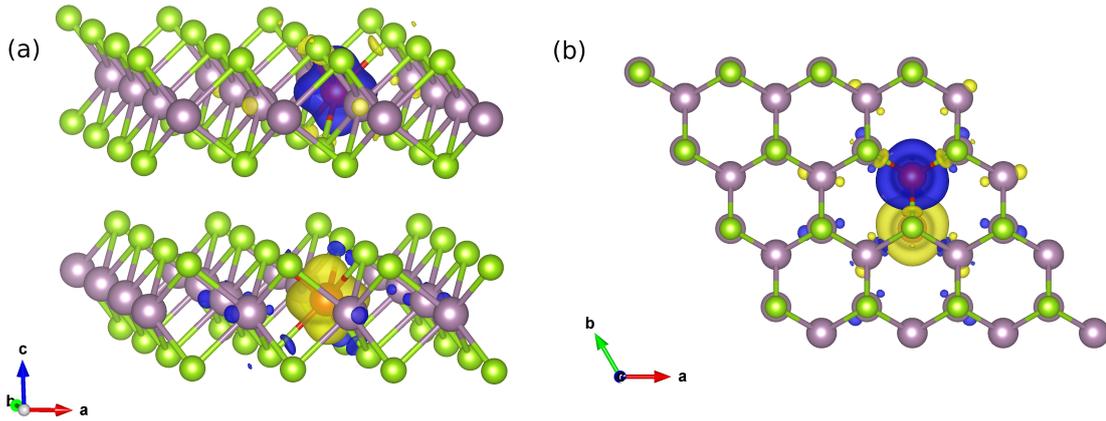


Figura 5.32: Densidade de polarização de spin da bicamada de MoSe₂ dopada com vanádio nas duas camadas. Vista (a) frontal e (b) superior. Cor amarela indica polarização de spin up e cor azul polarização de spin down. Isosuperfície de $0,004 e/\text{Å}^3$.

O processo de dopagem resultou em uma leve alteração nas distâncias de ligação no interior das camadas, de forma que a distância de ligação entre átomos de selênio e molibdênio passou a ser de $d_{Mo-Se} = 2,53 \text{ Å}$, quando o átomo de molibdênio considerado também estava fazendo ligação com o átomo de vanádio. Nos demais casos o valor da distância de ligação permaneceu preservado, com valor de $d_{Mo-Se} = 2,54 \text{ Å}$, enquanto que as distâncias relacionadas ao átomo de vanádio foram $d_{V-Mo} = 3,31 \text{ Å}$ e $d_{V-Se} = 2,48 \text{ Å}$. As distâncias entre as camadas obtidas para essa estrutura foram $d_{MoL1-MoL2} = 6,41 \text{ Å}$ e $d_{SeL1-SeL2} = 3,10 \text{ Å}$, resultando em uma espessura final de $9,75 \text{ Å}$, que representa uma redução de aproximadamente 1,2% em relação à bicamada pura.

Utilizando um *grid* de pontos $k \ 3 \times 3 \times 1$ foi feito o cálculo da estrutura eletrônica de bandas ao longo do caminho Γ -M-K- Γ na primeira zona de Brillouin. A estrutura eletrônica de bandas (Figura 5.33) mostra que assim como na dopagem da camada inferior surgem novas bandas na região de gap da bicamada pura, em especial uma banda bem localizada próximo do valor de $1,00 eV$, diretamente relacionada aos orbitais d dos átomos de vanádio, como será verificado na sequência. É possível notar também o surgimento de bandas com baixa dispersão cruzando o nível de Fermi, dando ao material caráter metálico. A condução apresenta ainda caráter direcional, já que a dispersão das bandas é maior na região entre Γ -M e K- Γ , com valor de aproximadamente $0,39 eV$, sendo praticamente nula entre M-K.

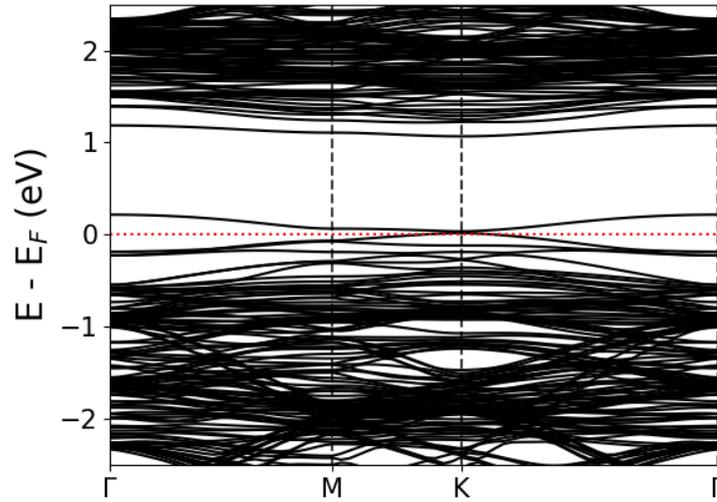


Figura 5.33: Estrutura eletrônica de bandas da bicamada de MoSe_2 dopada com vanádio nas duas camadas, configuração 2V-Mo-FM, ao longo do caminho Γ -M-K- Γ .

A projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada com dopagem nas duas camadas (Figura 5.34) evidencia o comportamento antiferromagnético da estrutura pela simetria entre as componentes de spin *up* e spin *down*. Além disso, a projeção da densidade de estados (PDOS) sobre os orbitais *d* dos átomos de vanádio dopantes e dos átomos de selênio ligantes, que se ligam diretamente nos átomos de vanádio, (Figura 5.35) mostra que as componentes de spin dos orbitais *d* dos átomos de vanádio se compensam ao longo de toda a faixa de energia, como pode ser visto nas curvas com as cores azul e verde claro. Verifica-se ainda que as novas bandas de energia, apresentadas na Figura 5.33, possuem relação direta com os orbitais *d* dos átomos de vanádio, como pode ser visto nos picos de densidade próximos do nível de Fermi e do valor de 1.12 eV . Por fim, é possível verificar a ocorrência de hibridização entre os orbitais *d* dos átomos de vanádio e os orbitais dos átomos de selênio, como por exemplo na faixa de energia entre $-1,00 \text{ eV}$ e o nível de Fermi.

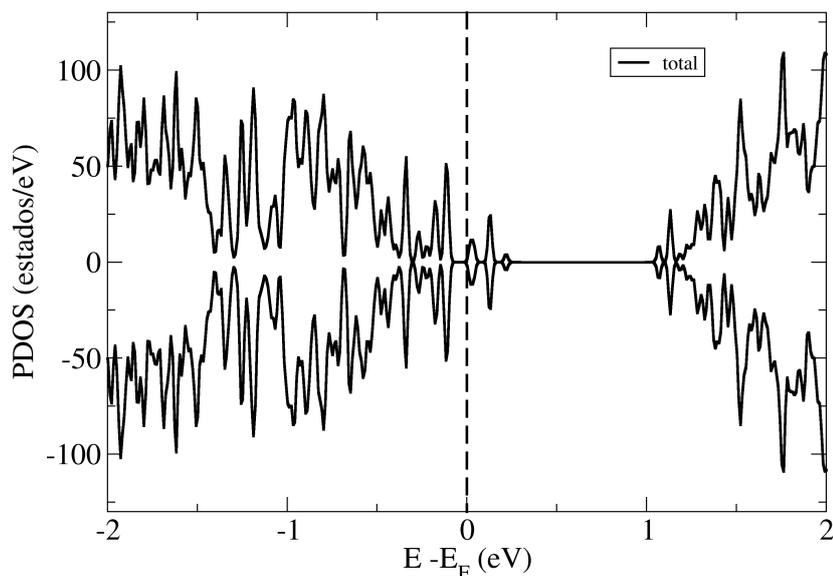


Figura 5.34: Projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada de MoSe_2 com dopagem de vanádio nas duas camadas.

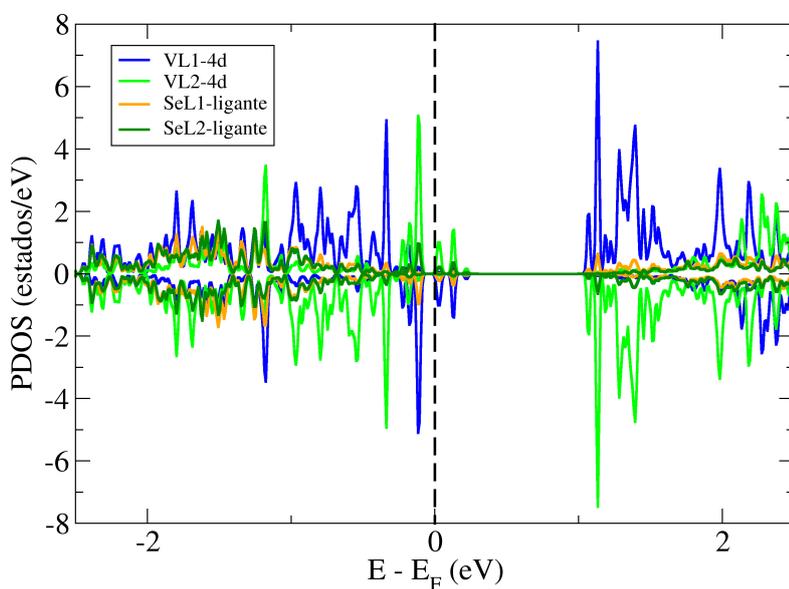


Figura 5.35: Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais d dos átomos de vanádio dopante e dos átomos de selênio ligantes na camada inferior (L1) e na camada superior (L2) da bicamada de MoSe_2 com dopagem de vanádio.

A checagem da transferência de carga foi feita utilizando a equação 5.5, com o auxílio da análise de Bader da bicamada com dopagem de vanádio nas duas camadas e da bicamada com vacâncias nas posições dos átomos de vanádio, mantendo fixas as posições

dos demais átomos. Verificou-se a transferência de $2,35e$ dos átomos de vanádio para os átomos das camadas. Cada átomo de molibdênio mais próximos dos átomos de vanádio recebe em média $0,04e$. Já os átomos de selênio que se ligam aos átomos de vanádio recebem em média $0,14e$ na primeira camada e $0,13e$ na segunda camada.

5.6 Intercalação de Vanádio na Bicamada de MoSe_2 :

A fim de entender a influência da concentração de vanádio no interior das camadas da bicamada de MoSe_2 foram feitos estudos de diversas supercélulas, de forma que em todas elas as distâncias entre dois átomos de vanádio vizinhos fosse sempre a mesma. A classificação de cada um das estruturas levou em conta a concentração de átomos de vanádio em relação ao número de molécula de MoSe_2 na estrutura. Como exemplo podemos considerar o caso em que dois átomos de vanádio foram incluídos na célula unitária da bicamada. Nesse caso temos dois átomos de vanádio e duas moléculas de MoSe_2 , resultando em uma concentração de 100%. Nessa seção serão apresentados os resultados para as concentrações de 3%, 12,5%, 50% e 100%, bem como as alterações nas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas verificadas após o processo de intercalação.

5.6.1 Concentração de 100%:

Como apresentado no parágrafo anterior, a intercalação de vanádio com concentração de 100% consiste em posicionar dois átomos de vanádio no interior da célula unitária da bicamada de MoSe_2 (Figura 5.36). Devido à alta concentração de vanádio, diferente de todas as demais concentrações que serão descritas, para a concentração de 100% o cálculo de relaxação estrutural foi feito de forma a permitir que as dimensões da célula unitária variassem nas direções $\hat{\mathbf{a}}$ e $\hat{\mathbf{b}}$, enquanto a dimensão na direção $\hat{\mathbf{c}}$ permaneceu constante. Esse procedimento foi adotado para evitar que a estrutura fosse estudada em condição fora de equilíbrio.

O fato de haver dois átomos de vanádio no interior da bicamada permitiu fazer os cálculos de relaxação de duas formas. A primeira delas iniciando os cálculos com polarização de spin dos átomos de vanádio sendo antiparalela, definida como configuração AFM e a segunda com polarização de spin dos átomos de vanádio sendo paralela, definida como configuração FM, a fim de verificar qual das configurações é energeticamente mais favorável. Para isso foi feito o cálculo da diferença de energia dos dois sistemas, utilizando

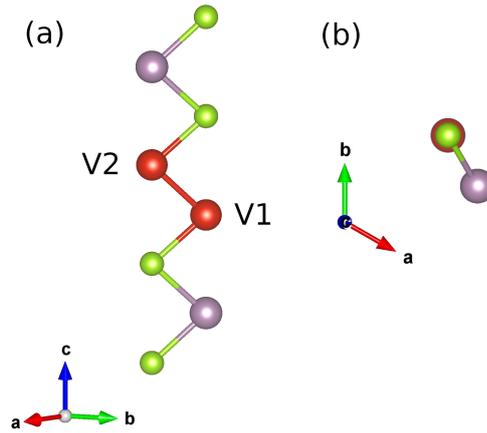


Figura 5.36: Geometria relaxada da bicamada de MoSe₂ com intercalação de vanádio com concentração de 100%. (a) vista frontal e (b) vista superior. Esferas lilases indicamos átomos de molibdênio, esferas verdes os átomos de selênio e esfera vermelha o átomo de vanádio.

a equação 5.7, que resultou no valor de $\Delta E = -0,88 eV$, mostrando que o sistema AFM é mais estável do ponto de vista energético. A densidade de polarização de spin da geometria relaxada pode ser vista na Figura 5.37, reafirmando o caráter antiferromagnético do sistema. Cada átomo V1 possui momento magnético de $2,28\mu_B$ enquanto o átomo V2 possui momento magnético no sentido oposto de $-2,28\mu_B$. O mesmo ocorre para os átomos de molibdênio, com valores de $0,12\mu_B$ e $-0,12\mu_B$, nas camadas L1 e L2, respectivamente. Por fim, o momento magnético do átomo de selênio que se liga ao átomo V1 é $-0,06\mu_B$ enquanto para o átomo de selênio que se liga a V2 esse valor é de $0,06\mu_B$.

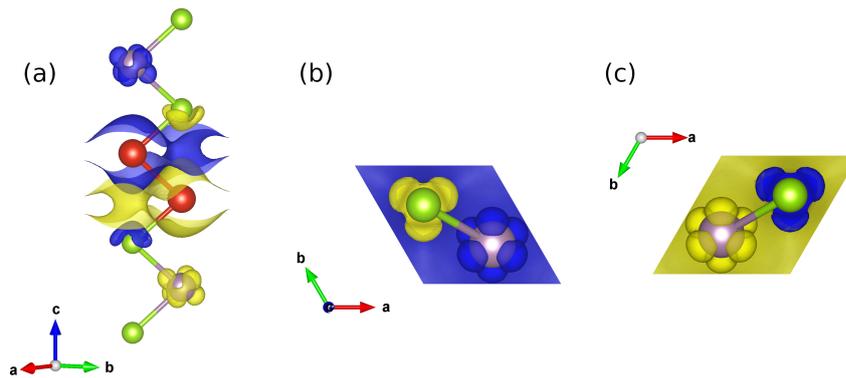


Figura 5.37: Densidade de polarização de spin da bicamada de MoSe₂ com intercalação de vanádio e concentração de 100%. Vista (a) frontal, (b) superior e (c) inferior. A cor amarela indica polarização de spin *up* e a cor azul indica polarização de spin *down*. Isosuperfície de $0,004 e/\text{Å}^3$.

As novas dimensões obtidas para a célula unitária após a relaxação foram $a = b = 3,26 \text{ \AA}$, resultando em uma contração de aproximadamente 1,5% em relação a célula unitária da bicamada pura. Além disso, vale ressaltar que essa alteração resul-

tou também na mudança das demais distâncias de ligação. Os valores obtidos foram $d_{Mo-Se} = 2,52 \text{ \AA}$, $d_{MoL1-MoL2} = 8,63 \text{ \AA}$, $d_{SeL1-SeL2} = 5,08 \text{ \AA}$, representando uma espessura total de $11,98 \text{ \AA}$, $21,3\%$ maior que a espessura da bicamada pura. As novas distâncias em relação aos átomos de vanádio foram $d_{V-Mo} = 3,41 \text{ \AA}$, $d_{V-Se} = 2,49 \text{ \AA}$ e por fim a distância obtida entre os átomos de vanádio foi de $d_{V-V} = 2,61 \text{ \AA}$. A energia de ligação por átomo de vanádio foi calculada seguindo a expressão:

$$E_l = \frac{E_{inter} - (E_{puro} + 2E(V))}{2}, \quad (5.8)$$

sendo que E_{inter} é a energia do sistema com intercalação, E_{puro} é a energia do sistema sem a intercalação e $E(V)$ é a energia do átomo de vanádio isolado. Dessa expressão foi obtido o valor de $E_f = -4,94 \text{ eV/Vanádio}$, onde o sinal negativo indica que o processo é exotérmico. Para obter a estrutura eletrônica de bandas foi utilizado um *grid* de pontos k $12 \times 12 \times 1$ ao longo do caminho Γ -M-K- Γ na primeira zona de Brillouin. A estrutura de bandas obtida pode ser vista na Figura 5.38, mostrando que o material deixa de ser semicondutor e passa a apresentar caráter metálico. Verifica-se ainda uma anisotropia eletrônica direcional, já que na região entre os pontos M e K existe um gap indireto, com valor calculado de $1,18 \text{ eV}$. Nessa região, o topo da banda de valência está localizado no ponto M e o fundo da banda de condução está entre os pontos M e K.

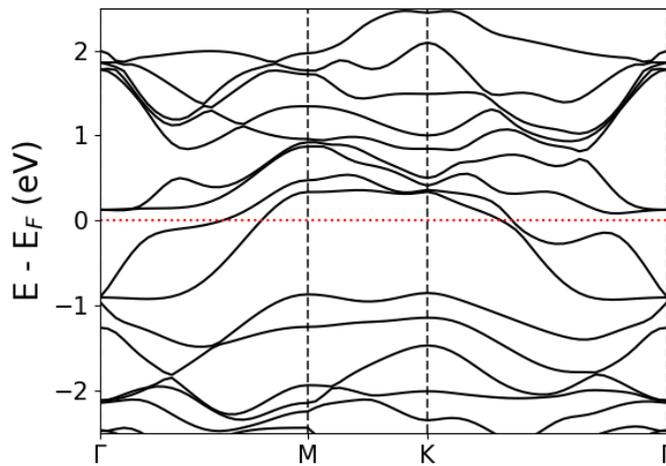


Figura 5.38: Estrutura eletrônica de bandas da bicamada de MoSe_2 com intercalação de vanádio e concentração de 100% ao longo do caminho Γ -M-K- Γ .

A projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada com intercalação de vanádio e concentração de 100% (Figura 5.39) evidencia o caráter antiferromagnético da estrutura, devido à compensação entre as componentes de spin *up* e spin *down*. Já

a projeção da densidade de estados (PDOS) sobre os átomos de vanádio intercalantes e sobre os átomos de selênio ligantes, que são os átomos que se ligam diretamente aos átomos de vanádio, (Figura 5.40) mostra que as novas bandas de energia que se encontram na região de gap da bicamada pura possuem principalmente a contribuição dos orbitais d dos átomos de vanádio. Além disso, destaca-se a hibridização entre os orbitais d dos átomos de vanádio com os orbitais dos átomos de selênio que participam diretamente da ligação.

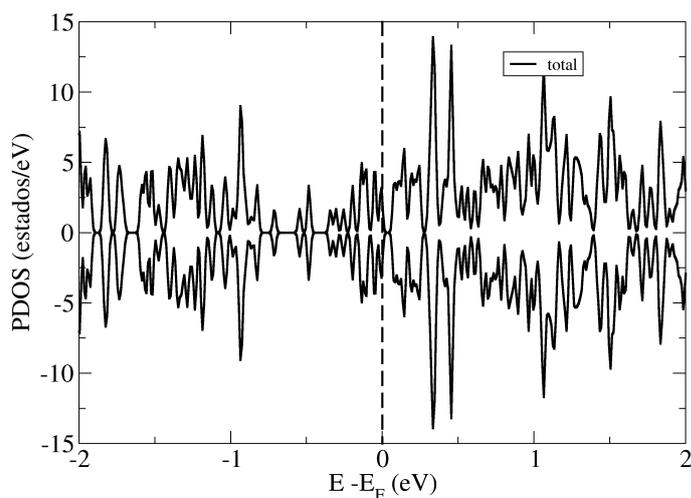


Figura 5.39: Projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada de MoSe_2 com intercalação de vanádio e concentração de 100%.

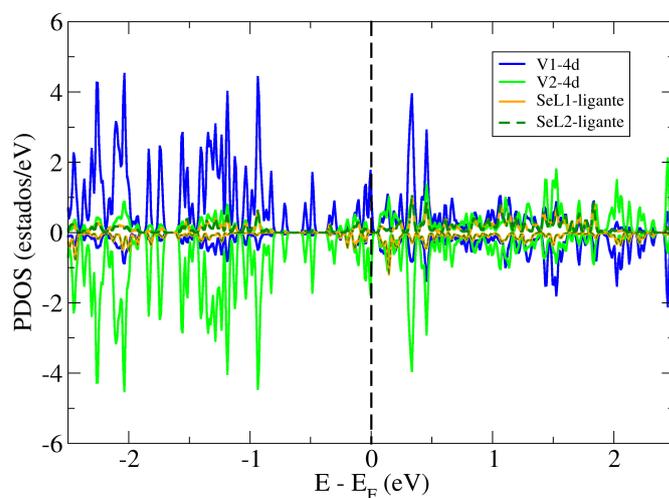


Figura 5.40: Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais d dos átomos de vanádio V1 e V2 (ver Figura 5.36) intercalantes e dos átomos de selênio ligantes da bicamada de MoSe_2 com concentração de 100%.

A análise de Bader foi feita para a estrutura da bicamada com intercalação de vanádio e para a mesma configuração de posições da bicamada removendo os átomos de vanádio. Em seguida, utilizando a expressão 5.5, foi possível verificar a transferência de $0,9e$ dos átomos de vanádio para os átomos de selênio e molibdênio primeiros vizinhos, de forma igualitária nas duas camadas, com valores de $0,4e$ e $0,07e$, respectivamente. A transferência igualitária de carga para os átomos de cada uma das camadas reafirma o caráter antiferromagnético da estrutura.

5.6.2 Concentração de 50%:

A concentração de 50% é obtida a partir da construção de uma supercélula $2 \times 1 \times 1$ da bicamada de MoSe_2 , com dimensões $a = 6,63 \text{ \AA}$, $b = 3,31 \text{ \AA}$ e $c = 30,00 \text{ \AA}$. Nessa nova célula unitária, composta por quatro moléculas de MoSe_2 foram intercalados dois átomos de vanádio na região entre as camadas. Diferenciando um pouco da adsorção na monocamada, que apresentava três posições distintas para posicionar os átomos de vanádio, na bicamada existem apenas duas. Isso ocorre porque as posições TMo e TSe definidas para a monocamada são equivalentes no contexto da bicamada, bastando construir duas configurações distintas de intercalação de vanádio, definidas como TMo e TH (Figura 5.41).

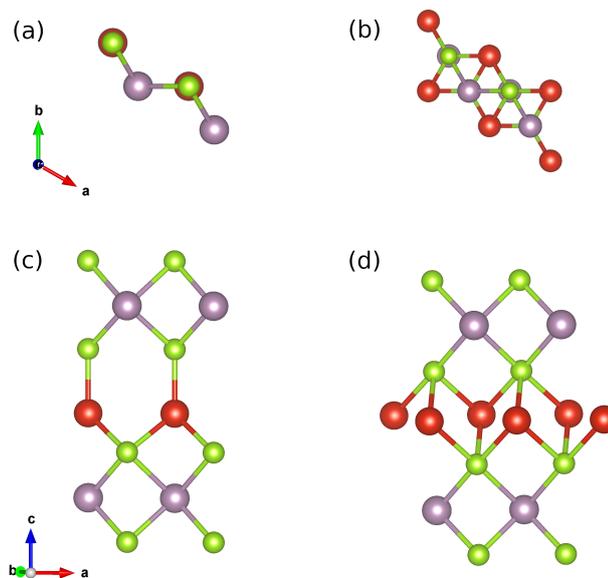


Figura 5.41: Geometria relaxada da bicamada de MoSe_2 com intercalação de vanádio e concentração de 50% em uma supercélula $2 \times 1 \times 1$. Vista superior da configuração (a) TMo e (b) TH. Vista frontal da configuração (c) TMo e (d) TH. Esferas lilases indicam átomos de molibdênio, esferas verdes os átomos de selênio e esferas vermelhas os átomos de vanádio.

Para verificar qual das duas configurações é energeticamente mais favorável foi feita a comparação entre as energias totais dos dois sistemas, utilizando a expressão:

$$\Delta E = E_{TMO} - E_{TH} \quad (5.9)$$

sendo que ΔE é a diferença de energia, E_{TMO} é a energia total da configuração TMO e E_{TH} é a energia total da configuração TH. O valor obtido foi de $\Delta E = -1,05 eV$, mostrando que a configuração TMO é mais estável que a configuração TH. Em seguida foram feitos os cálculos de relaxação para as duas situações distintas do ponto de vista de magnetização. Um com a polarização de spin dos dois átomos de vanádio alinhados de forma paralela, chamado de TMO-FM e um segundo sistema com polarização antiparalela, definida como configuração TMO-AFM. O estudo da estabilidade energética foi feita a partir da expressão 5.7, resultando no valor de $\Delta E = 0,59 eV$, indicando que a configuração TMO-FM é a mais estável. Por fim, utilizando a equação 5.8 foi feito o cálculo da energia de ligação por átomo de vanádio do sistema TMO-FM, obtendo o valor de $E_f = -4,30 eV/\text{Vanádio}$, indicando que o processo é exotérmico.

Foi possível verificar que as distâncias de ligação Mo-Se sofreram apresentam valores distintos nas duas camadas, sendo $d_{Mo-Se} = 2,57 \text{ \AA}$ na camada inferior e $d_{Mo-Se} = 2,54 \text{ \AA}$ na camada superior, mostrando uma leve expansão das ligações da camada inferior em comparação com a bicamada pura. As distâncias entre os átomos de Mo e Se do átomo de vanádio obtidas foram, na média, $d_{V-MoL1} = 3,22 \text{ \AA}$, $d_{V-SeL1} = 2,39 \text{ \AA}$, $d_{V-MoL2} = 4,55 \text{ \AA}$, $d_{V-SeL2} = 2,44 \text{ \AA}$ e $d_{V-V} = 3,31 \text{ \AA}$. Já as distâncias entre as camadas foram $d_{MoL1-MoL2} = 7,35 \text{ \AA}$ e $d_{SeL1-SeL2} = 3,88 \text{ \AA}$, resultando em uma espessura final de $10,66 \text{ \AA}$, gerando um aumento de 8% em relação à bicamada pura. Verificou-se ainda um momento magnético total de $3,81\mu_B$ por supercélula, sendo que desse total $1,81\mu_B$ é devido a contribuição de cada átomo de vanádio. Os átomos de molibdênio e selênio da camada inferior apresentam momento magnético em sentido oposto, com valor de $-0,17\mu_B$ e $-0,09\mu_B$, respectivamente, enquanto os átomos da camada superior apresentam momento magnético ainda menor, com valores de $-0,02\mu_B$ e $-0,01\mu_B$, para cada átomo de selênio e molibdênio, respectivamente. A densidade de polarização de spin da estrutura relaxada pode ser vista na Figura 5.42.

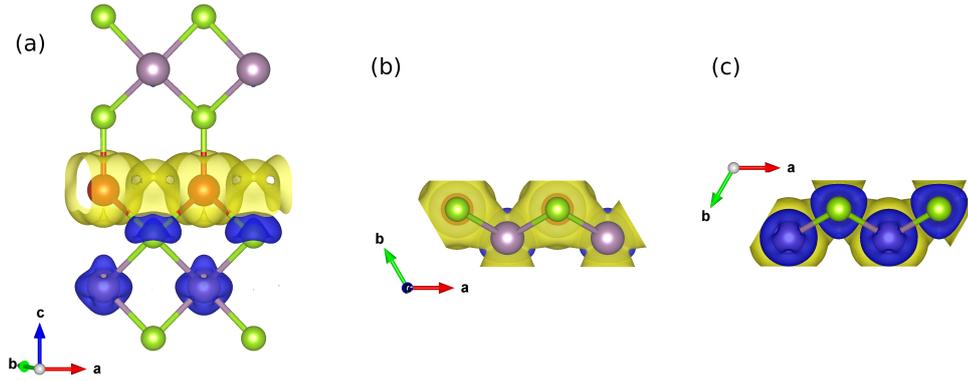


Figura 5.42: Densidade de polarização de spin da bicamada com intercalação de vanádio e concentração de 50%. Vista (a) frontal, (b) superior e (c) inferior. Cor amarela indica polarização de spin *up* e cor azul polarização de spin *down*. Isosuperfície de $0,004 e/\text{Å}^3$.

A projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada com intercalação e concentração de 50% foi feita utilizando um *grid* de pontos $k \ 2 \times 4 \times 1$. O resultado pode ser visto na Figura 5.43, evidenciando o caráter magnético da estrutura pela não compensação entre as componentes de spin *up* e spin *down*, principalmente próximo dos valores $-0,81 eV$ e $-1,53 eV$. Já a projeção da densidade de estados (PDOS) sobre os átomos de vanádio intercalantes e sobre os átomos de selênio ligantes (Figura 5.44) mostra que a região do gap de energia da bicamada pura passa a ser ocupada principalmente pelos orbitais *d* dos átomos de vanádio. Verifica-se ainda a hibridização desses orbitais *d* com os orbitais dos átomos de selênio.

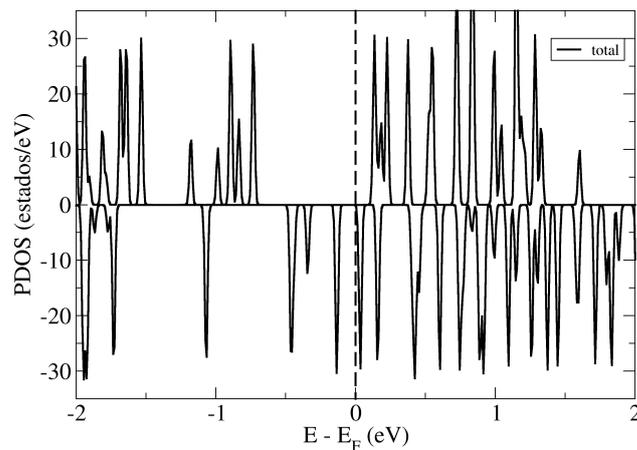


Figura 5.43: Projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada com intercalação de vanádio e concentração de 50%.

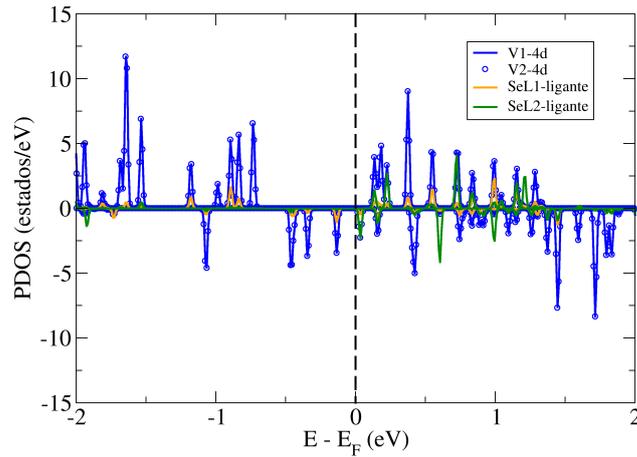


Figura 5.44: Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais d dos átomos de vanádio V1 e V2 intercalantes (ver Figura 5.41) e dos átomos de selênio ligantes da bicamada com concentração de 50%.

A análise de Bader foi feita para a estrutura com intercalação de vanádio e para a estrutura onde os átomos de vanádio são removidos do interior da bicamada, preservando as posições dos átomos de molibdênio e selênio. Com os dados da análise de Bader e a partir da expressão 5.5, foi possível verificar a transferência de $1,61 e$ dos átomos de vanádio para os átomos de molibdênio e selênio das camadas, sendo que cada átomo de selênio recebeu em média $0,52 e$ enquanto os átomos de molibdênio receberam em média $0,14 e$.

5.6.3 Concentração de 12,5%:

A concentração de 12,5% foi obtida por meio da intercalação de dois átomos de vanádio no interior da supercélula $4 \times 2 \times 1$ da bicamada de MoSe_2 . A fim de verificar qual configuração de intercalação apresenta a maior estabilidade, foram feitos os cálculos de relaxação para as duas configurações possíveis, TMo e TH (Figura 5.45), e em seguida feito o cálculo utilizando a equação 5.9. O valor obtido foi $\Delta E = 3,93 eV$, indicando que a configuração TH é energeticamente mais favorável. As dimensões obtidas para a supercélula $4 \times 2 \times 1$ foram $a = 13,26 \text{ \AA}$, $b = 6,63 \text{ \AA}$ e $c = 30,00 \text{ \AA}$. Os cálculos de relaxação foram feitos considerando também duas condições de polarização de spin, dos átomos de vanádio. Em uma delas, com alinhamento paralelo, chamado de FM e na outra com alinhamento antiparalelo, chamado de AFM, que também foram avaliadas do ponto de vista energético, agora utilizando a equação 5.7, obtendo o valor de $\Delta E = 1 meV$,

indicando a possibilidade de coexistência das fases FM e AFM em $T = 0 K$. Por esse motivo, foi feita a escolha de estudar as propriedades eletrônicas da configuração TH-FM.

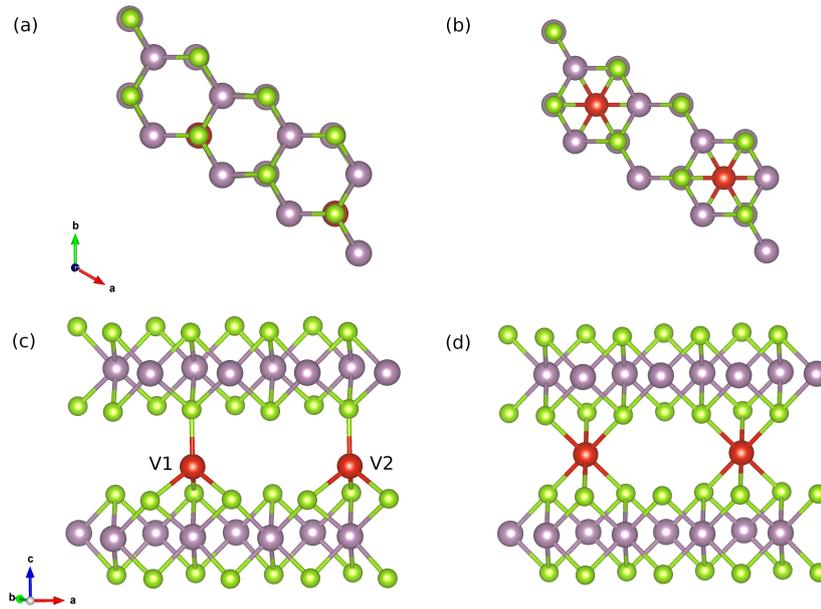


Figura 5.45: Geometria relaxada da bicamada de MoSe_2 com intercalação de vanádio e concentração de 12,5% em uma supercélula $4 \times 2 \times 1$. Vista superior da configuração (a) TMO e (b) TH. Vista frontal da configuração (c) TMO e (d) TH. Esferas lilases indicam os átomos de molibdênio, esferas verdes os átomos de selênio e esferas vermelhas os átomos de vanádio.

As distâncias de ligação entre os átomos das camadas permaneceu constante com valor de $d_{\text{Mo-Se}} = 2,54 \text{ \AA}$, apenas havendo um aumento de $0,01 \text{ \AA}$ quando a medida da distância de ligação envolve um átomo de selênio que também se liga a um átomo de vanádio, passando a ser de $d_{\text{Mo-Se}} = 2,55 \text{ \AA}$. Já as distâncias de ligação relacionadas ao átomo de vanádio permaneceram iguais nas duas camadas, sendo elas na média $d_{\text{V-MoL1}} = d_{\text{V-MoL2}} = 3,90 \text{ \AA}$, $d_{\text{V-SeL1}} = d_{\text{V-SeL2}} = 2,56 \text{ \AA}$ e $d_{\text{V-V}} = 6,63 \text{ \AA}$. Já as distâncias obtidas entre as camadas foram $d_{\text{MoL1-MoL2}} = 6,79 \text{ \AA}$ e $d_{\text{SeL1-SeL2}} = 3,42 \text{ \AA}$, resultando em uma espessura final de $10,14 \text{ \AA}$, que representa um aumento de 2,7% em relação à bicamada pura. O cálculo da energia de ligação por átomo de vanádio foi feito utilizando a equação 5.8, resultando no valor de $E_l = -3,17 \text{ eV/Vanádio}$, indicando que o processo de formação é exotérmico. A estrutura apresenta momento magnético total de $9,34 \mu_B$ por supercélula, resultado da contribuição de $2,78 \mu_B$ de cada átomo de vanádio, valores de $0,05 \mu_B$ e $0,31 \mu_B$ para os átomos de molibdênio e $-0,001 \mu_B$ para os átomos de selênio. A Figura 5.46 mostra a densidade de polarização de spin da estrutura, evidenciando os diferentes valores de polarização dos átomos de molibdênio.

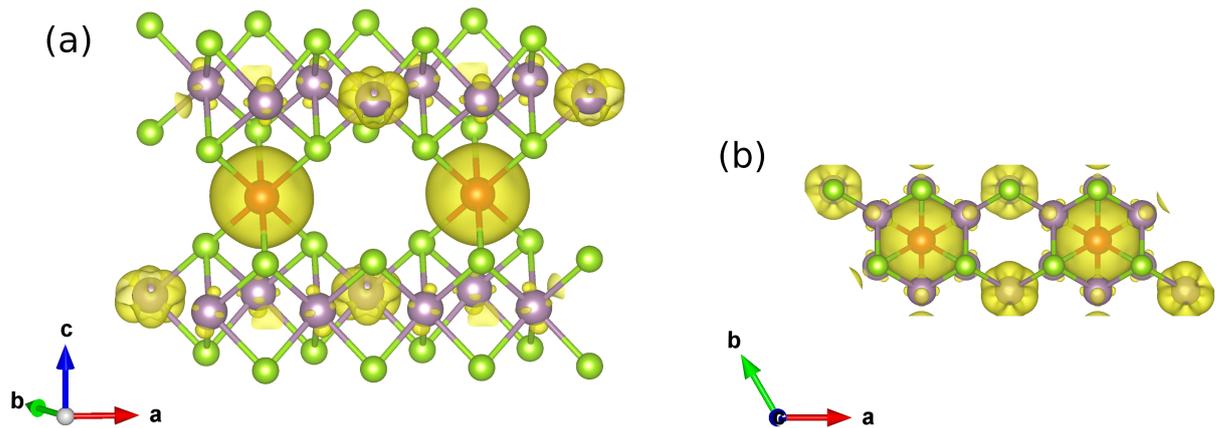


Figura 5.46: Densidade de polarização de spin da bicamada com concentração de 12,5% na configuração TH-FM. Vista (a) frontal e (b) superior. A cor amarela indica polarização de spin *up*. Isosuperfície de $0,004 e/\text{Å}^3$.

A projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada com intercalação e concentração de 12,5% (Figura 5.47) foi feita utilizando um *grid* de pontos $k 2 \times 4 \times 1$, e evidencia a condição ferromagnética do material, pelo desbalanço entre as componentes de spin *up* e spin *down*, principalmente logo abaixo do nível de Fermi e próximo do valor de $-1,35 eV$. Foi feito ainda o cálculo da projeção da densidade de estados (PDOS) sobre os orbitais *d* dos átomos de vanádio intercalantes e sobre os átomos de selênio ligantes. O resultado pode ser visto na Figura 5.48, sendo possível verificar uma ocupação pequena dos orbitais *d* dos átomos de vanádio intercalantes na região de gap da bicamada pura, havendo apenas um pico próximo do valor de $-1,35 eV$ e próximo do nível de Fermi. Além disso, ocorre a superposição dos orbitais *d* dos átomos de vanádio e a superposição dos orbitais dos átomos de selênio ligantes das duas camadas, além da hibridização entre os orbitais *d* dos átomos de vanádio com os orbitais dos átomos de selênio que participam diretamente da ligação.

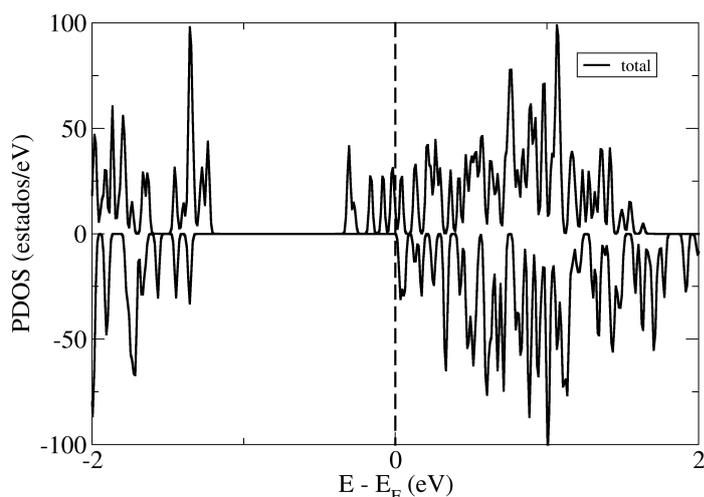


Figura 5.47: Projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada com concentração de 12,5% na configuração TH-FM.

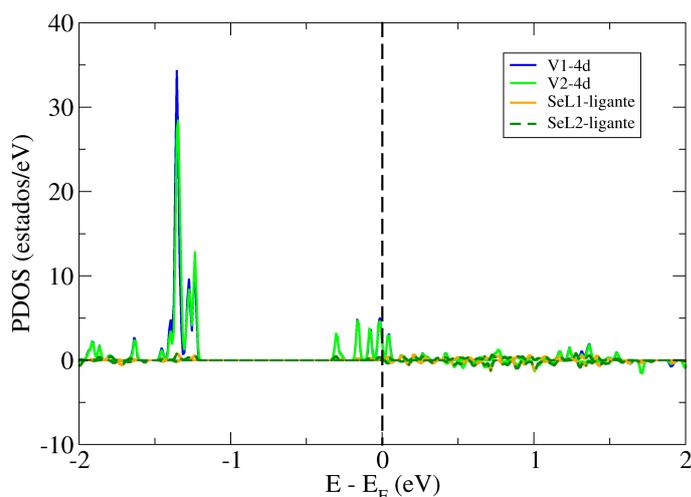


Figura 5.48: Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais s , p e d dos átomos de vanádio V1 e V2 intercalantes (ver Figura 5.45) e sobre os átomos de selênio ligantes da bicamada com concentração de 12,5%.

A checagem da transferência de carga foi feita utilizando a equação 5.5 a partir dos resultados obtidos da análise de Bader das duas estruturas necessárias, sendo elas, a bicamada com intercalação de vanádio na concentração de 12,5% e a mesma estrutura removendo os átomos de vanádio, preservando as posição dos demais átomos. Foi possível verificar a transferência de 1,98 e dos átomos de vanádio para os átomos da bicamada, sendo que cada átomo de selênio recebeu em média 0,14 e enquanto cada átomo de molibdênio recebeu em média 0,02 e .

5.6.4 Concentração de 3%:

A concentração de 3% foi obtida por meio da intercalação de um único átomo de vanádio no interior da supercélula $4 \times 4 \times 1$ da bicamada de MoSe_2 . A fim de verificar qual posição de intercalação possui maior favorecimento energético foram feitos os cálculos de relaxação para as duas configurações possíveis TMo e TH (Figura 5.49). A verificação foi feita utilizando a equação 5.9, obtendo o valor de $\Delta E = -60 \text{ meV}$, indicando que a configuração TMo é a mais estável. A supercélula $4 \times 4 \times 1$ ficou quatro vezes maior que a célula unitária nas direções $\hat{\mathbf{a}}$ e $\hat{\mathbf{b}}$, resultando nos valores de $a = b = 13,26 \text{ \AA}$ e $c = 30,00 \text{ \AA}$. Para essa concentração em particular não foram feitos os cálculos com diferentes condições iniciais de alinhamento da polarização de spin, já que a supercélula possui apenas um átomo de vanádio.

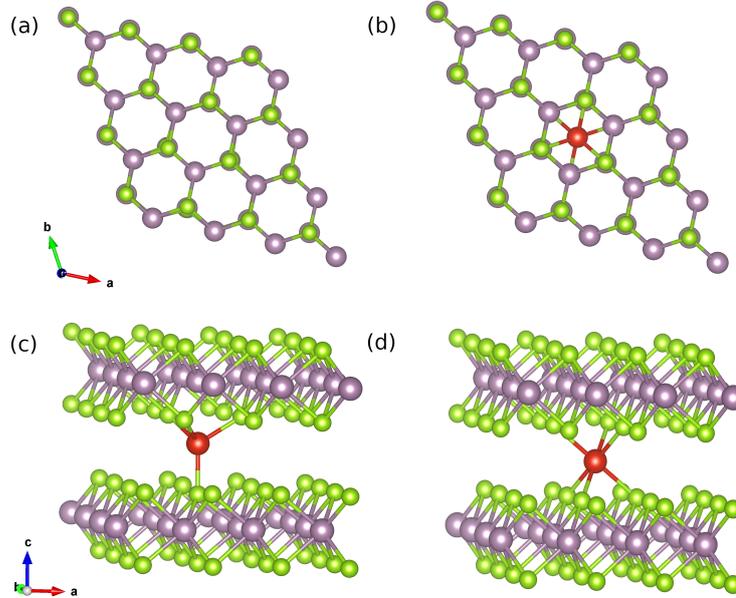


Figura 5.49: Geometria relaxada da bicamada de MoSe_2 com intercalação de vanádio e concentração de 3% em uma supercélula $4 \times 4 \times 1$. Vista superior da configuração (a) TMo e (b) TH. Vista frontal da configuração (c) TMo e (d) TH.

Em seguida foi feito o cálculo da energia de ligação por átomo de vanádio para esse sistema, seguindo a equação 5.10, sendo que E_l é a energia de formação por átomo de vanádio, E_{inter} é a energia da bicamada com intercalação, E_{puro} é a energia da bicamada pura e $E(V)$ é a energia de um átomo de vanádio isolado. O valor obtido para a configuração TMo-FM foi $E_l = -2,88 \text{ eV/Vanádio}$.

$$E_l = E_{inter} - (E_{puro} + E(V)). \quad (5.10)$$

As distâncias de ligação entre os átomos das camadas permaneceu constante, com valor obtido de $d_{Mo-Se} = 2,54 \text{ \AA}$, quando os átomos de selênio considerados não fazem ligação com o átomo de vanádio. Por outro lado, quando a distância de ligação considera um átomo de selênio que também se liga ao átomo de vanádio os valores obtidos para as distâncias interatômicas foram $d_{Mo-Se} = 2,49 \text{ \AA}$ na camada inferior (L1) e $d_{Mo-Se} = 2,63 \text{ \AA}$ na camada superior (L2). Em comparação com as distâncias de ligação na bicamada pura houve uma redução de $0,05 \text{ \AA}$ e uma expansão de $0,09 \text{ \AA}$, respectivamente. Investigando as distâncias de ligação envolvendo o átomo de vanádio foram obtidos os valores de $d_{V-MoL1} = 4,35 \text{ \AA}$, $d_{V-MoL2} = 2,90 \text{ \AA}$, $d_{V-SeL1} = 2,35 \text{ \AA}$, $d_{V-SeL2} = 2,38 \text{ \AA}$ e $d_{V-V} = 13,26 \text{ \AA}$. Já as distâncias entre as camadas foram $d_{MoL1-MoL2} = 6,72 \text{ \AA}$ e $d_{SeL1-SeL2} = 3,37 \text{ \AA}$, resultando em uma espessura de $10,09 \text{ \AA}$, que representa um aumento de $2,2\%$ em relação a bicamada pura. O momento magnético total obtido foi de $5,00 \mu_B$ por supercélula, resultado da contribuição de $2,56 \mu_B$ do átomo de vanádio, e de cada átomo de molibdênio da camada L1 e L2 da primeira vizinhança do átomo de vanádio, com valores de $0,07 \mu_B$ e $0,23 \mu_B$, respectivamente. Por outro lado, os átomos de selênio que se ligam ao átomo de vanádio apresentam momento magnético com sentido oposto, com valor de $-0,01 \mu_B$ por átomo. A Figura 5.50 apresenta a densidade de polarização de spin da estrutura relaxada.

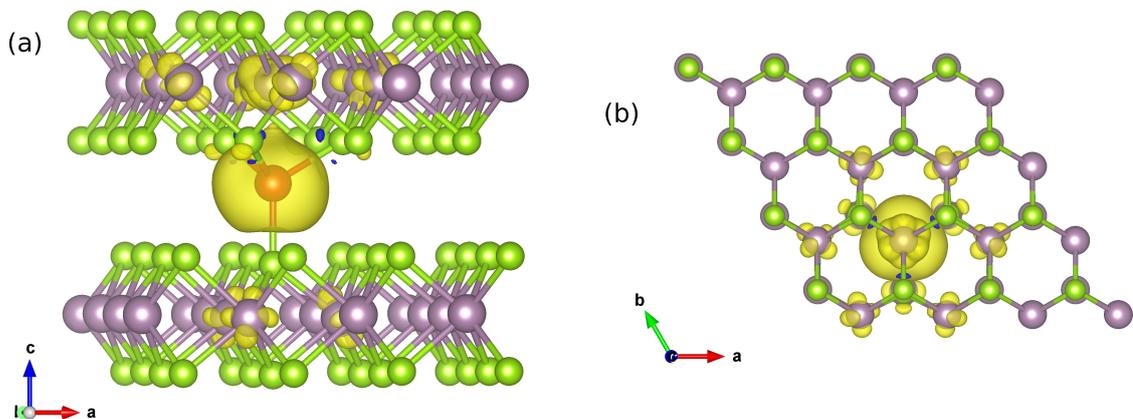


Figura 5.50: Densidade de polarização de spin da bicamada de MoSe_2 com intercalação de vanádio com concentração de 3% . Vista (a) frontal e (b) superior. A cor amarela indica polarização de spin up e a cor azul polarização de spin down. Isosuperfície de $0,004 e/\text{\AA}^3$.

Utilizado um *grid* de pontos $k \ 3 \times 3 \times 1$ foi feito o cálculo da estrutura eletrônica de bandas, fazendo a separação entre bandas com spin *up* e bandas com spin *down*, ao longo do caminho Γ -M-K- Γ na primeira zona de Brillouin. A Figura 5.51 mostra um comportamento semelhante ao apresentado pela monocamada com adsorção de vanádio na posição TMo, onde surgem estados bem localizados na região de gap da bicamada

pura. Além disso, para elétrons com spin *up*, ocorre a transição entre gap indireto para gap direto no ponto K, com valor calculado de $0,50\text{ eV}$. Já para os elétrons com spin *down*, mantem-se o gap indireto entre os pontos K e Γ , cujo valor calculado é $1,28\text{ eV}$.

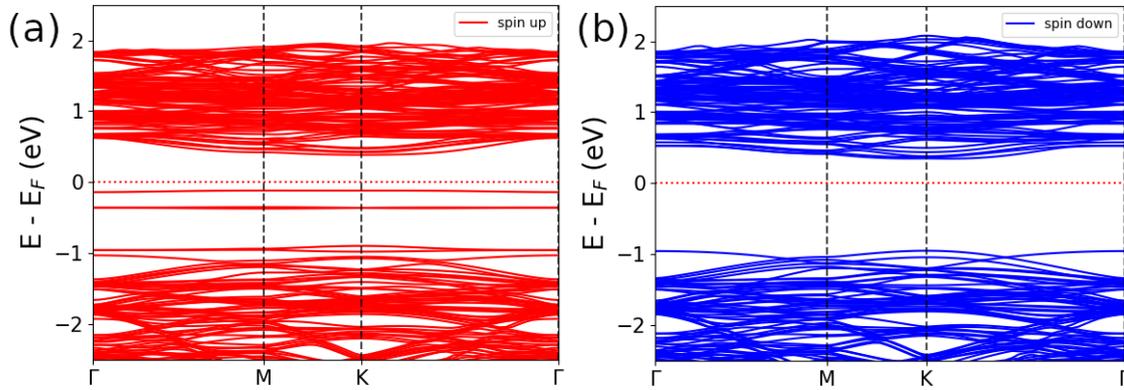


Figura 5.51: Estrutura eletrônica de bandas com separação entre spin *up* e spin *down* da bicamada de MoSe_2 com intercalação de vanádio com concentração de 3% ao longo do caminho Γ -M-K- Γ . (a) bandas com spin *up* e (b) bandas com spin *down*.

A projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada com intercalação e concentração de 3% (Figura 5.52) mostra que o caráter magnético está diretamente ligado às novas bandas abaixo do nível de Fermi, nos valores de $-0,11\text{ eV}$, $-0,35\text{ eV}$ e $-0,93\text{ eV}$. Para melhor entender a origem das novas bandas foi feita a projeção da densidade de estados (PDOS) sobre o átomo de vanádio intercalante e dos átomos de selênio ligantes das duas camadas. O resultado pode ser visto na Figura 5.53, evidenciando o surgimento de picos bem localizados, relacionados aos orbitais $4d$ do átomo de vanádio, próximos dos valores de $-0,11\text{ eV}$, $-0,35\text{ eV}$ e $-0,93\text{ eV}$, relacionados às bandas de energia bem localizadas na Figura 5.51. Nota-se ainda a hibridização entre o orbital d do átomo de vanádio com os orbitais dos átomos de selênio que se ligam diretamente a ele, principalmente nas regiões de energia entre $-2,00\text{ eV} \leftrightarrow -1,00\text{ eV}$.

Para verificar de forma numérica a transferência de carga foi inicialmente feita a análise de Bader da supercélula da bicamada com intercalação de vanádio e concentração de 3% e da mesma estrutura removendo o átomo de vanádio intercalante. Em seguida, utilizando a equação 5.5 verificou-se que $0,88\text{ e}$ são transferidos do átomo de vanádio para os átomos das camadas. Cada átomo de molibdênio mais próximo do átomo de vanádio recebe em média $0,02\text{ e}$ enquanto que os átomos de selênio que se ligam diretamente ao vanádio recebem em média $0,19\text{ e}$ e $0,15\text{ e}$, nas camadas L1 e L2, respectivamente.

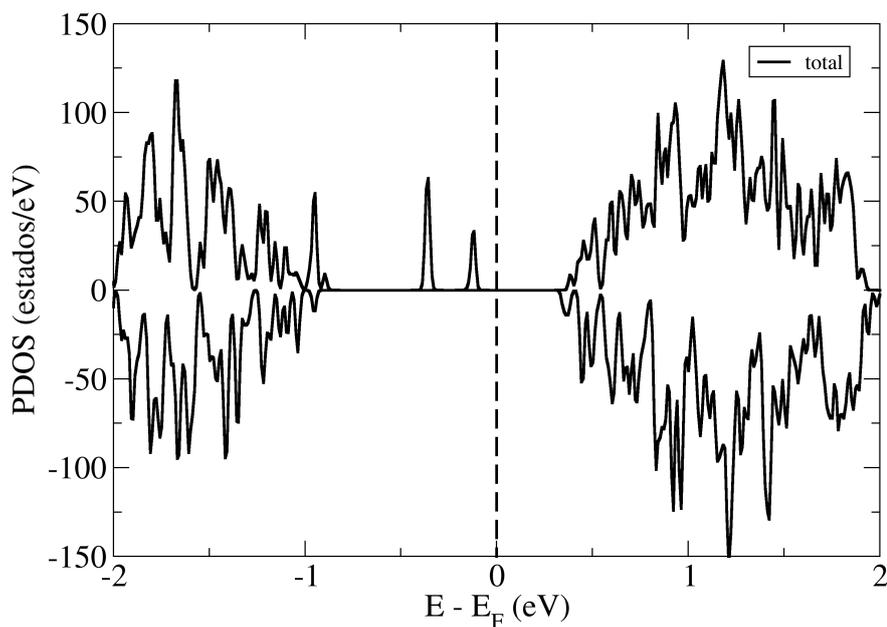


Figura 5.52: Projeção da densidade de estados (PDOS) total da bicamada com intercalação de vanádio e concentração de 3%.

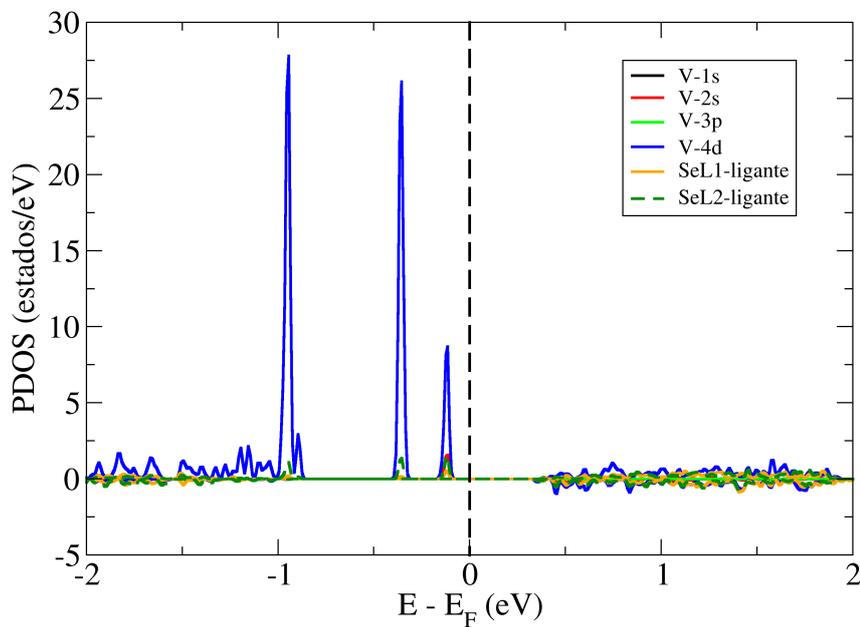


Figura 5.53: Projeção da densidade de estados (PDOS) dos orbitais s , p e d do átomo de vanádio intercalante e dos átomos de selênio ligantes da bicamada com concentração de 3%.

5.6.5 Comparação entre as diferentes concentrações:

Uma vez apresentados os resultados obtidos para cada uma das concentrações de intercalação de vanádio, podemos comparar alguns desses resultados a fim de melhor entender como o processo de intercalação altera as propriedades da bicamada de MoSe₂. Se compararmos as estruturas energeticamente mais favoráveis de cada concentração é possível notar que existe um aumento no valor da energia de ligação por átomo de vanádio, proporcional ao aumento da concentração de átomos intercalantes. Os resultados estão apresentados na Figura 5.54. Os valores variam portanto em uma faixa de aproximadamente 2,06 Å, onde quanto maior é a concentração de vanádio maior é a energia de formação por átomo.

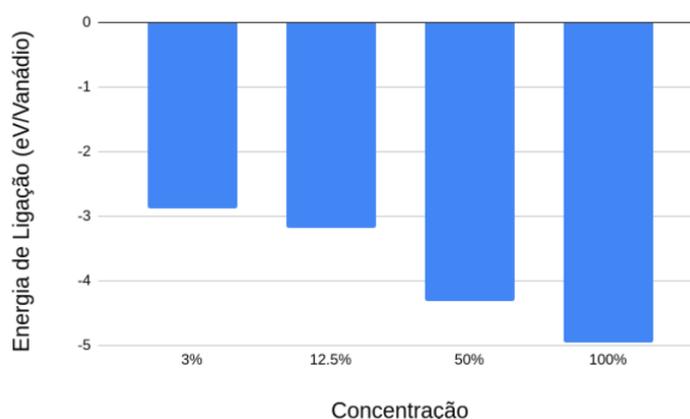


Figura 5.54: Comparação entre as energias de ligação por átomo de vanádio para as estruturas mais favoráveis de cada concentração de intercalação na bicamada de MoSe₂. Resultados negativos indicam processo exotérmico.

Outro ponto que pode ser notado é o aumento da distância entre as camadas ($d_{MoL1-MoL2}$), bem como o aumento da região de intercalação ($d_{SeL1-SeL2}$) quando ocorre o aumento da concentração de vanádio intercalante (Figura 5.55). Ta e 100%, representando crescimento de 2,2%, 2,7%, 8,2% e 21,3%, para as concentrações de 3%, 12,5%, 50% e 100%, respectivamente. Outro parâmetro que podemos comparar é o momento magnético total das estruturas. Os valores listados na Tabela V.4 mostram que existe a tendência de perda de momento magnético à medida que a concentração de vanádio aumenta. Verifica-se ainda que a concentração de 3% apresenta o maior momento magnético total por átomo de vanádio, com valor de $5,00\mu_B$.

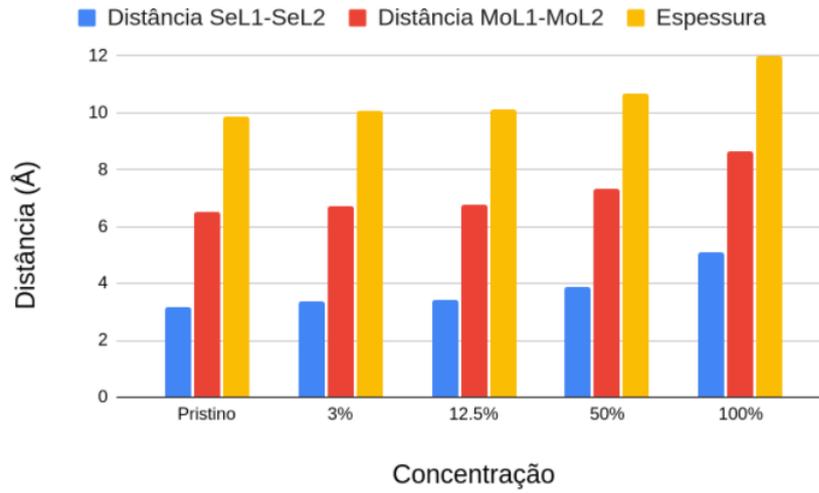


Figura 5.55: Comparação entre as distâncias entre camadas, $d_{MoL1-MoL2}$, região de intercalação, $d_{SeL1-SeL2}$ e espessura final da bicamada de $MoSe_2$ para diferentes concentrações de vanádio.

Tabela V.4: Valores finais de momento magnético total por átomo de vanádio para as configurações energeticamente mais favoráveis de intercalação de vanádio na bicamada de $MoSe_2$. $U = 3,0 eV$.

Concentração	Momento Magnético Total
3%	5,00 μ_B /Vanádio
12,5%	4,67 μ_B /Vanádio
50%	1,90 μ_B /Vanádio
100%	0,00 μ_B /Vanádio

Capítulo VI

Conclusão

O estudo de materiais bidimensionais apresenta-se como uma maneira de desenvolver novos dispositivos com potencial aplicação em sistemas eletrônicos. Em particular, o disseleneto de molibdênio, que de forma mais ampla era investigado em sua estrutura bulk passou a ser considerado um bom candidato para a construção de estruturas bidimensionais. O isolamento da monocamada de MoSe₂ resultou na transição de gap indireto para gap direto, com valor de 1,45 eV, mantendo as propriedades estruturais e magnéticas do material inalterada. Já os processos de dopagem e adsorção de vanádio geraram não apenas alterações das características eletrônicas, com o surgimento de novas bandas na região de gap da estrutura pura, mas também um aumento na magnetização do sistema, que passou de não magnético para uma magnetização total de 1,07 μ_B para a estrutura com dopagem e 5,00 μ_B para a estrutura com adsorção.

A bicamada de MoSe₂ preservou o gap indireto do material bulk, havendo apenas o aumento no seu valor, que foi de 0,83 eV para 1,18 eV. O processo de intercalação de vanádio na bicamada com diferentes concentrações resultou em diferentes comportamentos da magnetização do material, partindo de 5,00 μ_B por átomo de vanádio na concentração de 3% e se anulando para a concentração de 100%. Além disso, ocorreu o aumento da espessura da bicamada, que inicialmente era de 9,87 Å quando pura, chegando a 11,98 Å na concentração de 100%, representando um aumento de aproximadamente 22%. Por fim, foi possível notar que o processo de intercalação de vanádio, e principalmente a variação de sua concentração, é uma forte ferramenta de controle da magnetização do material, tendo sido obtidas estruturas com momento magnético total nulo (Seção 5.6.1), até momento magnético total de 5,00 μ_B/V (Seção 5.6.4).

Metas Futuras

Ao fim dessa dissertação foi possível perceber que diversas são as maneiras de alterar as propriedades estruturais e eletrônicas de materiais bidimensionais, em especial o disseleneto de molibdênio. Os processos de dopagem, adsorção e intercalação mostraram-se promissores para tal objetivo, havendo inclusive trabalhos experimentais nesse sentido [35, 40].

Um método que vem sendo reportado em literatura, mas que não foi abordado nesse trabalho, é a combinação do uso dos processos descritos anteriormente com a aplicação de pressão [38, 52], que pode ser feita de duas formas. A primeira delas na monocamada, forçando a compressão ou a expansão das ligações Mo-Se, ou seja, aplicação de pressão nas direções paralelas ao plano da camada. A segunda é a aplicação de pressão na estrutura da bicamada, na direção perpendicular aos planos, buscando controlar a magnetização final da estrutura.

Existe a possibilidade de combinar a intercalação na bicamada de MoSe_2 com a adsorção de átomos na camada superior, resultando na formação de não apenas planos paralelos à bicamada, mas também planos perpendiculares. E de forma geral fazer o estudo de simulações de dinâmica molecular para verificar a estabilidade das estruturas obtidas.

Referências Bibliográficas

- [1] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), pp.666-669.
- [2] X. Tong, X. Zhan, D. Rawach, Z. Chen, G. Zhang, and S. Sun, “Low-dimensional catalysts for oxygen reduction reaction,” *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 30, no. 6, pp. 787–795, 2020.
- [3] P. Forouzandeh and S. C. Pillai, “Two-dimensional (2d) electrode materials for supercapacitors,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 41, pp. 498–505, 2021.
- [4] P. d. A. Dominike, I. S. de Oliveira, J. B. Oliveira, W. L. Scopel, and R. Miwa, “Magnetic switch and electronic properties in chromium-intercalated two-dimensional $g\text{ep}3$,” *Physical Review Materials*, vol. 5, no. 5, p. 054002, 2021.
- [5] J. Wan, S. D. Lacey, J. Dai, W. Bao, M. S. Fuhrer, and L. Hu, “Tuning two-dimensional nanomaterials by intercalation: materials, properties and applications,” *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 24, pp. 6742–6765, 2016.
- [6] M. S. Stark, K. L. Kuntz, S. J. Martens, and S. C. Warren, “Intercalation of layered materials from bulk to 2d,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 27, p. 1808213, 2019.
- [7] T. Woźniak, P. Scharoch, and M. Winiarski. “Structural parameters and electronic structure of monolayers of transition metal dichalcogenides from ab initio calculations,” *Acta Physica Polonica A*, vol. 129, no. 1a, 2016.
- [8] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nature nanotechnology*, vol. 7, no. 11, pp. 699–712, 2012.

- [9] J. Gusakova, X. Wang, L. L. Shiau, A. Krivosheeva, V. Shaposhnikov, V. Borisenko, V. Gusakov, and B. K. Tay, “Electronic properties of bulk and monolayer tmds: theoretical study within dft framework (gvj-2e method),” *physica status solidi (a)*, vol. 214, no. 12, p. 1700218, 2017.
- [10] S. K. Pandey, R. Das, and P. Mahadevan, “Layer-dependent electronic structure changes in transition metal dichalcogenides: the microscopic origin,” *ACS omega*, vol. 5, no. 25, pp. 15169–15176, 2020.
- [11] D. Le, A. Barinov, E. Preciado, M. Isarraraz, I. Tanabe, T. Komesu, C. Troha, L. Bartels, T. S. Rahman, and P. A. Dowben, “Spin–orbit coupling in the band structure of monolayer wse₂,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, no. 18, p. 182201, 2015.
- [12] T. H. Lau, X. Lu, J. Kulhavy, S. Wu, L. Lu, T.-S. Wu, R. Kato, J. S. Foord, Y.-L. Soo, K. Suenaga, and S. C. E. Tsang, “Transition metal atom doping of the basal plane of mos₂ monolayer nanosheets for electrochemical hydrogen evolution,” *Chem. Sci.*, vol. 9, pp. 4769–4776, 2018.
- [13] M. Li, F. Lan, W. Yang, Z. Ji, Y. Zhang, N. Xi, X. Xin, X. Jin, and G. Li, “Influence of mos₂-metal interface on charge injection: a comparison between various metal contacts,” *Nanotechnology*, vol. 31, no. 39, p. 395713, 2020.
- [14] S. J. Yun, D. L. Duong, D. M. Ha, K. Singh, T. L. Phan, W. Choi, Y.-M. Kim, and Y. H. Lee, “Ferromagnetic order at room temperature in monolayer wse₂ semiconductor via vanadium dopant,” *Advanced Science*, vol. 7, no. 9, p. 1903076, 2020.
- [15] H. Cai, Y. Yu, Y.-C. Lin, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, and K. Xiao, “Heterogeneities at multiple length scales in 2d layered materials: From localized defects and dopants to mesoscopic heterostructures,” *Nano Research*, vol. 14, no. 6, pp. 1625–1649, 2021.
- [16] A. Han, X. Zhou, X. Wang, S. Liu, Q. Xiong, Q. Zhang, L. Gu, Z. Zhuang, W. Zhang, F. Li, et al., “One-step synthesis of single-site vanadium substitution in 1t-ws₂ monolayers for enhanced hydrogen evolution catalysis,” *Nature communications*, vol. 12, no. 1, pp. 1–10, 2021.

- [17] Z. Huang, G. Hao, C. He, H. Yang, L. Xue, X. Qi, X. Peng, and J. Zhong, “Density functional theory study of fe adatoms adsorbed monolayer and bilayer mos2 sheets,” *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 8, p. 083706, 2013.
- [18] S. Ahmad and S. Mukherjee, “A comparative study of electronic properties of bulk mos2 and its monolayer using dft technique: application of mechanical strain on mos2 monolayer,” 2014.
- [19] M. Rajapakse, B. Karki, U. O. Abu, S. Pishgar, M. R. K. Musa, S. S. Riyadh, M. Yu, G. Sumanasekera, and J. B. Jasinski, “Intercalation as a versatile tool for fabrication, property tuning, and phase transitions in 2d materials,” *npj 2D Materials and Applications*, vol. 5, no. 1, pp. 1–21, 2021.
- [20] V. P. Ningrum, B. Liu, W. Wang, Y. Yin, Y. Cao, C. Zha, H. Xie, X. Jiang, Y. Sun, S. Qin, et al., “Recent advances in two-dimensional magnets: Physics and devices towards spintronic applications,” *Research*, vol. 2020, 2020.
- [21] R. Li, L. Zhang, S. Zhu, S. Fu, X. Dong, S. Ida, L. Zhang, and L. Guo, “Layered δ -mno2 as an active catalyst for toluene catalytic combustion,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 602, p. 117715, 2020.
- [22] L. Zhang, S. Zhu, R. Li, W. Deng, C. Hong, D. Liu, and L. Guo, “Ag-doped δ -mno2 nanosheets as robust catalysts for toluene combustion,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 3, no. 12, pp. 11869–11880, 2020.
- [23] A. L. Coughlin, D. Xie, X. Zhan, Y. Yao, L. Deng, H. Hewa-Walpitage, T. Bontke, C.-W. Chu, Y. Li, J. Wang, et al., “Van der waals superstructure and twisting in self-intercalated magnet with near room-temperature perpendicular ferromagnetism,” *Nano letters*, vol. 21, no. 22, pp. 9517–9525, 2021.
- [24] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 395502, sep 2009.

- [25] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Computational materials science*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
- [26] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, “Band theory and mott insulators: Hubbard u instead of stoner i ,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, pp. 943–954, Jul 1991.
- [27] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky, “Density-functional theory and nio photoemission spectra,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, pp. 16929–16934, Dec 1993.
- [28] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, “Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators,” *Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. R5467–R5470, Aug 1995.
- [29] M. Cococcioni and S. De Gironcoli, “Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the lda+ u method,” *Physical Review B*, vol. 71, no. 3, p. 035105, 2005.
- [30] Z. Xu, Y. V. Joshi, S. Raman, and J. R. Kitchin, “Accurate electronic and chemical properties of 3d transition metal oxides using a calculated linear response u and a dft+ u (v) method,” *The Journal of chemical physics*, vol. 142, no. 14, p. 144701, 2015.
- [31] J. Kaczowski and A. Jezierski, “Dft+ u calculations of transition metal doped aln,” *Acta Physica Polonica A*, vol. 116, no. 5, pp. 924–926, 2009.
- [32] M. Ong, Q. Campbell, I. Dabo, and R. A. Jishi, “First-principles investigation of bivo₃ for thermochemical water splitting,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 3, pp. 1425–1430, 2019.
- [33] W. Azouzi, I. Benabdallah, A. Sibari, H. Labrim, and M. Benaissa, “Structural and optical properties of lafe_{1-x}vxo₃ as predicted by a dft study,” *Materials Today Communications*, vol. 26, p. 101876, 2021.
- [34] H. I. Jeong, S. Park, H. I. Yang, and W. Choi, “Electrical properties of mose₂ metal-oxide-semiconductor capacitors,” *Materials Letters*, vol. 253, pp. 209–212, 2019.

- [35] Y. Xia, L. Wei, J. Deng, L. Zong, C. Wang, X. Chen, F. Liang, C. Luo, W. Bao, Z. Xu, et al., “Tuning electrical and optical properties of mose2 transistors via elemental doping,” *Advanced Materials Technologies*, vol. 5, no. 7, p. 2000307, 2020.
- [36] J. Reyes-Retana and F. Cervantes-Sodi, “Spin-orbital effects in metal-dichalcogenide semiconducting monolayers,” *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1–10, 2016.
- [37] D. Çakır, C. Sevik, and F. M. Peeters, “Engineering electronic properties of metal–mose 2 interfaces using self-assembled monolayers,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 46, pp. 9842–9849, 2014.
- [38] H. Zhang, X.-L. Fan, Y. Yang, and P. Xiao, “Strain engineering the magnetic states of vacancy-doped monolayer mose2,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 635, pp. 307–313, 2015.
- [39] A. Shafqat, T. Iqbal, and A. Majid, “A dft study of intrinsic point defects in monolayer mose2,” *AIP Advances*, vol. 7, no. 10, p. 105306, 2017.
- [40] M. Dau, C. Vergnaud, M. Gay, C. Alvarez, A. Marty, C. Beigné, D. Jalabert, J.-F. Jacquot, O. Renault, H. Okuno, et al., “Van der waals epitaxy of mn-doped mose2 on mica,” *APL Materials*, vol. 7, no. 5, p. 051111, 2019.
- [41] Z. Lin, H. Yan, J. Liu, and Y. An, “Defects engineering monolayer mose2 magnetic states for 2d spintronic device,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 774, pp. 160–167, 2019.
- [42] A. A. Koós, P. Vancsó, M. Szendro, G. Dobrik, D. Antognini Silva, Z. I. Popov, P. B. Sorokin, L. Henrard, C. Hwang, L. P. Biró, et al., “Influence of native defects on the electronic and magnetic properties of cvd grown mose2 single layers,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 40, pp. 24855–24864, 2019.
- [43] Z. Lin, B. Fu, and Y. An, “Effects of defects and anions on the geometry, electronic structures and exchange interaction of fe-doped 2h-mose2 monolayer,” *Applied Surface Science*, vol. 528, p. 146960, 2020.
- [44] X. Zhao, X. Zhang, T. Wang, S. Wei, and L. Yang, “Effective n-type f-doped mose 2 monolayers,” *RSC advances*, vol. 7, no. 43, pp. 26673–26679, 2017.

- [45] Y. Zhao, W. Wang, C. Li, Y. Xu, and L. He, “Tuning the magnetic properties of the monolayer mose2 by nonmetal doping: First-principles study,” *Solid State Communications*, vol. 281, pp. 6–11, 2018.
- [46] V. Kuraganti, A. Jain, R. Bar-Ziv, A. Ramasubramaniam, and M. Bar-Sadan, “Manganese doping of mose2 promotes active defect sites for hydrogen evolution,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 11, no. 28, pp. 25155–25162, 2019.
- [47] S. Yang, X. Chen, Z. Gu, T. Ling, Y. Li, and S. Ma, “Cu-doped mose2 monolayer: A novel candidate for dissolved gas analysis in transformer oil,” *ACS omega*, vol. 5, no. 47, pp. 30603–30609, 2020.
- [48] Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, C. Niu, J. Lu, and B. Huang, “Electronic and magnetic properties of perfect, vacancy-doped, and nonmetal adsorbed mose 2, mote 2 and ws 2 monolayers,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 34, pp. 15546–15553, 2011.
- [49] P. Liu, Z.-Z. Qin, Y.-L. Yue, and X. Zuo, “Structural, electronic, and magnetic properties of vanadium atom-adsorbed mose2 monolayer,” *Chinese Physics B*, vol. 26, no. 2, p. 027103, 2017.
- [50] Y. Zhang, T.-R. Chang, B. Zhou, Y.-T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, R. Moore, Y. Chen, et al., “Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial mose 2,” *Nature nanotechnology*, vol. 9, no. 2, pp. 111–115, 2014.
- [51] H. Liu, H. Zheng, F. Yang, L. Jiao, J. Chen, W. Ho, C. Gao, J. Jia, and M. Xie, “Line and point defects in mose2 bilayer studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy,” *ACS nano*, vol. 9, no. 6, pp. 6619–6625, 2015.
- [52] S. Chen, V. L. Johnson, D. Donadio, and K. J. Koski, “Mn-intercalated mose2 under pressure: Electronic structure and vibrational characterization of a dilute magnetic semiconductor,” *The Journal of chemical physics*, vol. 153, no. 12, p. 124701, 2020.
- [53] F. Giustino, *Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. OUP Oxford, 2014.
- [54] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.

- [55] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, Jan 1999.
- [56] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994.
- [57] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [58] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976.
- [59] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, “Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 035105, Jan 2005.
- [60] S. Grimme, “Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, 2006.
- [61] V. Barone, M. Casarin, D. Forrer, M. Pavone, M. Sambri, and A. Vittadini, “Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 30, no. 6, pp. 934–939, 2009.
- [62] A. Kokalj, “Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale,” *Computational Materials Science*, vol. 28, no. 2, pp. 155–168, 2003. Proceedings of the Symposium on Software Development for Process and Materials Design.
- [63] K. Momma and F. Izumi, “Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *Journal of applied crystallography*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011.
- [64] P. Turner, “Xmgrace, version 5.1. 19,” Center for Coastal and Land-Margin Research, Oregon Graduate Institute of Science and Technology, Beaverton, OR, 2005.
- [65] K. Persson, “Materials data on mo (sg:229) by materials project,” 1 2015. An optional note.

- [66] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K. a. Persson, “Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation,” *APL Materials*, vol. 1, no. 1, p. 011002, 2013.
- [67] K. Persson, “Materials data on se (sg:152) by materials project,” 11 2014. An optional note.
- [68] M. U. Kahaly, P. Ghosh, S. Narasimhan, and U. V. Waghmare, “Size dependence of structural, electronic, elastic, and optical properties of selenium nanowires: A first-principles study,” *The Journal of chemical physics*, vol. 128, no. 4, p. 044718, 2008.
- [69] R. González-Hernández, W. López-Pérez, M. G. Moreno-Armenta, and J. A. Rodríguez M., “Vanadium adsorption and incorporation at the gan(0001) surface: A first-principles study,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 195407, May 2010.
- [70] K. Persson, “Materials data on v (sg:229) by materials project,” 11 2014. An optional note.
- [71] W. Azouzi, I. Benabdallah, A. Sibari, H. Labrim, and M. Benaissa, “Structural and optical properties of lafe1-xvxo3 as predicted by a dft study,” *Materials Today Communications*, vol. 26, p. 101876, 2021.
- [72] A. Shafqat, T. Iqbal, and A. Majid, “A dft study of intrinsic point defects in monolayer mose2,” *AIP Advances*, vol. 7, no. 10, p. 105306, 2017.
- [73] W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, “A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 8, p. 084204, 2009.
- [74] G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson, “A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density,” *Computational Materials Science*, vol. 36, no. 3, pp. 354–360, 2006.

Apêndice A

Equações de Hartree-Fock

Vimos no Capítulo III como tratar o sistema de muitos elétrons quando desconsideramos a interação coulombiana entre eles. Vamos agora tratar o sistema do ponto de vista de que os elétrons interagem entre si, por meio de uma interação fraca, de forma que podemos continuar utilizando o determinante de Slater para construir nossas funções de onda. Em outras palavras, tentaremos melhorar a simplificação feita na seção 3.6, mantendo o formalismo de autofunções de partícula única.

Considere que o autoestado Ψ seja o estado de menor energia do sistema, cujo valor é E . Tal valor de energia pode ser obtido se lembrarmos que:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{H}}\Psi &= E\Psi \\ \Psi^*\hat{\mathbf{H}}\Psi &= E\Psi^*\Psi,\end{aligned}\tag{A.1}$$

integrando em $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$, e partindo da hipótese de que Ψ é normalizada, obtemos:

$$E = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^* \hat{\mathbf{H}} \Psi.\tag{A.2}$$

Na notação de Dirac a expressão anterior fica:

$$E = \langle \Psi | \hat{\mathbf{H}} | \Psi \rangle.\tag{A.3}$$

Se, por simplicidade, tomarmos apenas 2 elétrons, a equação de Schrödinger pode ser escrita como:

$$\left[\hat{\mathbf{H}}_0(\mathbf{r}_1) + \hat{\mathbf{H}}_0(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \Psi = E\Psi,\tag{A.4}$$

e Ψ pode ser escrita com o auxílio do determinante de Slater para escrever Ψ em termos das autofunções de partícula única:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)]. \quad (\text{A.5})$$

Essa solução não é a única solução de A.4, mas por hipótese é a solução de menor energia possível, ou seja, o estado fundamental do sistema. Se escrevermos E em termos de ψ_1 e ψ_2 , obteremos:

$$\begin{aligned} E = & \langle \psi_1 | \hat{\mathbf{H}}_0 | \psi_1 \rangle \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | \hat{\mathbf{H}}_0 | \psi_2 \rangle \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle - \langle \psi_1 | \hat{\mathbf{H}}_0 | \psi_2 \rangle \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle - \langle \psi_2 | \hat{\mathbf{H}}_0 | \psi_1 \rangle \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \\ & + \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \psi_1(\mathbf{r}_2) \psi_2(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Se considerarmos que as funções ψ_1 e ψ_2 são ortonormais, teremos $\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle = 1$ e $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = 0$, de forma que a energia pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} E = & \langle \psi_1 | \hat{\mathbf{H}}_0 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_2 | \hat{\mathbf{H}}_0 | \psi_2 \rangle + \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ & - \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \psi_1(\mathbf{r}_2) \psi_2(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

mostrando que $E = E[\psi_1, \psi_2]$. Dessa forma, as funções ψ_1 e ψ_2 que até então são desconhecidas devem ser tais que:

$$\frac{\delta E}{\delta \psi_1} = 0 \quad \frac{\delta E}{\delta \psi_2} = 0, \quad (\text{A.8})$$

ou seja, a derivada funcional de E com relação a cada uma das funções de onda deve ser nula. Outra forma de resolver esse problema é utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange, através da definição da seguinte função:

$$L[\psi_1, \psi_2, \lambda_{11}, \dots, \lambda_{22}] = E[\psi_1, \psi_2] - \sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}], \quad (\text{A.9})$$

sendo que λ_{11} , λ_{12} , λ_{21} e λ_{22} são constantes a serem determinadas. Com essas novas funções o problema de minimização consiste em considerar que:

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_i} = 0 \quad \frac{\delta L}{\delta \lambda_{ij}} = 0, \quad (\text{A.10})$$

sendo necessário calcular os seguintes termos:

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_1} = 0 \quad \frac{\delta L}{\delta \psi_2} = 0 \quad \frac{\delta L}{\delta \lambda_{ij}} = 0. \quad (\text{A.11})$$

Nesse ponto podemos lembrar que o hamiltoniano do sistema de dois elétrons é hermitiano, e por esse motivo, podemos tomar as derivadas funcionais com respeito as funções conjugadas ψ_i^* , de forma que teremos que calcular:

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_1^*} = 0 \quad \frac{\delta L}{\delta \psi_2^*} = 0 \quad \frac{\delta L}{\delta \lambda_{ij}} = 0. \quad (\text{A.12})$$

O terceiro termo é o mais simples de ser calculado, já que por definição:

$$\int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}) \frac{\delta F}{\delta g} = \frac{d}{d\epsilon} F [g(\mathbf{r}) + \epsilon h(\mathbf{r})] |_{\epsilon=0}, \quad (\text{A.13})$$

tomando $F = L$ e $g = \lambda_{ij}$, teremos:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}) \frac{\delta L}{\delta \lambda_{ij}} &= \frac{d}{d\epsilon} \left[E[\psi_1, \psi_2] - \sum_{i,j} (\lambda_{ij} + \epsilon h(\mathbf{r})) [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}] \right] \\ &= -h(\mathbf{r}) [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}], \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

portanto:

$$\frac{\delta L}{\delta \lambda_{ij}} = \delta_{ij} - \langle \psi_i | \psi_j \rangle. \quad (\text{A.15})$$

Para o primeiro fator de [A.12](#), teremos:

$$\int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}) \frac{\delta L}{\delta \psi_i^*} = \frac{d}{d\epsilon} L [\psi_1^*(\mathbf{r}) + \epsilon h(\mathbf{r}), \psi_2, \lambda_{11}, \dots, \lambda_{22}] |_{\epsilon=0}, \quad (\text{A.16})$$

então teremos:

$$L [\psi_1^*(\mathbf{r}) + \epsilon h(\mathbf{r}), \psi_2, \lambda_{11}, \dots, \lambda_{22}] = E[\psi_1^*(\mathbf{r}) + \epsilon h(\mathbf{r}), \psi_2(\mathbf{r})] - \sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}]. \quad (\text{A.17})$$

Explicitando apenas E , teremos:

$$E[\psi_1^*(\mathbf{r}) + \epsilon h(\mathbf{r}), \psi_2(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} (\psi_1^*(\mathbf{r}) + \epsilon h(\mathbf{r})) \hat{\mathbf{H}}_0 \psi_1(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \psi_2^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{H}}_0 \psi_2(\mathbf{r})$$

$$+ \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{(\psi_1^*(\mathbf{r}) + \epsilon h(\mathbf{r})) \psi_1(\mathbf{r}) |\psi_2(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{(\psi_1^*(\mathbf{r}) + \epsilon h(\mathbf{r})) \psi_2^*(\mathbf{r}') \psi_1(\mathbf{r}') \psi_2(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (\text{A.18})$$

derivando em relação a ϵ , teremos:

$$\frac{dE}{d\epsilon} = \int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{H}}_0 \psi_1(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{h(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}) |\psi_2(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{h(\mathbf{r}) \psi_2^*(\mathbf{r}') \psi_1(\mathbf{r}') \psi_2(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{A.19})$$

Explicitando o segundo termo de A.17, teremos:

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}] &= \sum_{i,j} \lambda_{ij} \left[\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right] \\ &= \lambda_{11} \left[\int d\mathbf{r} \psi_1^*(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}) - 1 \right] + \lambda_{12} \int d\mathbf{r} \psi_1^*(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}) + \lambda_{21} \int d\mathbf{r} \psi_2^*(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}) \\ &\quad + \lambda_{22} \left[\int d\mathbf{r} \psi_2^*(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}) - 1 \right], \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

fazendo a troca $\psi_1^* \rightarrow \psi_1^* + \epsilon h$ e derivando em relação a ϵ , teremos:

$$\frac{d}{d\epsilon} \left[\sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}] \right] = \lambda_{11} \int d(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_{12} \int d(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}); \quad (\text{A.21})$$

A derivada de L em relação a ϵ fica:

$$\begin{aligned} \frac{dL}{d\epsilon} &= \int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{H}}_0 \psi_1(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{h(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}) |\psi_2(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{h(\mathbf{r}) \psi_2^*(\mathbf{r}') \psi_1(\mathbf{r}') \psi_2(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &\quad - \lambda_{11} \int d(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}) - \lambda_{12} \int d(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Voltando em A.16, obtemos:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}) \frac{\delta L}{\delta \psi_1^*} &= \int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}) \left\{ \hat{\mathbf{H}}_0 \psi_1(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi_2(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_1(\mathbf{r}) \right. \\ &\quad \left. - \int d\mathbf{r}' \frac{\psi_2^*(\mathbf{r}') \psi_2(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_1(\mathbf{r}') - \lambda_{11} \psi_1(\mathbf{r}) - \lambda_{12} \psi_2(\mathbf{r}) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Podemos concluir que:

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_1^*} = \hat{\mathbf{H}}_0 \psi_1(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi_2(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_1(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\psi_2^*(\mathbf{r}') \psi_2(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_1(\mathbf{r}') - \lambda_{11} \psi_1(\mathbf{r}) - \lambda_{12} \psi_2(\mathbf{r}). \quad (\text{A.24})$$

Procedendo da mesma forma para ψ_2^* , teremos:

$$\frac{\delta L}{\delta \psi_2^*} = \hat{\mathbf{H}}_0 \psi_2(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi_1(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_2(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\psi_1^*(\mathbf{r}') \psi_1(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_2(\mathbf{r}') - \lambda_{21} \psi_1(\mathbf{r}) - \lambda_{22} \psi_2(\mathbf{r}). \quad (\text{A.25})$$

Igualando as equações A.15, A.24 e A.25 a zero, obteremos:

$$\hat{\mathbf{H}}_0 \psi_1(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi_2(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_1(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\psi_2^*(\mathbf{r}') \psi_2(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_1(\mathbf{r}') = \lambda_{11} \psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_{12} \psi_2(\mathbf{r}) \quad (\text{A.26})$$

$$\hat{\mathbf{H}}_0 \psi_2(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi_1(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_2(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\psi_1^*(\mathbf{r}') \psi_1(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_2(\mathbf{r}') = \lambda_{21} \psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_{22} \psi_2(\mathbf{r}) \quad (\text{A.27})$$

$$\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad i = 1, 2. \quad (\text{A.28})$$

Utilizando a definição do potencial de Hartree $V_H(\mathbf{r})$ e definindo um potencial $V_x(\mathbf{r})$ como sendo:

$$V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_j \frac{\psi_j^* \psi_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (\text{A.29})$$

podemos reescrever as equações A.26 e A.27 como:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \psi_1(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_1(\mathbf{r}') = \lambda_{11} \psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_{12} \psi_2(\mathbf{r})$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \psi_2(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_2(\mathbf{r}') = \lambda_{21} \psi_1(\mathbf{r}) + \lambda_{22} \psi_2(\mathbf{r}). \quad (\text{A.30})$$

Para eliminar uma das funções ψ do lado direito das equações anteriores podemos introduzir uma matriz S tal que:

$$\mathbf{S} \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} \end{pmatrix} S^{-1} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix},$$

além disso, como o hamiltoniano $\hat{\mathbf{H}}$ é hermitiano, os multiplicadores de Lagrange também

serão hermitianos, ou seja $\lambda_{ij}^* = \lambda_{ji}$, fazendo com que S seja uma matriz unitária e ϵ_1 e ϵ_2 sejam números reais. Se definirmos novas autofunções ϕ_1 e ϕ_2 , tal que:

$$\phi_i = \sum_j S_{ij} \psi_j, \quad (\text{A.31})$$

multiplicando as equações em A.30 por S_{ij} e somarmos em j , obteremos:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_1(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_1(\mathbf{r}') &= \epsilon_1 \phi_1(\mathbf{r}) \\ \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_2(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_2(\mathbf{r}') &= \epsilon_2 \phi_2(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

Com as definições de ϕ_1 e ϕ_2 , e levando em conta o fato de que S é uma matriz unitária, teremos:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) &= \delta_{ij} \quad i = 1, 2 \\ V_H(\mathbf{r}) &= \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= - \sum_j \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

O conjunto de equações formado por A.32 e A.33 são as equações de Hartree-Fock para o caso de dois elétrons. Por fim, no caso de um sistema com mais elétrons, a generalização das equações de Hartree-Fock será:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') &= \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \\ n(\mathbf{r}) &= \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \\ \nabla^2 V_H(\mathbf{r}) &= 4\pi n(\mathbf{r}) \\ V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= - \sum_j \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

O potencial $V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ recebe o nome de potencial de troca de Fock, e como vimos anteriormente surge do uso do determinante de Slater para construir as autofunções antissimétricas. Ou seja, V_x é resultado do princípio de exclusão de Pauli, dando caráter quântico à aproximação de campo médio.