



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FRANCISCO WENDEL DE OLIVEIRA

TESTE DE PSEUDOSPOTENCIAIS TIPO TROULLIER-MARTINS PARA
O PACOTE SIESTA APLICADOS AOS METAIS DE TRANSIÇÃO
DICALCOGENADOS.

FORTALEZA

2016

FRANCISCO WENDEL DE OLIVEIRA

TESTE DE PSEUDOSPOTENCIAIS TIPO TROULLIER-MARTINS PARA O
PACOTE SIESTA APLICADOS AOS METAIS DE TRANSIÇÃO
DICALCOGENADOS.

Monografia de Bacharelado apresentada à
Coordenação da Graduação do Curso de
Física, da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial para a obtenção do
Título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros.

FORTALEZA
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

-
- O47t Oliveira, Francisco Wendel de
Teste de pseudopotenciais tipo Troullier-Martins para o pacote SIESTA aplicados aos metais de transição dicalcogenados / Francisco Wendel de Oliveira. – 2016.
49 f. : il. algumas color.
- Monografia (Graduação em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Curso de Bacharelado em Física, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros.
Inclui bibliografia.
1. Dicalcogênios. 2. Metais de transição. 3. Teoria do Funcional da Densidade (DFT).
4. Estruturas de bandas. 5. Semicondutores. I. Barros, Eduardo Bedê. II. Título.

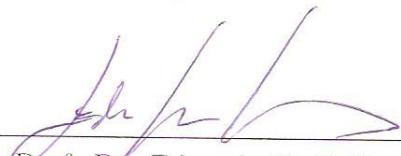
FRANCISCO WENDEL DE OLIVEIRA

TESTE DE PSEUDOSPOTENCIAIS TIPO TROULLIER-MARTINS PARA O
PACOTE SIESTA APLICADOS AOS METAIS DE TRANSIÇÃO
DICALCOGENADOS.

Monografia de Bacharelado apresentada à
Coordenação da Graduação do Curso de
Física, da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial para a obtenção do
Título de Bacharel em Física.

Aprovada em 03/02/2016.

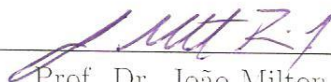
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Eduardo Bedé Barros (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. João Milton Pereira Júnior
Universidade Federal do Ceará (UFC)

*Dedico a minha mãe
e minha namorada,
Iasmin.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe, Janieire Maria Nascimento de Oliveira, minha namorada, Iasmin de Sousa Rodrigues, e toda a minha família pelo apoio, a paciência e por me proporcionarem a paz e a tranquilidade necessárias para poder me focar na elaboração desse trabalho, além de serem minha principal motivação para continuar sempre seguindo em frente.

Agradeço ao prof. Dr. Eduardo Bedê Barros pela orientação dada ao longo de todos esse anos de curso e por tentar sempre tirar todas as minha dúvidas, por mais complicadas que elas sejam, e aos professores Dr. Jeanlex Soares de Sousa e Dr. João Milton Pereira Júnior por comparecerem à banca desse trabalho e compartilharem um pouco de seus conhecimentos no engrandecimento do mesmo.

Agradeço aos meus amigos Bruno Gondim por me ajudar com todas às questões computacionais que tive ao longo do curso e ao Wellery Nunes pelos conselhos dados nesse trabalho e a todos os outros amigos e colegas de turma remanescentes: Emanuel Fontelles "Nena", Pablo Ramon, Raul Peixoto, Michel Rodrigues, Sofia Magalhães, Fernando Almeida, Ken Aikawa, Nathanaell Sousa, Filipe Martins por todos os momentos de estudo, de desespero compartilhado, e de descontração ao longo desse período de curso.

Agradeço aos demais professores do departamento pelo conhecimento passado ao longo das cadeiras e contribuição dada à minha formação acadêmica.

Agradeço a todos aqueles que puderam estar presentes na defesa desse trabalho.

Agradeço à Universidade Federal do Ceará (UFC), ao Projeto de Iniciação Científica (PIBIC), ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPQ), pelo fornecimento da infra-estrutura necessária à minha formação e pelo apoio financeiro.

RESUMO

O grande avanço das técnicas experimentais para a síntese e caracterização dos metais de transição dicalcogenados, (*do Inglês, Transition Metal Dicalcogenides - TMDCs*) e as suas possíveis aplicações como nanoestruturas bi-dimensionais têm motivado o seu estudo. Os TMDCs formam uma família composta por mais de quarenta elementos distintos, apresentando diversas propriedades físico-químicas interessantes. Do ponto de vista da eletrônica, os TMDCs apresentam características que vão de super-condutores à semicondutores de gap considerável. Sob esta perspectiva, o estudo das propriedades eletrônicas é de fundamental importância para a indicação de possíveis aplicações destes materiais em experimentos factíveis. Em vista disso, neste trabalho nós realizamos o teste de pseudo-potenciais de norma conservada do tipo Troullier-Martins, para diversas espécies químicas (metais de transição e calcogênios) associadas à formação dos TMDCs. Esses novos pseudo-potenciais (que incluem correções relativísticas) foram então aplicados ao pacote SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms - SIESTA*) para o cálculo da estrutura eletrônica desses materiais a partir da aplicação da teoria do funcional da densidade (*do Inglês, Density Functional Theory - DFT*). Neste trabalho de TMDCs foram estudadas nas formas do cristal tridimensional (*bulk*), bicamada e monocamada. Os resultados obtidos com os novos pseudo-potenciais foram contrastados com resultados teóricos e experimentais previamente publicados na literatura.

Palavras-chave: Dicalcogênios. Metais de Transição de Dicalcogênios. Teoria da Densidade Funcional. Estruturas de bandas.

ABSTRACT

The great advances in experimental techniques for the synthesis and characterization Transition Metal Dicalcogenides(TMDCs) and its possible applications such as two-dimensional nanostructures have motivated their study.The TMDCs form a family of more than forty distinct elements, presenting several interesting physico-chemical properties. From the electronic point of view, the TMDCs show characteristics ranging from the superconducting considerable gap semiconductors. From this perspective, the study of electronic properties is of fundamental importance for the indication of possible applications of these materials in experiments feasible.In view of this, in this work we realize the pseudo-potential standard test Pickled type Troullier-Martins, for various chemical species (transition metals and chalcogenides) associated with the formation of TMDCs. These new pseudo-potential (including relativistic corrections) were then applied to SIESTA package (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms - SIESTA) to calculate the electronic structure of these materials from the application of Density Functional Theory(DFT). TMDCs in this work were studied in the forms of three-dimensional crystal (bulk), bilayer and monolayer. The results obtained with the new pseudo-potentials were contrasted with prior theoretical and experimental results published in the literature.

Keywords: Dicalcogenides. Transition Metal Dicalcogenides. Density Functional Theory. Electronic Structure.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ilustração de dados do MoS_2 obtidos pelo pacote SIESTA a partir da aplicação da teoria do funcional da densidade.	35
Tabela 2 – Ilustração de dados do $MoSe_2$ obtidos pelo pacote SIESTA a partir da aplicação da teoria do funcional da densidade.	37
Tabela 3 – Ilustração de dados do $MoTe_2$ obtidos pelo pacote SIESTA a partir da aplicação da teoria do funcional da densidade.	39
Tabela 4 – Ilustração de dados do WS_2 obtidos pelo pacote SIESTA a partir da aplicação da teoria do funcional da densidade.	41
Tabela 5 – Ilustração de dados do WSe_2 obtidos pelo pacote SIESTA a partir da aplicação da teoria do funcional da densidade.	43
Tabela 6 – Ilustração de dados do WTe_2 obtidos pelo pacote SIESTA a partir da aplicação da teoria do funcional da densidade.	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração da tabela periódica destacando alguns elementos. Existem cerca de 40 diferentes compostos. Os metais de transição e os três elementos de calcogênio que cristalizam predominantemente nas estruturas são destacadas na tabela periódica.[1]	12
Figura 2 – Ilustração esquemática da estrutura MX_2 dos TMDCs. Os átomos de calcogênios (X) estão de amarelo enquanto os átomos de metais (M) estão de preto.[2]	13
Figura 3 – Ilustração de uma secção visual de um TMDC monolayer. A figura <i>a</i> representa uma estrutura trigonal prismático e a figura <i>b</i> uma estrutura octaedral [1].	13
Figura 4 – Ilustração esquemática das estruturas dos TMDCs: 2H (simetria hexagonal, duas camadas por repetição, coordenação prismática trigonal), 3R (simetrias romboedros, três camadas por repetição, coordenação prismática trigonal), 1T (simetria tetragonal, uma camada por repetição, coordenação octaedral).[3]	14
Figura 5 – Ilustração esquemática da relação entre o potencial e a função de onda de todos os elétrons e o pseudopotencial e as pseudofunções.	25
Figura 6 – Ilustração esquemática do input para o átomo de Nitrogênio.	28
Figura 7 – Ilustração das estruturas de bandas do MoS_2 calculado por Ab initio utilizando aproximação da densidade local e do gradiente generalizado.	34
Figura 8 – Ilustração das estruturas de bandas do $MoSe_2$ calculado por Ab initio utilizando aproximação da densidade local e do gradiente generalizado.	36
Figura 9 – Ilustração das estruturas de bandas do $MoTe_2$ calculado por Ab initio utilizando aproximação da densidade local e do gradiente generalizado.	38
Figura 10 – Ilustração das estruturas de bandas do WS_2 calculado por Ab initio utilizando aproximação da densidade local e do gradiente generalizado.	40
Figura 11 – Ilustração das estruturas de bandas do WSe_2 calculado por Ab initio utilizando aproximação da densidade local e do gradiente generalizado.	42
Figura 12 – Ilustração das estruturas de bandas do WTe_2 calculado por Ab initio utilizando aproximação da densidade local e do gradiente generalizado.	44
Figura 13 – Ilustração dos erros percentuais relativos dos TMDCs. Os pontos vermelhos e pretos representam as aproximações GGA e LDA respectivamente.	46

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	METAIS DE TRANSIÇÃO DICALCOGENADOS: DEFINIÇÕES E CARACTERÍSTICAS BÁSICAS	12
2.1	Definição	12
2.2	Estrutura dos Metais de Transição Dicalcogenados	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1	O Problema Quântico - Uma Breve Introdução	15
3.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	17
3.3	Método de Aproximação DFT	18
3.4	Teoria de Thomas-Fermi	19
3.5	Teoremas de Hohenberg e Kohn	20
3.6	Equações de Kohn-Sham	21
3.7	Aproximações dos Potenciais de Troca e Correlação	23
3.7.1	Aproximação da Densidade Local	23
3.7.2	Aproximação do Gradiente Generalizado	24
3.8	Pseudopotencial	24
3.9	Hamiltoniano Empregado no SIESTA	29
4	RESULTADOS	31
4.0.1	Metais de Transição Dicalcogenados - Semicondutores	31
5	CONCLUSÃO	47
	REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

O interesse no estudo de metais de transição dicalcogenados vem crescendo de forma extraordinária devido às suas aplicações em diversas áreas, tanto científicas quanto tecnológicas. De fato, a nanotecnologia vem trazendo uma infinidade de novas possibilidades, como a da criação de transistores, fotodetectores, dispositivos eletroluminescentes e de dispositivos ainda mais rápidos e com maior capacidade de armazenamento de informação.

Os metais de transição dicalcogenados (*do Inglês, Transition Metal Dicalcogenides - TMDCs*) são materiais em camadas com forte ligação no plano e fracas interações fora do plano que permitam esfoliação em camadas bidimensionais com espessura de uma única célula unitária. Embora esses materiais tenham sido estudados por décadas, os recentes avanços na caracterização desses materiais em nanoescala e na fabricação de dispositivos tem aberto novas oportunidades para aplicação em nanoeletrônica e optoeletrônica usando camadas bidimensionais de TMDCs finas.

Dentre esses materiais, se destacam o MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 e WSe_2 por possuírem algumas características bem interessantes, sendo, por exemplo, materiais que tem *gaps* de energia consideráveis que mudam de transição indireta para direta em camadas individuais. Eles também são bem instigantes no que diz respeito a suas propriedades, já que elas estão intimamente relacionadas com sua estrutura, podendo eles, então, ser metálicos, semicondutores ou isolantes. Para se estudar, então, as propriedades que podem ser identificadas desses materiais, utiliza-se uma teoria matemática amplamente difundida, pelo fato de ela tornar a análise da simetria, matematicamente, consistente e elegante, que é a denominada *Teoria da Densidade funcional*. Além disso, será necessário o uso do pseudopotencial para representar o forte potencial coulombiano dos elétrons mais internos que estão fortemente ligados ao núcleo e que não são afetados pelo ambiente químico.

Nesse trabalho, portanto, se fará uma revisão das características dos TMDCs. Além disso, uma descrição detalhada sobre a Teoria da Densidade Funcional e o pseudopotencial do tipo Troullier-Martins atentando-se para algumas nuances mais formais dela e enfatizando a sua aplicação para problemas físicos. Por fim, se utilizará de toda essa bagagem adquirida para se verificar algumas das propriedades desses materiais.

2 METAIS DE TRANSIÇÃO DICALCOGENADOS: DEFINIÇÕES E CARACTERÍSTICAS BÁSICAS

2.1 Definição

Os metais de transição dicalcogenados (*do Inglês, Transition Metal Dichalcogenides - TMDCs*) são uma classe de materiais com a fórmula química dada por MX_2 , no qual M representa um metal de transição dos grupos IX-X e X representa um calcogênio (S, Se ou Te) como mostra a figura 1. Além disso, os TMDCs possuem um forte ligação no plano e fracas interações fora do plano que permitam esfoliação em camadas bidimensionais com espessura de uma única célula. [3]

MX_2 M = Transition metal X = Chalcogen																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Figura 1 – Ilustração da tabela periódica destacando alguns elementos. Existem cerca de 40 diferentes compostos. Os metais de transição e os três elementos de calcogênio que cristalizam predominantemente nas estrutura são destacadas na tabela periódica.[1]

Embora TMDCs têm sido amplamente estudados por décadas, o seu papel como materiais tratados atômica é novo e isto nos dá a oportunidade de introduzir o que é já sabemos dos mesmos e sugerir possibilidades de muitos experimentos factíveis.

2.2 Estrutura dos Metais de Transição Dicalcogenados

A classe de materiais dos TMDCs formam estruturas em camadas sob a forma de $X - M - X$ com os átomos de calcogênio em dois planos separados por um plano que estão os átomos de metal, conforme mostra a seguinte figura.

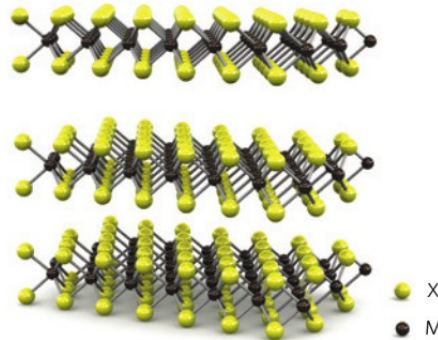


Figura 2 – Ilustração esquemática da estrutura MX_2 dos TMDCs. Os átomos de calcogênios (X) estão de amarelo enquanto os átomos de metais (M) estão de preto.[2]

Em relação as ligações $M - X$ são predominantemente de natureza covalente, enquanto que as camadas de sanduíche $X - X$ estão acoplados por um ligação fraca de Van der Waals, permitindo assim que, o cristal possa adquirir uma clivagem fácil ao longo da superfície da camada [1]. Dentro de uma única sanduíche $X - M - X$, os átomos de M e X formam matrizes hexagonais bidimensionais. Dependendo do alinhamento relativo dos dois átomos X nos planos dentro de um único sanduíche $X - M - X$, são obtidas duas estruturas de cristal em duas dimensões distintas. Em um deles, os átomos de metais estão octaedralmente coordenados por seis átomos vizinhos X , enquanto no outro, a coordenação dos átomos do metal é trigonal prismática conforme mostra a figura [4].

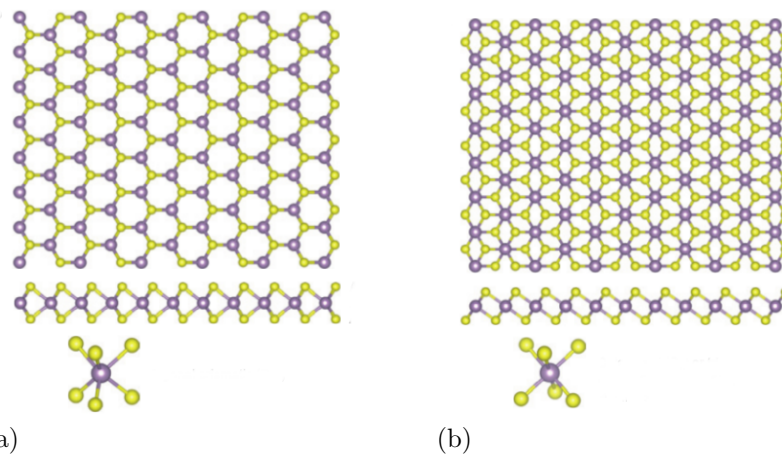


Figura 3 – Ilustração de uma seção visual de um TMDC monolayer. A figura *a* representa uma estrutura trigonal prismática e a figura *b* uma estrutura octaedral [1].

Vale ressaltar que, as variações na sequência de empilhamento e de registo de sucessivos sanduíches $X - M - X$ ao longo do eixo hexagonal c conduz a um grande número de estruturas de cristal ou poli tipos em três dimensões. Estes são referidos como fases $1T$, $2H$, $3R$, $4Ha$, $4Hb$ e $6R$. Nesta notação abreviada, o inteiro indica o número de sanduíches XMx por célula unitária ao longo do eixo c e T , H , e R denotam simetrias trigonal, hexagonal e romboédricas respectivamente.[4]

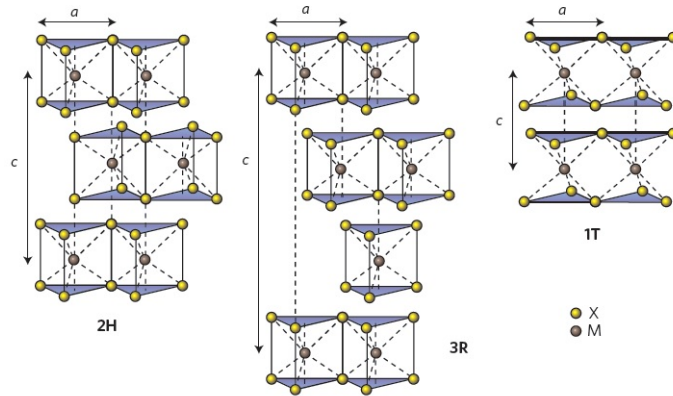


Figura 4 – Ilustração esquemática das estruturas dos TMDCs: 2H (simetria hexagonal, duas camadas por repetição, coordenação prismática trigonal), 3R (simetrias romboédricas, três camadas por repetição, coordenação prismática trigonal), 1T (simetria tetragonal, uma camada por repetição, coordenação octaédrica).[3]

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesse capítulo, será feita rápida introdução sobre os métodos teóricos empregados neste trabalho. Ao nos depararmos com problemas de física, vemos que a maioria não possui solução analítica fazendo o uso de algumas aproximações necessárias para alcançar uma solução satisfatória. A mecânica quântica torna-se um exemplo, pois esse ramo da física está envolvidos por alguns problemas nas quais fazem o uso de algumas aproximações, uma vez que seja boa o suficiente para o que é esperado. Assim, nesse capítulo será apresentado uma forma para resolver o problema de muitos elétrons sobre o ponto de vista da mecânica quântica desconsiderando a correção relativística.

Além disso, é importante observar, no entanto, que, no desenvolvimento dos teoremas feito a seguir, o foco será mais no conteúdo deles e no que eles acarretam, deixando um pouco de lado suas demonstrações formais. Contudo, caso se deseje encontrar mais detalhes a respeito desse assunto, recomenda-se a leitura dos livros citados nas referências bibliográficas.

3.1 O Problema Quântico - Uma Breve Introdução

Ao descrevermos um problema na mecânica quântica, nos deparamos com a existência de uma equação mestre, na qual é necessário um conjunto de soluções para o sistema, chamada de equação de Schrödinger dependente do tempo dada por:

$$i\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (3.1)$$

Na equação 3.1 o Ψ representa a função de onda na qual não tem significado físico, entretanto, o módulo do quadrado dela nos fornece a densidade de probabilidade para encontrar a partícula no espaço. O \hat{H} representa operador Hamiltoniano que pode ser escrito em unidade atômica da forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_j \frac{\nabla_A}{2M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.2)$$

Na equação 3.2 podemos representar os termos como sendo primeiro por \hat{T}_e a qual representa a energia cinética dos elétrons, o segundo por \hat{T}_n que representa a energia cinética do núcleo, o terceiro termo por \hat{V}_{e-n} a energia de potencial entre elétron-núcleo, o quarto por \hat{E}_{e-e} que representa a energia de interação potencial elétron-elétron e quinto por \hat{E}_{e-e} que representa a energia potencial núcleo-núcleo. Assim, a equação 3.2 poder ser reescrita como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-n} + \hat{E}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (3.3)$$

Uma vez que a Equação 3.3 não depende do tempo e equação de Schrödinger é uma equação diferencial parcial, podemos usar a separação de variáveis na 3.1 e reescrever a função de onda como o produto de uma função de coordenada espacial (r) e outra somente em função do tempo conforme a seguir:

$$\Psi(r, t) = \Phi(r)\Theta(t) \quad (3.4)$$

Substituindo a equação 3.4 na equação 3.1, tem-se:

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad (3.5)$$

$$i\frac{\partial\Theta}{\partial t} = E\Theta \quad (3.6)$$

A equação 3.5 é chamada de equação de Schrödinger independente do tempo no qual a mesma nos conduz aos autos-valores do problema, ou seja, a equação pode ser resolvida para encontrarmos a energia do sistema. Já a equação 3.6 possui uma solução geral dada por:

$$\Theta(t) = A \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right) \quad (3.7)$$

Na equação 3.7 o A representa a contante de Normalização. Assim, vemos que a equação 3.5, isto é, a equação independente do tempo é parte que mais relevante para observar as propriedades do sistema. No entanto, o terceiro termo do operador Hamiltoniano referente a interação elétron-próton faz o problema muito difícil para ser solucionado.

Assim, uma vez que, estamos supondo estar trabalhando com um sistema de muitos átomos e não apenas um problema como átomo de Hidrogênio, é necessário fazermos o uso de alguma aproximação que nos possibilita diferenciar os movimentos dos elétrons e dos núcleos. Tal artifício no qual permite fazer ajudarmos nesse problema é chamado de aproximação Born-Oppenheimer, pois nos fazem ser beneficiados pelo fato de diferenciar do elétron com a do

3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer conhecida como aproximação adiabática foi desenvolvida por M. Born e J. R. Oppenheimer em 1927 possuindo uma larga relevância na matéria condensada e sendo a aproximação pioneira de outras aproximações para obter as propriedades eletrônica da matéria. A ideia dessa aproximação consiste considerar a relação entre a massa eletrônica e massa do núcleo dos elétrons muito pequena, permitindo que se considere os núcleos permaneçam estáticos. Assim, o termo \hat{T}_n da equação 3.3 vai a zero comparado com outros termos.

Desta forma, podemos interpretar os elétrons como partículas mais rápidas que o núcleo em cada passo de tempo, começando na seu menor estado de energia. Com isso, os elétrons sendo muito mais leves que o núcleo permite que os elétrons adaptem-se instantaneamente a uma nova configuração no movimento do núcleo. Assim, no referencial do núcleo podemos visualizar o núcleo parado. Portanto, fazendo essas configurações, podemos ter os movimentos dos núcleos e dos elétrons em partes desacoplados, permitindo reescreve a função de onda $\Phi(\vec{r})$ da forma:

$$\Phi(r) = \psi(r_e)\psi(r_N) \quad (3.8)$$

Substituindo equação 3.8 em 3.5 tem-se:

$$\hat{H}\psi(r_e)\Omega(r_N) = E\psi(r_e)\Omega(r_N) \quad (3.9)$$

Onde as posições dos elétrons é tratada como r_e e para o núcleo como r_N .

Neste ponto, já somos capazes de resolver o problema eletrônico, uma vez que os núcleos não possuem variações com suas posições, a interação núcleo-núcleo poder

ser tratada como parâmetro do sistema e não como variável. Além disso, como energia cinética relacionada ao núcleo não é levado em conta, podemos resumir nosso problema para equação a seguir:

$$\hat{H}_e \phi(\vec{r}_e) = E_e \phi(\vec{r}_e) \quad (3.10)$$

Na equação 3.10 é importante destacar que, o problema que envolve a parte eletrônica a função $\Omega(r_{\vec{N}})$ permanece constante, contanto que, as posições dos núcleos mantenham fixas. Deste modo, \hat{H}_e é chamado operador hamiltoniano eletrônico que pode ser escrito como:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{E}_{e-e} \quad (3.11)$$

Fazendo isso, nós podemos resolver o problema eletrônico e encontrar a função $\psi(\vec{r}_e)$ correspondente para os elétrons do sistema, por conseguinte, a energia eletrônica E_e .

Uma vez que a aproximação é assumida, o problema quântico começa a ficar mais fácil de ser resolvido, entretanto, ainda temos que trabalhar com a interação elétron-elétron e outros termos. Atualmente, existem alguns métodos para calcular a estrutura da matéria, dentre os mais aplicados estão os métodos Tight-Binding(TB) e Hartree-Fock(HF). Nesses dois exemplos a estrutura eletrônica não é totalmente considerada, o que faz perder o conhecimento de algumas efeitos que vem das interações elétron-elétron. Visando em obter uma melhor precisão, decidimos optar neste trabalho a **Teoria Funcional da Densidade (DFT)**.

DFT tem sido estudado e utilizado cada vez mais nos estudos de moléculas e sólidos por causa o avanço das ferramentas computacionais e por ser barato computacionalmente executando cálculos, se compararmos com o método HF.

3.3 Método de Aproximação DFT

Dentre das possibilidades de manipular o problema de muitos elétrons, DFT vem sendo mais utilizado nos últimos anos. Tal motivo decorre que a teoria atingiu bons resultados quando descrevemos propriedades eletrônicas de átomos, moléculas e sólidos em seus estados fundamentais.

Além disso, outra vantagem que o DFT tem diferentes dos outros para en-

contrar a função de onda, trata-se solucionar o problema usando a densidade eletrônica, ao invés de obter a função de onda para cada partícula do sistema, isso faz com que o problema se reduza a uma variável que dependa somente de três coordenadas espaciais. Isso é muito relevante sobre o ponto de vista prático porque é fundamental para o custo computacional de um cálculo.

Vale ressaltar ainda que, a Teoria Funcional da Densidade veio como proposta pelos cientistas Hohenberg, Kohn e Sham onde eles descreveram suas teorias e metodologias para colocar em prática. No entanto, a chave dessa teoria encontra-se em outra teoria chamada aproximação de Thomas-Fermi. Devido a importância dessa Teoria faremos uma pequena abordagem na próxima sessão.

3.4 Teoria de Thomas-Fermi

Historicamente L.H. Thomas foi o primeiro pesquisador que propôs o que chamamos de modelo de Fermi em 1926. Seu trabalho teve como objetivo elaborar uma teoria baseada em campos aproximados para átomos pesados, a fim de modelar observáveis. Esta teoria está situada em quatro argumentos:

1. As correções relativísticas são desprezíveis.
2. No átomo existe um campo efetivo dado por \mathbf{V} dependente somente da distância \mathbf{r} do núcleo de modo que:

$$\mathbf{V} \rightarrow 0 \text{ quando } \mathbf{r} \rightarrow \infty$$

$$\mathbf{V}_r \rightarrow \mathbf{E} \text{ quando } \mathbf{r} \rightarrow 0$$

3. Os elétrons estão uniformemente dispostos no espaço. Cada par de elétron ocupa um volume h^3 , onde h é a constante de Plank.
4. O potencial \mathbf{V} é determinado de forma auto-consistente pela carga nuclear e a distribuição eletrônica.

Impondo isso, o resultado para obter uma aproximação o *funcional de Thomas-Fermi* para o total energia cinética $T_{TF}[n]$ é integral ao longo de todo o espaço dada por:

$$T \approx T_{TF}[n] = \frac{3}{5}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \int n^{\frac{5}{3}}(r) dr \quad (3.12)$$

3.5 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Em 1964, o trabalho de Hohenberg e Kohn mostrou através de dois teoremas, que a partir da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental é possível obter a energia do estado fundamental de maneira exata.

O primeiro teorema estabelece que a densidade de carga $\rho(r)$ do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons é determinada de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo ν_{ext} .

Para provar este teorema é necessário supor o contrário, que dois potenciais externos $\nu(r)$ e $\nu'(r)$ resultam na mesma densidade $\rho(r)$ para o estado fundamental. Dois hamiltonianos H e H' são definidos pelos dois potenciais $\nu(r)$ e $\nu'(r)$, associando-se a eles duas funções de onda ϕ e ϕ' , respectivamente. Assim, temos:

$$\begin{aligned} \langle \phi | H | \phi \rangle = E_0 < \langle \phi' | H | \phi' \rangle = \langle \phi' | H' - V' + V | \phi' \rangle = \langle \phi' | H' + V - V' | \phi' \rangle \Rightarrow \\ E_0 < \langle \phi' | H' + V - V' | \phi' \rangle = E'_0 + \int \rho(r) [\nu(r) - \nu'(r)] dr \Rightarrow E_0 < E'_0 + \int \rho(r) [\nu(r) - \nu'(r)] dr \end{aligned} \quad (3.13)$$

De forma semelhante, podemos fazer:

$$\begin{aligned} \langle \phi' | H | \phi' \rangle = E'_0 < \langle \phi | H' | \phi \rangle = \langle \phi | H - V + V' | \phi \rangle = \langle \phi | H - (V - V') | \phi \rangle \Rightarrow \\ E'_0 < \langle \phi | H - (V - V') | \phi \rangle = E_0 - \int \rho(r) [\nu(r) - \nu'(r)] dr \Rightarrow E'_0 < E_0 - \int \rho(r) [\nu(r) - \nu'(r)] dr \end{aligned} \quad (3.14)$$

Somando-se as equações 3.13 e 3.14:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (3.15)$$

Portanto, a suposição inicial de que os potenciais externos $\nu(r)$ e $\nu'(r)$ resultavam na mesma densidade $\rho(r)$ para o estado fundamental não é verdadeira. Assim, existe uma correspondência única entre a densidade $\rho(r)$ do estado fundamental e o potencial externo $\nu_{ext}(r)$.

O segundo Teorema diz que a energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia $E_0[\rho_0(r)]$, obtido a partir da densidade exata do estado fundamental $\rho_0(r)$. Qualquer densidade diferente $\rho'_0(r) \neq \rho_0(r)$ conduzirá a uma energia $E[\rho'_0(r)]$ maior do que a energia do estado fundamental, $E[\rho'_0(r)] > E_0[\rho_0(r)]$.

Este teorema torna possível o uso do princípio variacional para encontrar a densidade do estado fundamental. Existem muitas possibilidades para a densidade eletrônica, porém o problema é resolvido por minimização. Ao encontrar a densidade para a qual a energia é mínima, encontrou-se a densidade do estado fundamental.

3.6 Equações de Kohn-Sham

A equação de Kohn-Sham pode ser vista como sendo a equação de Schrödinger para um sistema fictício composto de partículas não interagentes, tal que a densidade eletrônica gerada seja a mesma do sistema real original composto pelas partículas reais interagentes. A equação de Kohn-Sham é definida por um potencial externo efetivo $\nu_{eff}(r)$ no qual as partículas não interagentes se movem.

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{eff}(r) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (3.16)$$

Onde as funções $\psi_i(r)$ são as autofunções da equação de Kohn-Sham e o potencial externo efetivo ν_{eff} é dado por:

$$\nu_{eff} = \nu(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \nu_{xc}(r) \quad (3.17)$$

A equação 3.18 foi a solução proposta por Kohn e Sham (1965) para representar a densidade de carga:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (3.18)$$

Com isso a energia total do estado fundamental pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r)\nu(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\nu(r)\nu(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (3.19)$$

Na aproximação de Kohn-Sham, $T[\rho]$ é separada em duas componentes. Uma das componentes corresponde à energia cinética de um gás de elétrons não interagentes $T_S[\rho]$, e a outra componente inclui as interações eletrônicas e a correção da energia cinética no termo de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$. Assim, a equação 3.19 se torna:

$$E[r] = T_S[\rho] + \int \rho(r)\nu(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] \quad (3.20)$$

Isolando ν da equação 3.17 e substituindo na equação 3.20, teremos:

$$E[r] = T_S[\rho] + \int \rho(r)\nu_{eff}(r)dr - \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' - \int \rho(r)\nu_{xc}(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] \quad (3.21)$$

O somatório dos autovalores ϵ_i da equação 3.16 corresponde aos dois primeiros termos do lado direito da equação 3.21.

$$\sum_i \epsilon_i = T_S[\rho] + \int \rho\nu_{eff}(r)dr \quad (3.22)$$

Portanto, a forma final para a energia total do estado fundamental na aproximação de Kohn-Sham é dada por:

$$E[\rho] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' - \int \rho(r)\nu_{xc}(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (3.23)$$

Onde $\nu_{xc}(r)$ é o potencial de troca e correlação e sua definição formal vem da seguinte derivada funcional:

$$\nu_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (3.24)$$

3.7 Aproximações dos Potenciais de Troca e Correlação

A expressão exata do funcional da energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ não é conhecida. Assim, para que seja possível utilizar as Equações de Kohn-Sham é necessário determinar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação, que é o termo de interpretação física mais difícil da DFT. Entre as aproximações mais utilizadas para este termo desconhecido estão a Aproximação da Densidade Local (LDA) e um aperfeiçoamento chamado de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

3.7.1 Aproximação da Densidade Local

A energia de troca e correlação na Aproximação da Densidade Local (LDA) é escrita como:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) e_{xc}[\rho(r)] dr \quad (3.25)$$

Onde $\rho(r)$ é a densidade eletrônica no ponto r e $e_{xc}[\rho(r)]$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons com densidade ρ .

No LDA o termo troca e correlação é subdividido em:

$$e_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = e_x(\rho) + e_c(\rho) \quad (3.26)$$

Onde a energia de troca $e_x(\rho)$ por partícula é dada por:

$$e_x(\rho) = -\frac{0.458}{r_s} \quad (3.27)$$

E o termo referente à correlação eletrônica $e_c(\rho)$ foi estimado por Ceperley e Alder (1980):

$$e_x(\rho) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (3.28)$$

Onde r_s é o raio da esfera cujo volume é igual ao volume por elétron de condução:

$$r_s = \left[\frac{4\pi}{3} \rho \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (3.29)$$

O LDA é adequada para descrever bem sistemas onde a densidade eletrônica é aproxima-

damente uniforme. Se a densidade eletrônica for fortemente não uniforme, será necessário utilizar a Aproximação do Gradiente Generalizado.

3.7.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) considera, além da densidade eletrônica ρ no ponto r , o gradiente da densidade eletrônica ∇ neste ponto, onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Assim, o termo de troca e correlação é escrito como:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int e_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (3.30)$$

Ao contrário da aproximação LDA, onde existe um único $e_{xc}[\rho(r)]$ correto, na aproximação GGA existem diferentes parametrizações para $e_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ que originam funcionais diferentes.

3.8 Pseudopotencial

Nesta seção será apresentada uma aproximação adicional que é baseado na observação que os elétrons de caroço (elétrons mais internos, fortemente ligados ao núcleo) não são relativamente afetados pelo ambiente químico de um átomo, isto é, apenas os elétrons de valência são responsáveis pelas ligações químicas. O forte potencial nuclear coulombiano e a forte localização das funções de onda do caroço é bastante difícil de se representar computacionalmente. Assim, torna-se conveniente substituir o forte potencial coulombiano do caroço por um pseudopotencial efetivo e substituir as funções de onda dos elétrons mais interno, que oscilam rapidamente na região do caroço, por pseudofunções que variam suavemente nessa região conforme mostra a figura a seguir:

Existem vários métodos para construção de pseudopotenciais, os quais podem ser basicamente divididos em dois grupos: Pseudopotenciais empíricos e *ab initio*. No primeiro, existem parâmetros ajustáveis de forma a se aproximar com dados experimentais. O segundo é construído através da solução da equação de Schrödinger. Atualmente os pseudopotenciais mais usados em DFT são os *ab initio*, e em particular, os desenvolvidos por Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS)[5] e de Troullier-Martins(TM)[6] que será o pseudopotencial utilizado nesta Monografia como implementado no código SIESTA. Esses pseudopotenciais seguem o procedimento proposto por Zunger e Cohen [7] e são

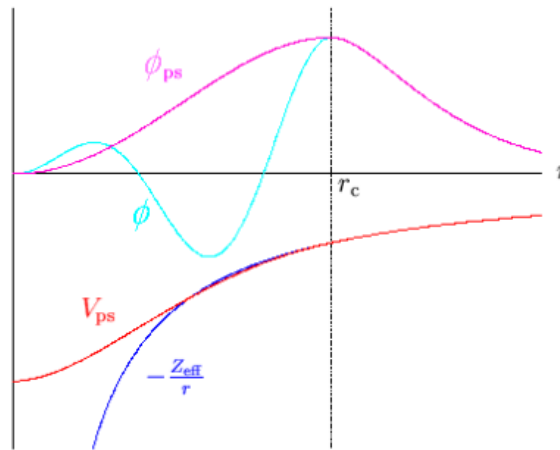


Figura 5 – Ilustração esquemática da relação entre o potencial e a função de onda de todos os elétrons e o pseudopotencial e as pseudofunções.

denominados potenciais de norma conservada.

Pseudopotenciais de norma-conservada são aqueles que satisfazem as seguintes condições:

1. O hamiltoniano real e o pseudo-hamiltoniano devem possuir os mesmos autovalores.
2. A função de onda de todos os elétrons normalizada (AE) e a pseudofunção de onda de valência normalizada (PS) devem ser iguais para $r > r_c$, onde r_c é o raio de corte.
3. A integral da densidade de carga das funções de onda AE e PS devem ser iguais para $r > r_c$.
4. As derivadas logarítmicas das funções de onda AE e PS devem coincidir para $r > r_c$.

Para construir um pseudopotencial capaz de representar a ação do caroço iônico é necessário resolver auto consistentemente a equação radial de Kohn-Sham para todos os elétrons do átomo isolado (Kohn e Sham, 1965):

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V_H + V_{xc} \right] r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}(r) \quad (3.31)$$

Um pseudopotencial blindado é definido para o átomo isolado e no estado neutro. Este pseudopotencial pode ser construído usando-se as soluções encontradas para R_{nl} :

$$V_{bl,l}^{ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} \left(r R_l^{ps}(r) \right) \quad (3.32)$$

Um potencial iônico pode ser gerado removendo-se os potenciais V_H e V_{xc} do potencial blindado $V_{bl,l}^{ps}$. Este potencial iônico poderá ser usado num procedimento auto consistente para determinar a blindagem eletrônica dos elétrons de valência em ambientes diferentes do considerado para calcular a pseudofunção de onda $R_{nl}(r)$.

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{bl,l}^{ps}(r) - V_H^{ps} - V_{xc}^{ps} \quad (3.33)$$

O potencial da equação 3.33 pode ser reescrito como sendo composto por um termo local e um termo semilocal:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_i V_{semilocal,l}(r) P_l \quad (3.34)$$

Onde P_l é um operador de projeção da componente de momento angular $|l\rangle\langle l|$ da função de onda.

O procedimento descrito por Kleinman e Bylander pode ser usado para reescrever o termo de potencial semilocal para uma forma não-local:

$$V_{nao-local,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{semilocal,l}\chi_l^0\rangle\langle\chi_l^0 V_{semilocal,l}|}{\langle\chi_l^0|V_{semilocal}|\chi_l^0\rangle} \quad (3.35)$$

A forma final do pseudopotencial é dada pela equação 3.36:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + V_{nao-local}^{KB}(r) \quad (3.36)$$

O pseudopotencial de Troullier-Martins é considerado um pseudopotencial suave, pois a energia total do sistema e suas propriedades físicas apresentam uma convergência rápida com o aumento das funções de base. Pseudopotenciais suaves (rápida convergência) podem ser gerados a partir da generalização do procedimento de Kerker [8], onde se pode gerar e parametrizar pseudopotenciais de norma conservada. As pseudofunções de onda radiais definidas por ele são dadas por:

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{ae}(r) & \text{para } r \geq r_c \\ r^l \exp(p(r)) & \text{para } r \leq r_c \end{cases} \quad (3.37)$$

onde r_c é o raio de corte, R_l^{ae} é a pseudofunção de onda do átomo isolado e $p(r)$ é um polinômio de ordem $n=4$ dado por:

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i \quad (3.38)$$

Nesta expansão polinomial, o coeficiente c_1 descartado para evitar uma singularidade do pseudopotencial blindado em $r = 0$. Assim, podemos obter o pseudopotencial blindado para $r < r_c$ invertendo a equação de Schrödinger (3.32), que nesse caso é dada por:

$$V_{bl,l}(r) = \begin{cases} V_{ae}(r) & \text{para } r \geq r_c \\ E_l + \frac{(l+1)}{2r} p'(r) + \frac{1}{2} p''(r) + \frac{1}{2} p'(r)^2 & \text{para } r \leq r_c \end{cases} \quad (3.39)$$

Uma vantagem desse método é que a pseudofunção de onda $R_l^{PS}(r)$, e o pseudopotencial blindado $V_{bl,l}(r)$, são funções analíticas dentro do raio de corte r_c . Com isso, podemos generalizar o procedimento de Kerker aumentando a ordem n do polinômio $p(r)$. Os coeficientes adicionais darão uma maior liberdade variacional, permitindo uma investigação de propriedades de suavidade para uma família parametrizada de pseudopotenciais.

A suavidade do pseudopotencial pode ser facilmente obtida aumentando seu raio de corte. No entanto a transferibilidade desse pseudopotencial é comprometida. O pseudopotencial de Troullier-Martins é uma generalização do método de Kerker onde a ordem n do polinômio $p(r)$ é aumentada indo para seis em r^2 , assim tem-se que:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (3.40)$$

Os coeficientes a mais dão os graus de liberdade necessários para o pseudopotencial ficar mais suave sem que aumente o raio de corte.

O desenvolvimento de pseudopotenciais (PPs) efetivos e transferíveis para um grande número de sistemas é hoje em dia um ativo campo de pesquisa no ramo da física computacional. Usuários do pacote SIESTA no entanto, sofrem com a indisponibilidade de pseudopotenciais aplicáveis a diversos sistemas, como por exemplo àqueles cuja interação spin-orbita e efeitos relativísticos não se pode desprezar, como os TMDCs por exemplo.

O repositório oficial dos desenvolvedores do SIESTA supre de forma deficiente PPs para problemas especiais, na maioria dos casos a inexistência de PP ou mesmo o descarte dos efeitos relativístico nos mesmo é um fato. Assim, baseando na referência [9] partimos dos PPs oferecidos pelo repositório oficial do SIESTA, para incluir os efeitos relativísticos ausentes, utilizamos as mesmas entradas para a população de orbitais e respectivos raios de corte.

Isto foi feito empregando o sub-programa ATOM, que é parte do pacote. A figura a seguir mostra o input para o átomo de Nitrogênio:

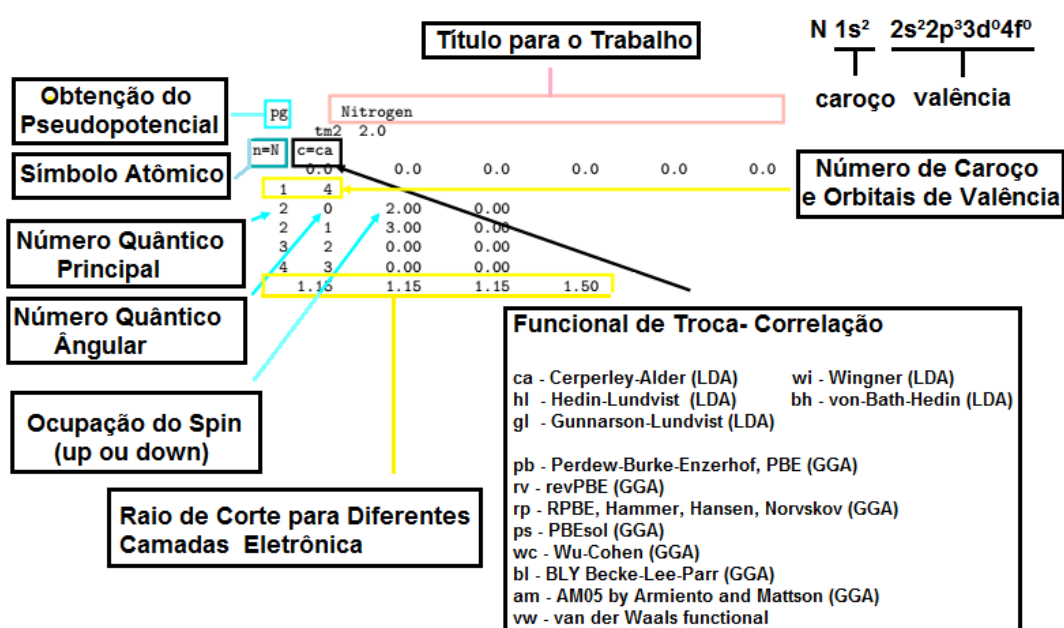


Figura 6 – Ilustração esquemática do input para o átomo de Nitrogênio.

Nesta figura, vemos a descrição detalhada do arquivo input calculado para a ferramenta ATOM para obtenção dos pseudopotenciais. O trabalho focou-se em testar pseudopotenciais incluindo correções relativísticas. Para isso, foi necessário modificar a variável de entrada relacionada ao termo de troca-correlação adicionando a letra *r* no final de mesma.

Após a obtenção do PP, realizamos cálculos de estrutura eletrônica, bem como de otimização da geometria dos sistemas considerados, como verificaremos no capítulo a seguir, uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os presentes na literatura.

3.9 Hamiltoniano Empregado no SIESTA

As aproximações descritas para a Teoria do Funcional da Densidade permitem escrever o hamiltoniano de Kohn-Sham como sendo (Kohn e Sham,1965):

$$H_{KS} = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{PS}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \right] \quad (3.41)$$

Usando o procedimento de Kleinman e Bylander (1982) para separar o potencial $V^{PS}(r)$ em componentes local (longo alcance) e não-local (curto alcance):

$$H_{KS} = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion,local}^{PS}(r) + V_{ion,nao-local}^{KB}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \right] \quad (3.42)$$

Utilizando-se índices atômicos, a equação 3.42 pode ser reescrita na forma equivalente:

$$H_{KS} = \left[T_S + \sum_I V_I^{local}(r) + \sum_I V_I^{KB}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \quad (3.43)$$

Onde o índice atômico é representado por I, $\sum_I V_I^{local}(r)$ e $\sum_I V_I^{KB}(r)$ são respectivamente, as contribuições locais e não-locais do pseudopotencial, V_H é potencial de Hartree e $V_{xc}(r)$ é o potencial de troca e correlação.

O termo local do pseudopotencial é um operador de longo alcance que pode ser custoso em termos computacionais. Assim, o método empregado no SIESTA faz a substituição do potencial $V_I^{local}(r)$ pelo potencial $V_I^{NA}(r)$, que é definido por $V_I^{NA}(r) = V_I^{local} + V_I^{atomico}$. O termo $V_I^{atomico}$ é o potencial eletrônico criado por uma distribuição de densidade eletrônica $\rho^{atomico}$. Desta forma, a equação 3.43 pode se escrita de forma equivalente:

$$H = \left[T_S + \sum_I (V_I^{NA}(r) - V_I^{atomico}(r)) + \sum_I V_I^{KB}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \quad (3.44)$$

O potencial de Hartree $V_H(r)$ é reescrito como sendo:

$$V_H(r) = \delta V_H(r) + V_I^{atomico}(r) \quad (3.45)$$

Assim, o hamiltoniano usado no SIESTA assume a sua forma final:

$$H = \left[T_S + \sum_I V_I^{NA}(r) + \sum_I V_I^{KB}(r) + \delta V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \quad (3.46)$$

O termo V_I^{NA} é nulo para $r > r_c$. Desta forma, conseguiu-se uma formulação onde os termos de longo alcance foram eliminados. Os dois primeiros termos da equação 3.46 envolvem integrais de dois centros dos orbitais atômicos calculados e armazenados em função da distância interatômica. Os três últimos termos são calculados através de somas discretas numa matriz de densidades tridimensional do espaço real.

4 RESULTADOS

Depois de mostrados todos os conceitos e métodos teóricos utilizados, apresentaremos, neste capítulo, todos os resultados que obtivemos dos Metais de Transição Dicalcogenados a partir dessas considerações, bem como todas as suas devidas discussões. Assim, para garantir um estudo mais realista, considerou-se que os elétrons estão à temperatura $0 K$, enquanto que permaneceu-se a energia de Fermi em $0 eV$.

4.0.1 Metais de Transição Dicalcogenados - Semicondutores

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para alguns Metais de Transição Dicalcogenados que apresentam um comportamento semicondutor. De uma maneira geral, semicondutores são sólidos nos quais estão à uma temperatura de zero Kelvin e seus elétrons preenchem todos os estados disponíveis na banda de valência. Vale ressaltar ainda que, a condutividade dos semicondutores à temperatura de $0 K$ é causada pela excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Além disso, a quantidade de energia necessária para promover um elétron da banda de valência para banda de condução é o que determina se um sólido será um condutor, semicondutor ou isolante.

As estrutura eletrônica de muitos TMDCs têm estruturas de banda que são semelhantes em suas características gerais, que podem ser verificadas por primeiros princípios, aproximação tight-binding e medida usando uma variedade de ferramentas espectroscópicas [10] [11].

Sob essa perspectiva, o objetivo do trabalho está em analisar os resultados teóricos obtidos utilizando os novos pseudospontenciais tipo Troullier-Martins com suas devidas correções relativísticas nas estruturas de bandas e nos vetores de redes para cada TMDCs nas fases *bulk*(cristal), *bilayer*(bicamada) e *monolayer*(monocamada) para serem comparados com resultados teóricos e experimentais previamente publicados na literatura.

Antes de analisarmos os gráficos e suas respectivas tabelas, precisamos saber o que representam alguns pontos e linhas que estão nos gráficos e algumas letras e siglas que estão nas tabelas.

Para os gráfico, os pontos Γ , M e K são pontos de alto simetria do cristal que estão localizados na *zona de Brillouin*. A linha tracejada de azul que se encontra em 0 eV representa a energia do nível ocupado mais energético do sistema quântico analisado, isto é, a energia de Fermi. As linhas vermelhas que estão abaixo e acima da energia de Fermi representam a banda de condução e de valência respectivamente.

Para as tabelas, a letra a representa o módulo dos vetores de rede no plano xy encontrado nas três fases, e a letras c representa o módulo do vetor de rede na direção z encontrado somente na fase *bulk* de cada material analisado. LDA e GGA representam as aproximações usadas para energia de troca-correlação explicado na fundamentação teórica. Logo após, está *gap* de energia que representa a energia de absorção necessária promover o elétron da banda de condução para banda de valência. Por fim, está o tipo de transição eletrônica analisada em cada fase dos TMDCs. No espaço para postar os resultados da literatura, estão as referências citadas que são indicadas como (E) para resultados experimentais e (R) para resultados teóricos. As legendas BK, 2L e 1L representam as fases Bulk, Bilayer e Monolayer respectivamente dos TMDCs. Ressaltando ainda que, a mudança de transição eletrônica indireta para direta em alguns TMDCs, recentemente tem atraído uma grande quantidade de atenção, isso devido as implicações importantes que os TMDCs possui para fotônica, optoeletrônica e sensores.

No ponto de vista qualitativo, vemos que, as linhas que representam as bandas de condução e de valência tem um comportamento diferente para as aproximações GGA e LDA, e a concentração de linhas começa a diminuir no momento que começa a diminuir o número de camadas. Outro fator que está relacionado com a diminuição do número de camadas é o aumento do *gap* de energia.

Além disso, um comportamento bem interessante está na mudança do tipo de transição eletrônica. No *bulk*, há uma transição eletrônica indireta, isto é, para promover o elétron da banda de valência para banda de condução, um *phonon* adicional deve ser absorvido ou emitido para suprir a diferença de momento, fazendo a absorção de fótons tornar-se muito menos eficiente. Ao chegar no *monolayer*, a transição eletrônica passa ser direta no ponto K , ou seja, fótons com energia superior à energia de gap podem ser facilmente absorvidos ou emitidos, tornado-se a emissão ou absorção mais eficiente. Assim, TMDCs monolayers semicondutores podem tornar promissores, por exemplo, para uso como transistores digitais [12].

Por outro lado, do ponto de vista quantitativo, os resultados obtidos mostraram-se próximos ao serem comparados com os resultados previamente publicados na literatura. A seguir, será relatado e descrito o que acontece para cada TMDC.

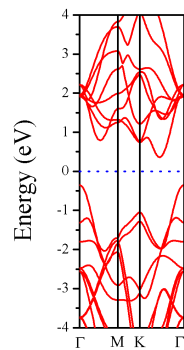
Percebeu-se que para o MoS_2 (Dissulfeto de Molibdênio) usando a aproximação LDA os pseudopotenciais utilizados reproduziram razoavelmente bem os vetores de rede e o gap de energia encontrados na literatura. Já para a aproximação LDA, houve uma discrepância maior, especialmente para o valor do gap de energia da estrutura Bulk, que foi calculado ser da ordem de 0.68 eV, enquanto os resultados experimentais indicam um gap de energia bem maior[14].

Bulk MoS_2

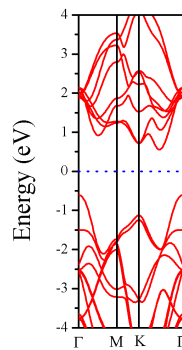
Bilayer MoS_2

Monolayer MoS_2

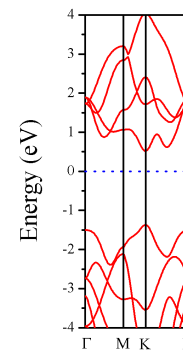
LDA



(a)

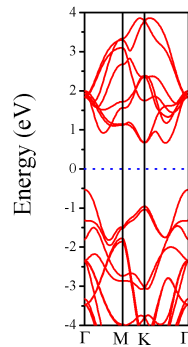


(b)

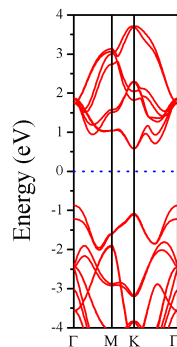


(c)

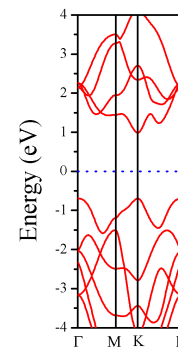
GGA



(d)



(e)



(f)

Figura 7 – Ilustração das estruturas de bandas do MoS_2 calculado por Ab initio utilizando aproximação da densidade local e do gradiente generalizado.

Tabela 1: Ilustração de dados do MoS_2 obtidos pelo pacote SIESTA a partir da aplicação da teoria do funcional da densidade.

	MoS_2	Bulk(BK)	Bilayer(2L)	Monolayer(1L)	Literatura
Vetor de Rede a(Å)	LDA	3.127	3.127	3.127	BK:3.160(E)[15]
	GGA	3.205	3.203	3.203	
Vetor de Rede c(Å)	LDA	11.99	—	—	BK:12.295(E)[16]
	GGA	13.198	—	—	
Gap de Energia E(eV)	LDA	0.6841	1.1718	1.9034	BK:1.2eV(E)[14]
	GGA	1.1831	1.4472	1.1831	
Tipo de Transição	LDA	Indireta	Indireta	Direta	
	GGA	Indireta	Indireta	Direta	

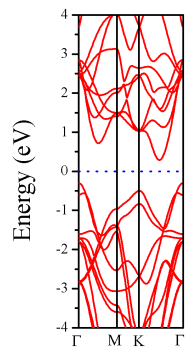
Para o $MoSe_2$ (Disseleneto de Molibdênio), ao usar a aproximação LDA junto com os pseudopotenciais, os vetores de rede foram reproduzidos plausivelmente bem com erros relativos percentuais de 1,6% para o vetor de rede a e 5,0% para o vetor de rede c ao serem comparados com os resultados previamente publicados na literatura. Além disso, percebeu-se que o vetor de rede a para as estruturas Bilayer e Monolayer permaneceu inalterado. Entretanto, para o gap de energia, a aproximação LDA teve uma discrepância maior em relação a aproximação GGA, especialmente para o valor do gap de energia da estrutura Bulk, que foi calculado ser da ordem de 0.58 eV apresentando um erro percentual 4,2% contra 1,2% da aproximação GGA.

Bulk MoSe₂

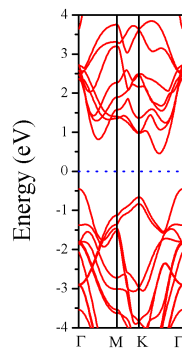
Bilayer MoSe₂

Monolayer MoSe₂

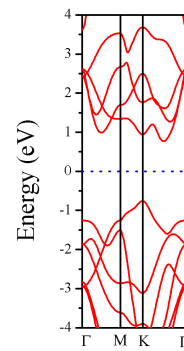
LDA



(a)

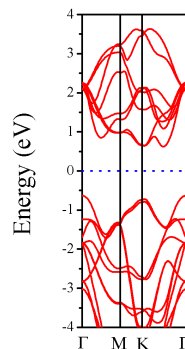


(b)

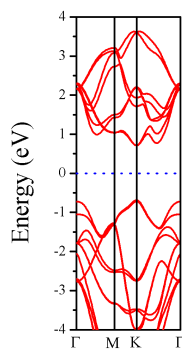


(c)

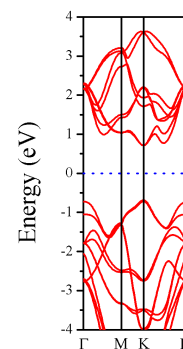
GGA



(d)



(e)



(f)

Figura 8 – Ilustração das estruturas de bandas do $MoSe_2$ calculado por Ab initio utilizando aproximação da densidade local e do gradiente generalizado.

Tabela 2: Ilustração de dados do $MoSe_2$ obtidos pelo pacote SIESTA a partir da aplicação da teoria do funcional da densidade.

	$MoSe_2$	Bulk(BK)	Bilayer(2L)	Monolayer(1L)	Literatura
Vetor de Rede a(Å)	LDA	3.236	3.235	3.235	BK:3.29(E)[17]
	GGA	3.360	3.354	3.353	BK:3.30(E)[18]
Vetor de Rede c(Å)	LDA	12.350	—	—	BK:12,93(E)[17]
	GGA	14.343	—	—	BK:13.0(E)[18]
Gap de Energia E(eV)	LDA	0.5847	0.9099	1.5443	BK:1.09(E)[16]
	GGA	1.3817	1.4134	1.232	2L:1.38(E)[16]
Tipo de Transição	LDA	Indireta	Indireta	Direta	
	GGA	Indireta	Indireta	Direta	

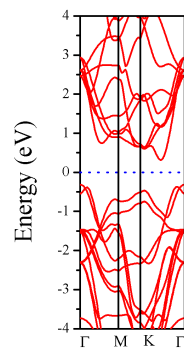
Para o $MoTe_2$ (Molibdênio Ditelureto), a aproximação LDA e os pseudopotenciais utilizados reproduziram bem os vetores de rede publicados na literatura [19][17] apresentando um erro ¹ razoavelmente pequenos. Para o gap de energia, a aproximação LDA teve grande discrepância em relação a aproximação GGA para fase Bulk com erro de 36% contra 1% da aproximação GGA. Além disso, o valor do gap de energia da estrutura Monolayer, aproximação LDA também apresentou uma discrepância em relação a aproximação GGA, que foi calculado ser da ordem de 0.63 eV e com erro de 10,8% contra 7,0% da aproximação GGA, enquanto os resultados experimentais indicam um gap de energia de 1.0 eV [20].

Bulk $MoTe_2$

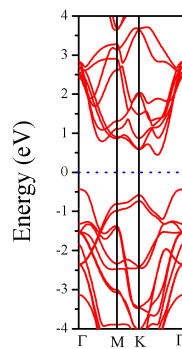
Bilayer $MoTe_2$

Monolayer $MoTe_2$

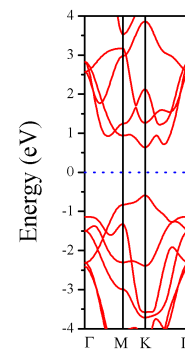
LDA



(a)

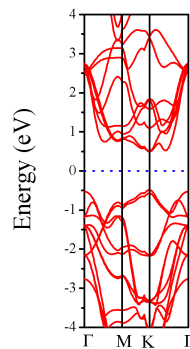


(b)

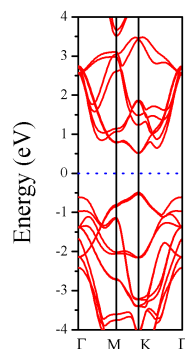


(c)

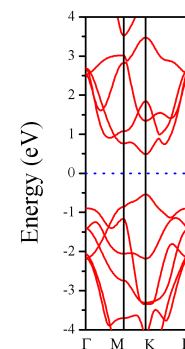
GGA



(d)



(e)



(f)

Figura 9 – Ilustração das estruturas de bandas do $MoTe_2$ calculado por Ab initio utilizando aproximação da densidade local e do gradiente generalizado.

¹Neste momento o erro relativo percentual será mencionado de erro para evitar repetições ao longo das discussões dos resultados.

Tabela 3: Ilustração de dados do $MoTe_2$ obtidos pelo pacote SIESTA a partir da aplicação da teoria do funcional da densidade.

	$MoTe_2$	Bulk(BK)	Bilayer(2L)	Monolayer(1L)	Literatura
Vetor de Rede a(Å)	LDA	3.490	3.490	3.490	BK:3.42(E)[17]
	GGA	3.609	3.609	3.609	1L:3.56(T)[19]
Vetor de Rede c(Å)	LDA	13.687	—	—	BK:13,96(E)[17]
	GGA	15.286	—	—	
Gap de Energia E(eV)	LDA	0.6321	0.8783	1.2193	1L:1.1(E)[20]
	GGA	0.9843	0.9934	1.0228	BK:1.0eV(E)[20]
Tipo de Transição	LDA	Indireta	Indireta	Direta	
	GGA	Indireta	indireta	Direta	

Para o WS_2 (Sulfureto de Tungstênio), novamente a aproximação LDA e os pseudopotenciais utilizados reproduziram bem os vetores de rede das estruturas do Bulk previamente publicados na literatura [17] com erros de 0,3% e 2,7% para os vetores de rede da estrutura Bulk. Além do que, percebeu-se a aproximação LDA não causou variação dos vetores de rede a nas fases analisadas. Para o gap de energia, a aproximação LDA teve uma discrepância grande em relação a aproximação GGA para estrutura Bulk, um erro da ordem de 43% contra 4,8% da aproximação GGA.

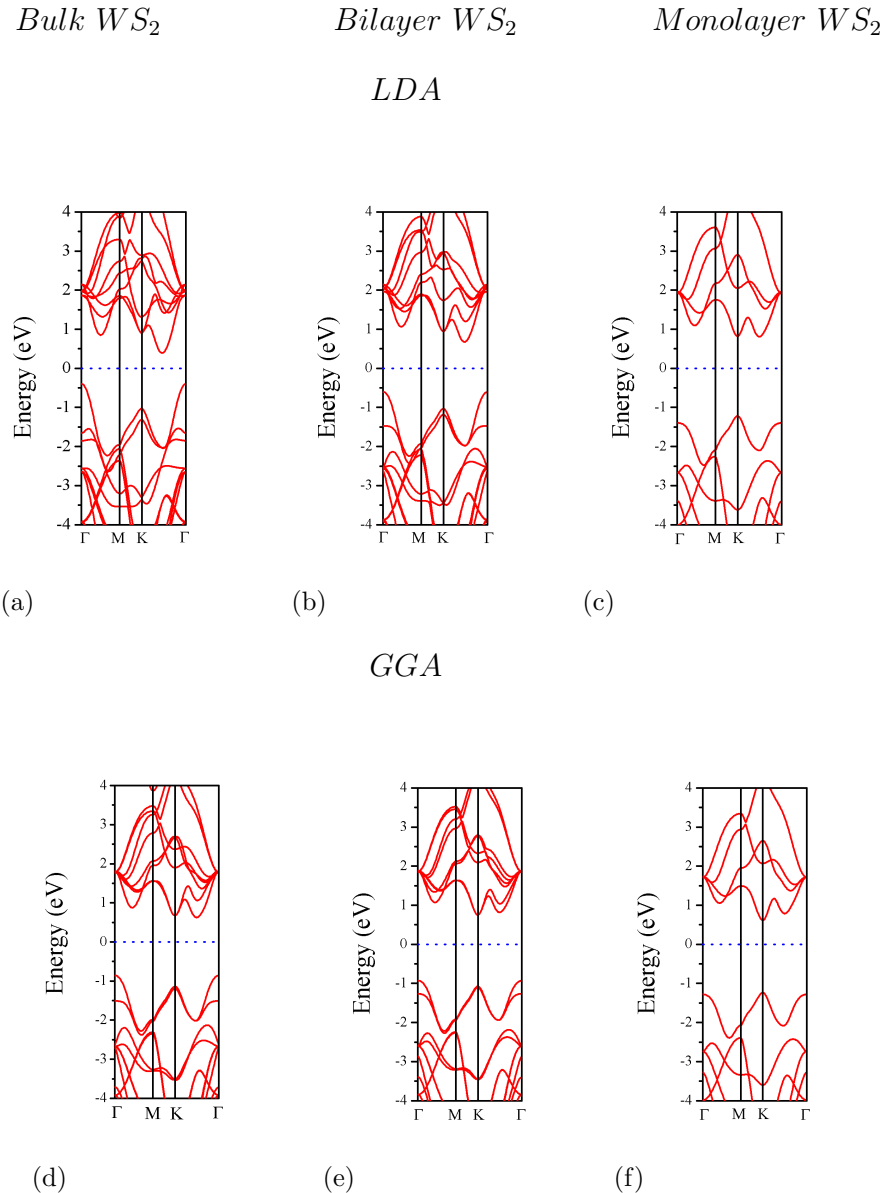


Figura 10 – Ilustração das estruturas de bandas do WS_2 calculado por Ab initio utilizando aproximação da densidade local e do gradiente generalizado.

Tabela 4: Ilustração de dados do WS_2 obtidos pelo pacote SIESTA a partir da aplicação da teoria do funcional da densidade.

	WS_2	Bulk(BK)	Bilayer(2L)	Monolayer(1L)	Literatura
Vetor de Rede a(Å)	LDA	3.140	3.140	3.140	BK:3,15(E)[17]
	GGA	3.202	3.202	3.201	
Vetor de Rede c(Å)	LDA	12.033	—	—	BK:12,36(E)[18]
	GGA	13.843	—	—	BK:13.64(T)[19]
Gap de Energia E(eV)	LDA	0.7970	1.2609	2.0165	1L:1.9eV(T)[21]
	GGA	1.4676	1.6414	1.8357	BK:1.4eV(E)[14]
Tipo de Transição	LDA	Indireta	Indireta	Direta	
	GGA	Indireta	Indireta	Direta	

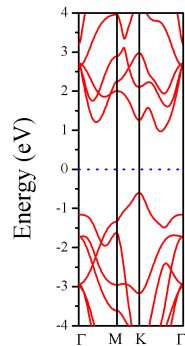
Para o WSe_2 (Disseleneto de Tungstênio), percebeu-se novamente que usando a aproximação LDA os pseudopotenciais utilizados reproduziram razoavelmente bem os vetores de rede das estruturas do previamente publicados na literatura [17][18]. Percebeu-se também que, a aproximação GGA não causou variação dos vetores de rede a nas fases analisadas e para aproximação LDA as fases Bulk e Bilayer não sofrerão variações. Para o gap de energia, a aproximação LDA teve pouca discrepância em relação a aproximação GGA para as estruturas analisadas e ao serem comparados com os resultados teórico[19] e experimental [19]. Além disso, constatou-se para ambas aproximações uma mudança no tipo de transição eletrônica de indireta na estrutura do Bulk para direta na estrutura Monolayer. que antes

Bulk WSe_2

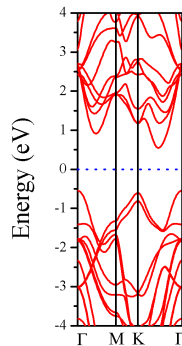
Bilayer WSe_2

Monolayer WSe_2

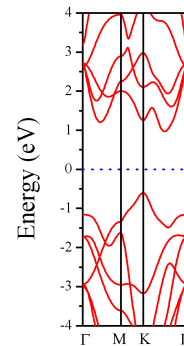
LDA



(a)

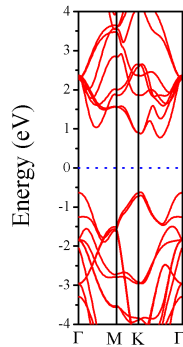


(b)

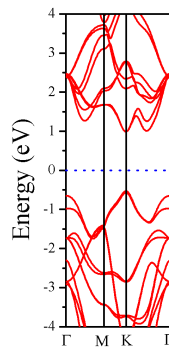


(c)

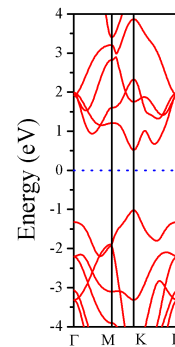
GGA



(d)



(e)



(f)

Figura 11 – Ilustração das estruturas de bandas do WSe_2 calculado por Ab initio utilizando aproximação da densidade local e do gradiente generalizado.

Tabela 5: Ilustração de dados do WSe_2 obtidos pelo pacote SIESTA a partir da aplicação da teoria do funcional da densidade.

	WSe_2	Bulk(BK)	Bilayer(2L)	Monolayer(1L)	Literatura
Vetor de Rede a(Å)	LDA	3.242	3.242	3.241	BK:3.28(E)[17]
	GGA	3.349	3.349	3.349	BK:3.30(E)[18]
Vetor de Rede c(Å)	LDA	12.438	—	—	BK:12,95(E)[17]
	GGA	14.478	—	—	BK:13.0(E)[18]
Gap de Energia E(eV)	LDA	1.1199	1.1538	1.5602	1L:1.7(T)[19]
	GGA	1.3885	1.5444	1.5285	BK:1.2eV(E)[14]
Tipo de Transição	LDA	Indireta	Indireta	Direta	
	GGA	Indireta	Indireta	Direta	

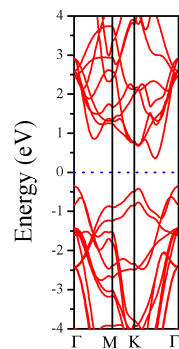
Para o WTe_2 (Ditelureto de Tungstênio), percebeu-se que a aproximação LDA e os pseudopotenciais utilizados reproduziram razoavelmente bem os vetores de rede das estruturas do previamente publicados na literatura [19] com erro da ordem 1,8% contra 6,1% da aproximação GGA. Vale ressaltar ainda que, a aproximação GGA e LDA não causarão variações dos vetores de rede a nas estruturas Bulk e Bilayer. Já para o gap de energia, deparou-se que o resultado da aproximação LDA mostrou está razoavelmente melhor que o resultado teórico[19] publicado na literatura e que teve pouca dessemelhança ao ser comparado com o resultado experimental[14] . Ainda sobre o gap de energia, constatou-se que a aproximação GGA causou um gap de energia para estrutura Monolayer de 1.04 eV, conseqüentemente, uma transição eletrônica do tipo direta.

Bulk WTe_2

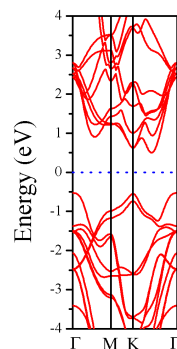
Bilayer WTe_2

Monolayer WTe_2

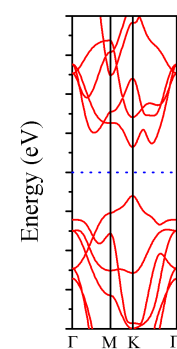
LDA



(a)

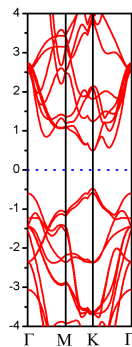


(b)

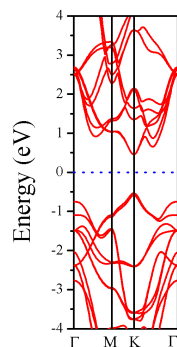


(c)

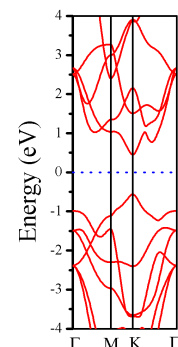
GGA



(d)



(e)



(f)

Figura 12 – Ilustração das estruturas de bandas do WTe_2 calculado por Ab initio utilizando aproximação da densidade local e do gradiente generalizado.

Tabela 6: Ilustração de dados do WTe_2 obtidos pelo pacote SIESTA a partir da aplicação da teoria do funcional da densidade.

	WTe_2	Bulk(BK)	Bilayer(2L)	Monolayer(1L)	Literatura
Vetor de Rede a(Å)	LDA	3.495	3.495	3.494	1L:3.56(T)[19]
	GGA	3.607	3.607	3.341	
Vetor de Rede c(Å)	LDA	13.733	—	—	
	GGA	15.355	—	—	
Gap de Energia E(eV)	LDA	0.7315	1.0250	1.2351	1L:1.14(T)[19]
	GGA	0.9663	1.0228	1.04	1L:1.1eV(E)[14]
Tipo de Transição	LDA	Indireta	Indireta	Direta	
	GGA	Indireta	Indireta	Direta	

Para melhor confirmar as observações feitas para cada TMDCs acima, será feita uma discussão comparativa a partir dos gráficos abaixo que foram construídos para demonstrar os erros relativos em relação aos resultados previamente publicados na literatura dos vetores de rede e dos gaps de energia.

Para o gráfico *a*, pode-se ver claramente que os erros relativos percentuais obtidos para o gap de energia na aproximação LDA são maiores que aproximação GGA, com exceção do WSe_2 . Isso mostra que, a aproximação GGA está sendo mais viável para o cálculo do gap dos TMDCs semicondutores.

No entanto, o gráfico *b* mostra que os erros relativos da aproximação LDA para o cálculo dos vetores de rede que estão plano xy (*a*) e que estão no plano z (*c*) são menores ao serem comparados com a aproximação GGA. Isso mostra que, a aproximação LDA está sendo a mais a viável para cálculo dos vetores de rede dos TMDCs condutores.

Ainda comentando sobre o gráfico *b*, entende-se o eixo horizontal como sendo os vetores de rede associados aos TMDCs que estão logo abaixo. Por exemplo, os primeiros vetores de rede *a* e *c* estão associados ao MoS_2 e assim sucessivamente.

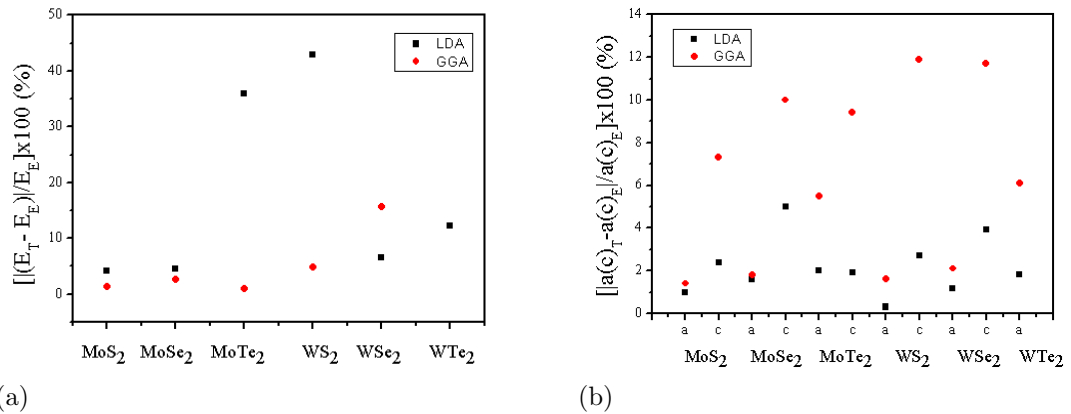


Figura 13 – Ilustração dos erros percentuais relativos dos TMDCs. Os pontos vermelhos e pretos representam as aproximações GGA e LDA respectivamente.

5 CONCLUSÃO

Nesse trabalho, realizou-se uma revisão geral das características dos Metais de Transição Dicalcogenados, enfatizando-se no estudo nas características básicas. Fez-se também uma abordagem sobre a teoria do funcional da densidade e sua aplicação na resolução de problemas físicos, focando-se no estudo de sistemas quânticos. Com isso, verificou-se que o estudo dos materiais podem nos dar informações relevantes sobre suas propriedades dos TMDCs.

Logo após, aplicou-se os conceitos da teoria do funcional da densidade ao pacote SIESTA utilizando o pseudopotencial Troullier-Martins no estudo dos TMDCs, obtendo-se que, os valores do vetores de redes e quando existiam, os gaps de energia para cada fase que se encontravam os TMDCs. Verificou-se também como as aproximações dos potencial de troca e correlação comportavam-se para os resultados obtidos, o LDA mostrou mais viável para calcularmos os vetores de rede, enquanto GGA mostrou-se viável para calcularmos os gaps de energia de modo mais eficaz.

Além disso, verificou-se, que certos TMDCs monolayer apresentaram um aumento do gap de energia e isso proporcionou a crer que a razão do ocorrido está relacionada a intensidade de energia entre átomos. Como próxima etapa, será interessante que se investigue mais a respeito de outros pseudopotenciais afim de compará-los entre si e com os resultados publicados na literatura.

REFERÊNCIAS

- [1] CHHOWALLA, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature chemistry*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 4, p. 263–275, 2013.
- [2] RADISAVLJEVIC, B. et al. Single-layer mos2 transistors. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 147–150, 2011.
- [3] WANG, Q. H. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 11, p. 699–712, 2012.
- [4] MATTHEISS, L. Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds. *Physical Review B*, APS, v. 8, n. 8, p. 3719, 1973.
- [5] BACHELET, G.; HAMANN, D.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Physical Review B*, APS, v. 26, n. 8, p. 4199, 1982.
- [6] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, APS, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991.
- [7] ZUNGER, A.; COHEN, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. *Physical Review B*, APS, v. 18, n. 10, p. 5449, 1978.
- [8] KERKER, G. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 13, n. 9, p. L189, 1980.
- [9] RIVERO, P. et al. Systematic pseudopotentials from reference eigenvalue sets for dft calculations. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 98, p. 372–389, 2015.
- [10] KOBAYASHI, K.; YAMAUCHI, J. Electronic structure and scanning-tunneling-microscopy image of molybdenum dichalcogenide surfaces. *Physical Review B*, APS, v. 51, n. 23, p. 17085, 1995.
- [11] FRINDT, R. The optical properties of single crystals of wse 2 and mote 2. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 24, n. 9, p. 1107–1108, 1963.
- [12] SCHWIERZ, F. Graphene transistors. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 7, p. 487–496, 2010.
- [13] MARTEL, R. et al. Single-and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 73, n. 17, p. 2447–2449, 1998.
- [14] KAM, K. K.; PARKINSON, B. A. Detailed photocurrent spectroscopy of the semi-conducting group vib transition metal dichalcogenides. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 86, n. 4, p. 463–467, 1982.

- [15] COELHOORN, R. et al. Electronic structure of mose 2, mos 2, and wse 2. i. band-structure calculations and photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, APS, v. 35, n. 12, p. 6195, 1987.
- [16] KAM, K.; PARKINSON, B. Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group vib transition metal dichalcogenides. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 86, n. 4, p. 463–467, 1982.
- [17] ALAOUI, Z.; BERNEDE, J.; POUZET, J. Textured binary compound thin films obtained by substitution of the chalcogen of a pre-textured chalcogenide film. *Vacuum*, Elsevier, v. 46, n. 4, p. 373–378, 1995.
- [18] WHITTINGHAM, M. S.; GAMBLE, F. R. The lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 10, n. 5, p. 363–371, 1975.
- [19] DING, Y. et al. First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like mx 2 (m= mo, nb, w, ta; x= s, se, te) monolayers. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 406, n. 11, p. 2254–2260, 2011.
- [20] PARTHÃE, E.; GMELIN, L. *Gmelin Handbook of inorganic and organometallic chemistry: TYPIX.. Standardized data and crystal chemical characterization of inorganic structure types*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1993.
- [21] LIU, L. et al. Performance limits of monolayer transition metal dichalcogenide transistors. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, IEEE, v. 58, n. 9, p. 3042–3047, 2011.