UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Naidel Antonio Moreira dos Santos Caturello

**Investigação *ab initio* dos Mecanismos de Formação de
Nanoflocos de Dicalcogenetos de Metais de Transição**

São Carlos

2020

Naidel Antonio Moreira dos Santos Caturello

Investigação *ab initio* dos Mecanismos de Formação de Nanoflocos de Dicalcogenetos de Metais de Transição

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

**São Carlos
2020**

*Aos meus pais, Paulo C. Caturello e Regina Ap. M. Caturello,
e aos meus avós, Paulo Caturello e Leonor Coppedè*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Juarez L. F. Da Silva pela orientação, organização do trabalho e provisão de infra-estrutura, as quais permitiram o incremento do meu conhecimento e o acesso em detalhes da evolução de propriedades físico-químicas de dicalcogenetos de metais de transição. Agradeço profundamente a oportunidade que me foi dada de trabalhar no Grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais (QTNano). Agradeço o apoio financeiro da CAPES (Código Financeiro 001), CNPq, FUSP, FAPESP, Shell e ANP (processos 2017/11631-2 e 2018/21401-7) e à infra-estrutura de computação fornecida pelo LNCC/MCTI (recursos HPC do SDumont) e HPC da Superintendência de Tecnologia e Informação da USP através dos clusters do grupo e do Águia.

Ademais, agradeço a meus parceiros de pesquisa do QTNano e amigos, dos quais cito: Alexandre Dias, Augusto Hupples, Luiz Antonio Cabral, Carlos Bastos, Diego Guedes-Sobrinho, Fernando, Henrique, Israel Rosalino, João Perbone, Julian, Lucas, Luiz Guessi, Mailde, Marcelo Sandoval, Rafael Besse, Tuanan e Vivianne. Quero também agradecer aos amigos que fiz através da convivência no Instituto de Química de São Carlos (IQSC), em especial ao Eduardo Kohen, pelos momentos de conversa e reflexões profundas. Adicionalmente, agradeço aos Profs. Drs. Rodrigo Queiroz de Albuquerque e Zsolt Csók.

Agradeço a todo pessoal que almoçava comigo no bandeirão, aproveitando para citar entre eles Guilherme, Agide, Brunão, Rodrigo, Teixeira, João, Marcos, Julian, Jerê, Thiago e Caface. Lembro também: Breno, Gustavo, Henrique, Marcelo Silveira, Gabriel, Caio, Vitão, Jaume, João Paulo Perin, Nast Shulkin, Káliman Borges, Debora Romano, Vans Peter, Thais e Letícia, a quem agradeço pelos momentos sensacionais. Há também pessoas especiais que há muito não vejo pessoalmente, mas que estão sempre em meu pensamento e no meu WhatsApp: Felipe Fiani, Flávia, Pedro Oyama, Kaleo Dornaika, Bruna Possato, Lidia Zanão, Franco Murat e o pessoal da “Turma do Abadá”, Guilherme e Khaled Choeri, Victor Rugolo, Camila Vizentini, Iza Boa Fonte e Silva, Lucas e Joicy, bem como outras pessoas que foram muito especiais no meu tempo de graduação e se perpetuam desta forma até os dias de hoje. Deixo aqui meus agradecimentos especiais à Sabrina da Luz.

Também agradeço aos Talking Heads, Simon and Garfunkel, aos Rolling Stones, entre outras bandas sensacionais, por fornecerem o fundo musical necessário para que eu pudesse me concentrar no trabalho nestes anos de doutorado.

Por fim, agradeço meus pais, os causadores de minha existência, que fazem tanto por mim. Amo-os com todo meu coração. Passamos por problemas e também por brindes à beira da praia juntos. Sempre.

“Shemá Yisrael, A-do-nai E-lo-hê-nu, A-do-nai Echad.”

Devarim 6:4

RESUMO

CATURELLO, N. A. M. S. **Investigação *ab initio* dos Mecanismos de Formação de Nanoflocos de Dicalcogenetos de Metais de Transição**. 2020. 164p. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

Dicalcogenetos de metais de transição bidimensionais (DMTs 2D) finitos, chamados de nanoflocos, têm atraído grande atenção devido às suas propriedades físico-químicas, que os candidatam para grande número de aplicações. Portanto, o conhecimento detalhado dos mecanismos de formação e adsorção envolvendo DMTs 2D é fundamental. Neste contexto se insere esta tese de doutorado, na qual se investiga (i) os mecanismos de formação e estabilização de nanoflocos $(\text{MoQ}_2)_n$, $Q = \text{S, Se, Te}$ com $n = 1 - 16$; (ii) sistemas adsorvidos de $\text{Au}_4/(\text{MoSe}_2)_n$, $n = 16, 36$ e (iii) sistemas adsorvidos $(\text{MoS}_2)_n$, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$ suportado sobre grafeno (Gr). Encontrou-se em (i) que o mecanismo de estabilização dos nanoflocos isolados é composto pela modulação de carga de borda e distorção de análoga à de Peierls, que estabilizam morfologias com bordas terminadas em Q em relação às suas contrapartes 2H-MoQ_2 . Encontrou-se para todas as espécies transições de preferência energética entre morfologias 1D-MoQ_2 e $1\text{T}'\text{-MoQ}_2$ para $n = 6, 8, 9$ para o MoS_2 , MoSe_2 e MoTe_2 , respectivamente. Em (ii), estabeleceu-se que as diferenças entre os politipos $1\text{T}'\text{-MoSe}_2$ e 2H-MoSe_2 é mantida, os quais produzem estruturas de menor energia relativa quando lateralmente adsorvidos devido à tendência de passivação $\text{Au}\cdots\text{S}$. A natureza covalente da interação $\text{Au}\cdots\text{MoSe}_2$ é confirmada através do aparecimento de estados eletrônicos associados aos orbitais $\text{Mo-}4d_{z^2}$, além da re-hibridização de orbitais sd^3 e sd^4 dos átomos de Au. Ademais, observa-se valores diminutos de transferência de carga entre nanofloco e *cluster* pela (i) grande eletronegatividade do Au e (ii) preenchimento eletrônico dos átomos de Au. Em (iii), encontrou-se que o mecanismo de adsorção justifica a ausência da transição de preferência energética $1\text{D}\rightarrow 1\text{T}'$ observada para o Mo_6S_{12} isolado, sumarizado como (i) a configuração de borda do nanofloco e (ii) distorção análoga à de Peierls competindo com os (iii) efeitos de distorção da rede do Gr causados pelo processo de adsorção. Uma vez que (i) e (ii) são diminutos em um nanofloco de pequeno centro no Mo_6S_{12} , a transição não ocorre por este nanofloco não ser capaz de superar o ganho energético de (iii). Na mesma medida, os efeitos da interação entre os nanoflocos com $n > 6$ na VBM e CBM dos sistemas estudados é essencialmente de distorção e não de acoplamento de estados. Inversamente, quando as interações MoS_2/Gr são mediadas pela interação Mo/Gr , i.e., $n = 1, 4$, existe contribuição de estados dos nanoflocos para a CBM e VBM, devida às interações entre os orbitais $\text{Mo-}d_{z^2}$, $-d_{x^2-y^2}$ e C-sp^2 .

Palavras-chave: Dicalcogenetos, DFT, Metal de transição, Molibdênio

ABSTRACT

CATURELLO, N. A. M. S. ***Ab initio* Investigation of the Formation Mechanisms of Transition-Metal Dichalcogenides Nanoflakes.** 2020. 164p. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

Finite two-dimensional transition-metal dicalcogenides (2D TMDs), termed nanoflakes, have attracted great attention due to their physical-chemical properties, which make them suitable for a large number of applications. Therefore, detailed knowledge into the formation and adsorption mechanisms involving 2D TMDs is essential. In this context, this doctoral thesis is inserted, investigating (i) the stabilization mechanisms of $(\text{MoQ}_2)_n$, $Q = \text{S, Se, Te}$ with $n = 1 - 16$ nanoflakes; (ii) $\text{Au}_4/(\text{MoSe}_2)_n$, $n = 16, 36$ adsorbed systems; and (iii) adsorbed systems $(\text{MoS}_2)_n$, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$ supported on graphene (Gr). It was found in (i) that the stabilization mechanisms of the isolated nanoflakes is composed by edge charge modulation and Peierls-like distortions, which stabilize morphologies with Q -terminated edges relative to their 2H- MoQ_2 counterparts. Energy preference transitions were found for all species morphologies 1D- MoQ_2 and 1T'- MoQ_2 for $n = 6, 8, 9$ for MoS_2 , MoSe_2 , and MoTe_2 , respectively. In (ii), it was established that the differences between the 1T'- MoSe_2 and 2H- MoSe_2 is maintained, which produce lower relative energy structures when lateral stackings due to the trend of passivation $\text{Au}\cdots\text{S}$. The covalent nature of the $\text{Au}\cdots\text{MoSe}_2$ interaction is confirmed through the appearance of electronic states associated with the Mo- $4d_{z^2}$ orbitals, in addition to the re-hybridization of sd^3 and sd^4 Au orbitals. The observed small charge transfer values are due to the Au (i) great electronegativity and (ii) d electron filling. In (iii), it was found that the adsorption mechanism justifies the absence of 1D $\rightarrow$ 1T' energy transition observed for the isolated Mo_6S_{12} , summarized as (i) the nanoflake edge configuration and (ii) Peierls-like distortions competing with (iii) distortion effects of the Gr lattice caused by the adsorption process. Since (i) and (ii) are tiny in a small core nanoflake such as Mo_6S_{12} , the transition does not occur since this nanoflake is not able to overcome the energetic gain of (iii). Consequently, the interaction effects between nanoflakes with $n > 6$ does not evolve coupling among electronic states at the VBM and CBM. Conversely, when MoS_2/Gr interactions are mediated by Mo/Gr, i.e., $n = 1, 4$, we observed coupling of nanoflakes and Gr states, due to Mo- d_{z^2} , $-d_{x^2-y^2}$ and C- sp^2 orbitals.

Keywords: Dichalcogenides, DFT, Molybdenum, Transition-metal

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Ilustração de sistemas finitos de dicalcogenetos de metais de transição (nanoflocos) e suas aplicações. Fonte: autoria própria.	28
Figura 2 – Ilustração mostrando o preenchimento de orbitais d para DMTs dos grupos 4, 5, 6, 7 e 10, com as indicações D_{3h} e D_{3d} se referindo aos grupos de ponto associados às geometrias trigonal prismática e octaédrica, respectivamente. Retirada da Ref. 1.	31
Figura 3 – Nanoflocos 1T, 1T' e 2H sintetizados sob condições distintas de temperatura sob o método CVD. Os efeitos de temperatura são responsáveis por permitir passos iniciais de formação que conduzem à síntese de nanoflocos de diferentes politipos. Retirada de Ref. 2	32
Figura 4 – Procedimento auto-consistente de resolução das equações de Kohn–Sham, permitido pela dependência comum entre o potencial efetivo e os orbitais de Kohn–Sham da densidade de carga. Fonte: autoria própria.	43
Figura 5 – Ilustração do procedimento combinado TG-ESD, no qual se mostra os passos de (i) geração de estruturas através de adsorções randômicas na superfície de uma semente fixa; (ii) comparação estrutural através da métrica euclideana modificada do conjunto inicial obtido em (i); e (iii) avaliação das energias relativas dos isômeros obtidos após a redução do conjunto inicial para suas respectivas estruturas mais estruturalmente dissimilares através de cálculos de DFT no pacote FHI-aims. Adaptada de Caturello <i>et al.</i> [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.	55
Figura 6 – Comparação estrutural e energética entre os pGMCs 1D e 2D 1T' para todos os $(\text{MoQ}_2)_n$, $Q = \text{S, Se, Te}$ com $n = 1 - 16$. As energias relativas estão em unidades de meV por fórmula unitária (f.u.). As estruturas assinaladas com 0,0 meV/f.u. são os pGMCS para cada n . Os pGMCs derivados de recortes estequiométricos de monocamadas são indicados com asteriscos de acordo com sua espécie e tamanho. Adaptada de Caturello <i>et al.</i> [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.	57
Figura 7 – Nanofloco 2H do $(\text{MoSe}_2)_9$ antes e depois da relaxação, mostrando as significativas reconstruções de borda que ocorrem em nanoflocos destes politipo. Adaptada de Caturello <i>et al.</i> [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.	58

Figura 8 – Vistas do topo e lateral do <i>cluster</i> $(\text{MoS}_2)_{16}$, utilizado para ilustrar o padrão de onda presente nesta morfologia para o MoS_2 . Adaptada de Caturello <i>et al.</i> [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.	58
Figura 9 – Funções de distribuições radiais (RDFs) para todos os pGMCs $(\text{MoQ}_2)_n$, $Q = \text{S, Se, Te}$, com $n = 1 - 16$, nas quais $r = 0$ é o centro de gravidade do <i>cluster</i> 1D ou nanofloco 2D. Adaptada de Caturello <i>et al.</i> [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.	59
Figura 10 – Evolução de σ , ECN e d_{av} para todos os isômeros $(\text{MoQ}_2)_n$, $Q = \text{S, Se, Te}$, com $n = 1 - 16$ como funções do tamanho do sistema. Os pGMCs estão ligados através de linhas, enquanto os isômeros de maior energia são representados como dispersões de pontos. Os valores das propriedades estruturais para as monocamadas são mostradas através das linhas de acordo com as definições na parte de cima dos gráficos, levando em consideração os politipos 2H, 1T e 1T'. Adaptada de Caturello <i>et al.</i> [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.	61
Figura 11 – Função de estabilidade relativa, $\Delta^2 E$, para todos os pGMCs e energias coesivas, E_b , para todos os isômeros estudados. Os símbolos fechados conectados por linhas são os pGMCs, enquanto os símbolos abertos são os isômeros de mais alta energia. As linhas tracejadas são os valores de energias coesivas para as monocamadas 1T' de cada espécie. As cores das linhas estão de acordo com os pGMCs de suas respectivas composições químicas. Adaptada de Caturello <i>et al.</i> [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.	63
Figura 12 – Densidade projetada de estados (PDOS) por fórmula unitária para todos os pGMCs do MoSe_2 . As tendências para os pGMCS desta espécie são encontradas para as demais. A PDOS para os pGMCs das três espécies MoQ_2 , $Q = \text{S, Se, Te}$ são encontradas no Anexo C. Adaptada de Caturello <i>et al.</i> [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.	66
Figura 13 – Energias absolutas dos níveis HOMO e LUMO e as diferenças energéticas HOMO-LUMO, todas em eV para os pGMCs dos MoQ_n , $Q = \text{S, Se, Te}$ com $n = 1 - 16$ como funções do tamanho. Adaptada de Caturello <i>et al.</i> [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.	69
Figura 14 – Isosuperfícies dos orbitais LUMO, HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 para todas as espécies Mo_9Q_{18} , $Q = \text{S, Se, Te}$ para as morfologias 1D e 1T', mostrando as contribuições de praticamente todos os átomos destas espécies para os níveis eletrônicos investigados. Adaptada de Caturello <i>et al.</i> [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.	70

Figura 15 – Cargas de Hirshfeld por átomo para todos os pGMCs MoQ_2 , $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ separados entre centro e borda como funções do tamanho. As linhas tracejadas são referentes aos valores de carga de Hirshfeld por átomo para as monocamadas $1\text{T}'$. Adaptada de Caturello <i>et al.</i> [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.	71
Figura 16 – Diferenças de energias relativas entre os isômeros 2D mais estáveis em relação aos pGMCs 1D antes da transição $1\text{D} \rightarrow 2\text{D}$ e dos isômeros 1D mais estáveis em relação aos pGMCs 2D após a transição de preferência energética em meV/f.u. para todas as espécies estudadas como função do tamanho. A linha tracejada em zero destaca os tamanhos nos quais a energia de centro dos nanoflocos 2D estabiliza estas estruturas. Adaptada de Caturello <i>et al.</i> [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.	73
Figura 17 – Comparação energética entre as quatro geometrias mais estáveis para nanoflocos de $\text{Mo}_{16}\text{Se}_{32}$ exploradas no trabalho de Caturello <i>et al.</i> [3] nos estados catiônico ($Q_e = +1,0e$), neutro ($Q_e = 0,0e$) e aniônico ($Q_e = -1,0e$). Fonte: autoria própria, artigo submetido.	76
Figura 18 – Esquematização do procedimento de adsorção randômica combinada com distância euclidiana modifica (AS-ESD), mostrando os passos de (i) geração de estruturas adsorvidas de $\text{Au}_4/\text{Mo}_{16}\text{Se}_{32}$; (ii) comparação estrutural entre os isômeros gerados no primeiro passo e (iii) otimizações geométricas realizadas no código FHI-aims com os conjuntos reduzidos pela comparação estrutural realizada em (ii). Fonte: autoria própria, artigo submetido.	77
Figura 19 – Testes de convergência entre o funcional PBE e a aplicação da correção de Tkatchenko-Scheffler no PBE (PBE + TS) para nove configurações de isômeros de $\text{Au}_4/\text{Mo}_{16}\text{Se}_{32}$. Fonte: autoria própria, artigo submetido.	78
Figura 20 – Todas as configurações $\text{Au}_4/\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}$ investigadas, com suas respectivas energias totais relativas, ΔE_{tot} , em meV/átomo . Os isômeros nos quais existem Au_4 verticalmente empilhados nos nanoflocos MoS_2 são ilustrados dentro dos quadrados vermelhos. Fonte: autoria própria, artigo submetido.	79
Figura 21 – Todas as configurações $\text{Au}_4/\text{Mo}_{36}\text{S}_{72}$ investigadas, com suas respectivas energias totais relativas, ΔE_{tot} , em meV/átomo . Os isômeros nos quais existem Au_4 verticalmente empilhados nos nanoflocos MoS_2 são ilustrados dentro dos quadrados vermelhos. Fonte: autoria própria, artigo submetido.	80

- Figura 22 – Energias totais relativas, ΔE_{tot} , em eV, de todos os isômeros $\text{Au}_4/(\text{MoSe}_2)_n$, $n = 16, 36$ divididos em seus respectivos 8 grupos mais dissimilares de acordo com o método *K-means*. As linhas verticais que possuem a legenda 2H-1T' são as diferenças de energia entre os nanoflocos MoSe_2 isolados em cada tamanho de nanofloco correspondente ao painel. A linha horizontal tracejada em 5 eV marca as regiões nas quais são encontrados exclusivamente isômeros contendo nanoflocos 1T' (abaixo da linha) e 2H (acima da linha). Fonte: autoria própria, artigo submetido. 81
- Figura 23 – Variações nos números de coordenação efetiva, ΔECN , e distâncias médias de ligação, Δd_{av} , em porcentagem entre os sistemas adsorvidos e suas contrapartes isoladas (clusters e nanoflocos); as menores distâncias entre átomos de Mo e Au, $d_{\text{Au-Mo}}$ e átomos de Se e Au, $d_{\text{Au-Se}}$, ambas em Å. Todas as variações e distâncias estão como funções das energias relativas dos isômeros, ΔE_{tot} , em eV. A linha vertical em 5,0 eV marca a região de energia abaixo da qual somente são encontrados isômeros contendo nanoflocos 1T' e acima da qual os isômeros contêm somente nanoflocos 2H. Os pontos abertos correspondem aos constituintes de isômeros $\text{Au}_4/(\text{MoSe}_2)_{16}$, enquanto que pontos fechados correspondem aos isômeros $\text{Au}_4/(\text{MoSe}_2)_{36}$. Fonte: autoria própria, artigo submetido. 83
- Figura 24 – Densidades projetadas de estados (PDOS) dos nanoflocos $(\text{MoSe}_2)_n$, $n = 16, 36$ e clusters Au_4 relaxados (esquerda) e sistemas adsorvidos $\text{Au}_4/(\text{MoSe}_2)_n$, $n = 16, 36$ de menor energia para cada politipo de nanofloco (direita). O zero em todos os gráficos é o nível do vácuo. Fonte: autoria própria, artigo submetido. 84
- Figura 25 – a) Isosuperfícies dos orbitais HOMO e LUMO, b) isosuperfícies de densidade de carga e c) diferenças de densidades de carga em relação às contrapartes relaxadas isoladas para todos os sistemas adsorvidos de menor energia $\text{Au}_4/(\text{MoSe}_2)_n$, $n = 16, 36$ para cada politipo 1T' e 2H. Fonte: autoria própria, artigo submetido. 85
- Figura 26 – Orbitais do Au_4 planar, do LUMO ao HOMO-5 e suas respectivas energias, em eV, ilustrando os orbitais híbridos sd^3 e sd^4 dos átomos de Au bi- e tri-coordenados, respectivamente. Fonte: autoria própria, artigo submetido. 87
- Figura 27 – Teste de convergência de pontos $\mathbf{k}$ realizados em uma célula limpa de Gr $(6 \times 3\sqrt{3})R60^\circ$, variando-se o número de pontos $\mathbf{k}$ até a malha $7 \times 7 \times 1$. A energia total obtida neste limite de densidade de malha foi considerado como 0.0 eV para a definição das energia totais relativas ilustradas na figura. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação. 90

Figura 28 – a) Supercélula $(12 \times 6\sqrt{3})R60^\circ$ de Gr indicada dentro das linhas, b) magnificação da região do nanofloco losangular 4×4 $1T'$ - $\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}$ e c) vista lateral do nanofloco $\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}$ na monocamada Gr. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.	92
Figura 29 – Comparação energética em eV entre os isômeros $(\text{MoS}_2)_n/\text{Gr}$, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$ organizados de acordo com a morfologia do nanofloco. As estruturas com energias relativas de 0,0 eV são as mais estáveis para cada tamanho de nanofloco suportado. As energias relativas totais entre parênteses são aquelas para os nanoflocos em fase gasosa em relação ao nanofloco de menor energia suportado. Todas as energias estão em eV. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.	94
Figura 30 – Diferenças de densidades projetadas de estados, ΔPDOS , para todos os isômeros de menor energia $(\text{MoS}_2)_n/\text{Gr}$, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$ em conjunto com a PDOS do Gr puro calculada com a supercélula $(12 \times 6\sqrt{3})R60^\circ$ Gr retangular. Os valores de 0,0 eV estão ajustados nas VBMs dos sistemas para todos os casos. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.	99
Figura 31 – Densidades totais de estados para todos os isômeros $(\text{MoS}_2)_n/\text{Gr}$, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$ de menor energia. O 0,0 eV está ajustado nas VBMs de todos os sistemas. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação. . .	100
Figura 32 – a) Isosuperfícies de 0,02 elétrons/ $\text{\AA}^3$ de isovalor associadas com as VBMs e CBMs para todos os isômeros mais estáveis MoS_2/Gr e para as bicamadas $2H\text{-MoS}_2/\text{Gr}$ e $1T'\text{-MoS}_2/\text{Gr}$; b) densidades totais eletrônicas, q , com isovalores de 0,025 eV; c) diferenças totais de densidades eletrônicas variando entre $\pm 0,025$ eV em relação aos seus componentes em fase gasosa. As regiões em azul e vermelho são as regiões de acúmulo e depleção de carga, respectivamente. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.	101
Figura 33 – Alinhamento de bandas (para os casos de monocamadas periódicas) entre $2H\text{-MoS}_2$, $1T'\text{-MoS}_2$ e Gr. Comparação energética com os níveis HOMO e LUMO dos nanoflocos $(\text{MoS}_2)_n$, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$ isolados em fase gasosa. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.	102
Figura 34 – Densidade de estados projetada de todos os pGMCs dos MoQ_n , $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ com $n = 1 - 16$. Adaptada de Caturello <i>et al.</i> [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.	123
Figura 35 – Teste de convergência de funções-base realizada para três nanoflocos de Mo_2Se_4 . Adaptada de Caturello <i>et al.</i> [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.	124

Figura 36 – Formação de dímeros de Q de borda em nanoflocos triangulares de $n = 15$ para todas as espécies estudadas em 3. As palavras “antes” e “depois” se referem às configurações atômicas anterior e posteriormente às otimizações. Adaptada de Caturello <i>et al.</i> [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.	125
Figura 37 – Cargas de Hirshfeld (ΔQ_{hirsh}) para todos os isômeros de mais baixa energia para ambos os tamanhos de nanoflocos dos átomos na região de adsorção. Os átomos mapeados fora da região de adsorção foram destacados para demonstrar a invariância de ΔQ_{hirsh} nos átomos dos nanoflocos em relação ao processo de adsorção. Fonte: autoria própria. Artigo submetido.	128
Figura 38 – Distribuição de energias das estruturas $(\text{MoS}_2)_n/\text{Gr}$, $n = 4, 6, 9, 12$, num16 otimizadas através do ReaxFF, utilizadas como estruturas pré-otimizadas para a relaxação através da DFT-PBE+TS. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.	134
Figura 39 – Visões lateral e de topo de todas as estruturas otimizadas pela DFT-PBE+TS para todas as configurações $\text{Mo}_4\text{S}_8/\text{Gr}$ e suas respectivas energias relativas totais, ΔE_{tot} , em eV. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.	138
Figura 40 – Visões lateral e de topo de todas as estruturas otimizadas pela DFT-PBE+TS para todas as configurações $\text{Mo}_6\text{S}_{12}/\text{Gr}$ e suas respectivas energias relativas totais, ΔE_{tot} , em eV. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.	139
Figura 41 – Visões lateral e de topo de todas as estruturas otimizadas pela DFT-PBE+TS para todas as configurações $\text{Mo}_9\text{S}_{18}/\text{Gr}$ e suas respectivas energias relativas totais, ΔE_{tot} , em eV. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.	140
Figura 42 – Visões lateral e de topo de todas as estruturas otimizadas pela DFT-PBE+TS para todas as configurações $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}/\text{Gr}$ e suas respectivas energias relativas totais, ΔE_{tot} , em eV. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.	141
Figura 43 – Visões lateral e de topo de todas as estruturas otimizadas pela DFT-PBE+TS para todas as configurações $\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}/\text{Gr}$ e suas respectivas energias relativas totais, ΔE_{tot} , em eV. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.	142
Figura 44 – Isosuperfícies da a) VBM, b) CBM e c) densidade total de carga da supercélula retangular $(12 \times 6\sqrt{3})R60^\circ$ do Gr puro. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.	143

Figura 45 – Valores de função-trabalho dos sistemas MoS ₂ /Gr organizados de acordo com tamanho do nanofloco adsorvido e sua morfologia comparados com o valor da função-trabalho do Gr limpo. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.	144
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Propriedades energéticas: energia de adsorção, E_{ad} , energia de interação, E_{int} , energias de distorção, $\Delta E_{tot}^{Au_4}$, $\Delta E_{tot}^{(MoSe_2)_n}$, E_{dis} e energias totais relativas entre as configurações $Au_4/1T'-(MoSe_2)_n$ e $Au_4/2H-(MoSe_2)_n$ de mais baixa energia com Au_4 , $\Delta E_{tot}^{Au/MoSe_2}$ e sem a adsorção do Au_4 , $\Delta E_{tot}^{MoSe_2}$, para $n = 16$ e 36	88
Tabela 2	– Energias totais, E_{tot} , e energias totais relativas, ΔE_{tot} , junto com nomes atribuídos a $Mo_{16}S_{32}$ nanoflocos adsorvidos nas monocamadas de Gr utilizando o ponto Γ e a malha de pontos $\mathbf{k} \ 2 \times 2 \times 1$	93
Tabela 3	– Propriedades estruturais dos isômeros mais estáveis MoS_2/Gr considerando as quatro morfologias investigadas com suas respectivas energias totais relativas. Diferenças de distâncias de ligações médias, $\bar{d}_{av}$, em %, organizadas por espécies e distâncias mínimas S–C e Mo–C, d_{S-C} e d_{Mo-C} , respectivamente, em Å.	96
Tabela 4	– Propriedades energéticas e eletrônicas dos isômeros mais estáveis MoS_2/Gr considerando as quatro morfologias de nanoflocos investigadas com seus nomes de configurações. Energias de distorção $\Delta E_{tot}^{MoS_2}$ e ΔE_{tot}^{Gr} , energias de interação e adsorção, E_{int} e E_{ad} , respectivamente, estão em eV, assim como os valores de função-trabalho, Φ , e suas variações, $\Delta\Phi$. Os valores das cargas de Hirshfeld por espécie, $\Delta_H\bar{Q}$, estão em e	97
Tabela 5	– Erros de energias de sobreposição de base para os sistemas mais estáveis para ambos os tamanhos de nanoflocos.	127
Tabela 6	– ΔECN e Δd_{av} em %, distâncias Au–Mo e Mo–Se, d_{Au-Mo} e d_{Au-Se} , respectivamente, em Å, para isômeros $Au_4/Mo_{16}Se_{32}$ e suas respectivas ΔE_{tot} em eV.	129
Tabela 7	– Continuação: ΔECN e Δd_{av} em %, distâncias Au–Mo e Mo–Se, d_{Au-Mo} e d_{Au-Se} , respectivamente, em Å, para isômeros $Au_4/Mo_{16}Se_{32}$ e suas respectivas ΔE_{tot} em eV.	130
Tabela 8	– ΔECN e Δd_{av} em %, distâncias Au–Mo e Mo–Se, d_{Au-Mo} e d_{Au-Se} , respectivamente, em Å, para todos os $Au_4/Mo_{36}Se_{72}$ e suas respectivas ΔE_{tot} em eV.	131
Tabela 9	– Comparação entre as propriedades estruturais obtidas através da DFT-PBE+TS [4, 5] como implementadas no pacote FHI-aims, cálculos de ReaxFF [6, 7] como implementados no código LAMMPS [8, 9] e resultados experimentais.	136

Tabela 10 – Valores de energia HOMO e LUMO para os nanoflocos $(\text{MoS}_2)_n$, $n =$ 1, 4, 6, 9, 12, 16 relaxados em fase gasosa em os valores de CBM e VBM para a monocamada 2H-MoS ₂ . O valor da função-trabalho para a monocamada 1T'-MoS ₂ é 5,84 eV.	143
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
BFGS	Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno
BO	Born–Oppenheimer
BSSE	<i>Basis-set superposition error</i>
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
d_{av}	Distância média de ligação
DFT	<i>Density functional theory</i>
DMT	Dicalcogeneto de metal de transição
ECN	Número de coordenação efetivo
EEM	<i>Electron equilibration method</i>
FHI-aims	<i>Fritz–Haber Institute ab initio Molecular Simulation</i>
f.u.	Fórmula unitária
GGA	Aproximação de gradiente generalizado
Gr	Grafeno
HF	Hartree–Fock
HK	Hohenberg–Kohn
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
KS	Kohn–Sham
LAMMPS	<i>Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator</i>
LDA	<i>Local density approximation</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
PBE	Perdew–Burke–Ernzerhof
pGMC	<i>Putative global minima configuration</i>

NAO	<i>Numerical Atomic Orbitals</i>
PDOS	<i>Projected density of states</i>
RDF	<i>Radial distribution function</i>
ReaxFF	<i>Reactive Force Field</i>
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
TM	<i>transition-metal</i>
trm	<i>trust-radius</i>
TS	Tkatchenko–Scheffler
TS	Tkatchenko–Scheffler <i>Self-Consistent Screening</i>
VASP	<i>Vienna ab initio Simulation Package</i>
vdW	van der Waals
ZORA	Aproximação regular de ordem zero
zz	Zigue-zague

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	Por Que Estudar Dicalcogenetos de Metais de Transição?	27
1.2	Mecanismos de Formação de Nanoflocos de Dicalcogenetos de Metais de Transição	28
1.3	Adsorção de Metais de Transição em Nanoflocos de Dicalcogenetos de Metais de Transição	31
1.4	Nanoflocos de Dicalcogenetos de Metais de Transição Adsorvidos em Grafeno	34
1.5	Objetivos	35
1.6	Organização do Trabalho	36
2	METODOLOGIA	37
2.1	Problema de Muitos Corpos	37
2.2	Aproximação de Born–Oppenheimer	38
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	39
2.3.1	Teoremas de Hohenberg–Kohn	40
2.3.2	Método de Kohn–Sham	41
2.3.3	Funcional de Troca–Correlação	43
2.3.4	Correções de Interações de van der Waals	46
2.4	Implementação Computacional	49
2.4.1	Funções-Base Centradas nos Átomos	49
2.5	Aplicabilidade dos Métodos	51
3	FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE NANOFLOCOS DE MoS₂, MoSe₂ E MoTe₂	53
3.1	Escopo e Conceitualização do Trabalho	53
3.2	Métrica Euclideana Modificada	54
3.3	Cálculos de Energias Totais e Configurações Atômicas	56
3.4	Propriedades Estruturais	56
3.4.1	Configurações de Mínimos Globais Putativos	56
3.4.2	Funções de Distribuição Radiais	59
3.4.3	Parâmetro de Ordem Química	60
3.4.4	Distâncias Médias de Ligação	61
3.4.5	Número de Coordenação Efetivo	62
3.5	Propriedades Energéticas	63
3.5.1	Função de Estabilidade Relativa	63

3.5.2	Energias Coesivas	64
3.5.3	Estatística de Boltzmann	65
3.6	Propriedades Eletrônicas	67
3.6.1	Densidade Projetada de Estados	67
3.6.2	Diferenças de Energia HOMO-LUMO	68
3.6.3	Cargas de Hirshfeld	70
3.7	Mecanismo de Estabilização de Nanoflocos MoQ_2, $Q = \text{S, Se, Te}$	72
4	ADSORÇÃO DE CLUSTERS DE Au_4 SOBRE NANOFLOCOS DE MoSe_2	75
4.1	Escopo e Conceitualização do Trabalho	75
4.2	Configurações Atômicas	75
4.3	Tendências Energéticas	79
4.4	Distorções e Propriedades Estruturais	82
4.5	Efeitos da Adsorção e Dimensões do MoSe_2 em Propriedades Eletrônicas	84
4.6	Mecanismo de Adsorção do Au_4 em Nanoflocos MoSe_2	86
5	NANOFLOCOS DE MoS_2 SUPORTADOS SOBRE GRAFENO	89
5.1	Escopo e Conceitualização do Trabalho	89
5.2	Cálculos de Energias Totais	90
5.3	Otimizações de Estruturas Atômicas	91
5.4	Propriedades Estruturais	92
5.4.1	Tendências de Estabilização das Configurações $(\text{MoS}_2)_n/\text{Gr}$	93
5.4.2	Distorções Estruturais Para a Adsorção MoS_2/Gr	95
5.5	Propriedades Energéticas	96
5.5.1	Energética da Adsorção MoS_2/Gr	96
5.6	Propriedades Eletrônicas	99
5.6.1	Efeitos da Adsorção de Nanoflocos MoS_2 sobre o Grafeno nas Propriedades Eletrônicas	99
5.7	Mecanismos de Estabilização e Suporte de Nanoflocos de MoS_2 Adsorvidos no Gr	102
6	CONCLUSÃO E DISCUSSÃO	105
6.1	Artigos do Aluno	108
6.1.1	Artigo Publicado no Mestrado	108
6.1.2	Artigos Publicados no Doutorado	108
6.1.3	Artigo Submetido	109
6.1.4	Artigos em Preparação	109
	APÊNDICE A – FORMALISMO MATEMÁTICO	111

A.1	Teoremas de Hohenberg–Kohn	111
A.2	Formalismo de Kohn–Sham	112
A.3	Teorema de Hellmann-Feynman	115
A.4	Energia Total no FHI-aims	116
	APÊNDICE B – PARÂMETROS DE CÁLCULO	119
B.1	Sistemas Finitos	119
B.2	Sistemas Periódicos	120
	APÊNDICE C – RESULTADOS ADICIONAIS: FORMAÇÃO E EVO- LUÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE NANOFLOCOS DE MoS₂, MoSe₂ E MoTe₂ .	123
C.1	Resultados de Propriedades Eletrônicas	123
C.2	Testes de Convergência de Funções-Base	123
C.3	Resultados de Dimerizações de Borda	124
	APÊNDICE D – RESULTADOS ADICIONAIS: ADSORÇÃO DE CLUS- TERS DE Au₄ SOBRE NANOFLOCOS DE MoSe₂	127
D.1	Testes de Erro de Sobreposição de Bases	127
D.2	Resultados de Transferência de Carga	127
D.3	Resultados de Propriedades Estruturais	129
	APÊNDICE E – RESULTADOS ADICIONAIS: NANOFLOCOS DE MoS₂ SUPORTADOS SOBRE GRAFENO	133
E.1	Cálculos com o <i>Reactive Force Field</i>	133
E.1.1	Algoritmo de Verlet	133
E.1.2	Função Potencial	134
E.2	Configurações Otimizadas	138
E.3	Gr Limpo	143
E.4	Funções-Trabalho	143
	REFERÊNCIAS	145

1 INTRODUÇÃO

*“The tiny purple fishes
Run laughing through your fingers
And you want to take her with you
To the hard land of the winter”*

Eric Clapton & Martin Sharp – Tales of Brave Ulysses

1.1 Por Que Estudar Dicalcogenetos de Metais de Transição?

O desenvolvimento de novas tecnologias que melhoraram progressivamente a qualidade de vida da humanidade veio acompanhado de dois grandes problemas: a exaustão da disponibilidade de combustíveis fósseis e o aquecimento global. [1, 2] Uma vez que existe demanda crescente por energia na sociedade atual, existe a necessidade urgente do desenvolvimento de dispositivos baratos e eficientes para a produção e estocagem de energia. [10, 11] Tendo em vista o elevado custo e disponibilidade limitada de recursos fósseis para o suprimento da demanda social por energia, o desenvolvimento de energias limpas e renováveis é altamente desejável, [12, 13] estando os dispositivos fotovoltaicos entre aqueles que recebem grande atenção na literatura atual. [14] Os esforços no uso de materiais bidimensionais (2D) floresceu após 2004, [15, 16] ano no qual o estudo de Geim e Novoselov [17] revelou novas e intrigantes propriedades eletrônicas do grafeno (Gr), as quais foram sintetizadas através de exfoliação mecânica.

Materiais que possuem modo de crescimento em camadas, também denominados de análogos ao grafeno, possuem dimensões atômicas e topologia planar em uma ou poucas camadas e incluem dicalcogenetos de metais de transição (DMTs), [18, 19] sulfetos metálicos, [20, 21] fosforenos [22, 23] entre outros. [24, 25] Devido às suas dimensões atômicas, estes materiais possuem propriedades físico-químicas distintas de suas contrapartes 3D. Tendo em mente materiais 2D periódicos, o confinamento fora do plano das camadas é capaz de produzir propriedades condutivas inesperadas, como o valor de $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para a mobilidade eletrônica para o fosforeno em poucas camadas. [26] Além do mais, materiais 2D apresentam grande área superficial devido à sua morfologia, o que lhes garante aplicabilidade também em catálise e seu uso em aplicações como eletrodos em reações eletroquímicas. [27, 28] Materiais 2D podem ser combinados para a formação de arquiteturas que mantêm suas espessuras atômicas na forma de homojunções, [29, 30] nas quais duas camadas do mesmo material são empilhadas. Este tipo de junção pode causar a mudança de *band-gap* do material de direto para indireto, como no caso da transição monocamada-MoS₂ → bicamada-MoS₂. [31, 32] Monocamadas de materiais 2D distintos podem ser combinadas em bicamadas resultando em heterojunções. Por exemplo,

Figura 1 – Ilustração de sistemas finitos de dicalcogenetos de metais de transição (nanoflocos) e suas aplicações. Fonte: autoria própria.

monocamadas de MoTe_2 produzem junções do tipo II (ideais para uso em dispositivos fotovoltaicos) com o telureno, o qual possui *band-gap* de 1,47 eV e grande mobilidade eletrônica, produzindo heterojunções com grande estabilidade à umidade e com eficiência teórica de $\approx 22,5\%$. [33]

Em particular, heterojunções envolvendo DMTs 2D além de seus respectivos sistemas finitos, denominados nanoflocos, apresentam possibilidades de extensão das propriedades desta classe de materiais, fazendo com que novas fronteiras de aplicação sejam abertas. Além destas estratégias, a decoração de DMTs 2D com adátomos e *clusters* metálicos também se mostra como alternativa para a modulação de propriedades para a geração de novos materiais funcionais. Por estes motivos, a presente tese visou investigar a evolução de propriedades físico-químicas de sistemas finitos de DMTs 2D, denominados nanoflocos, que são confinados também nos planos das camadas isolados, decorados e em heterojunções. Uma vez que a introdução de bordas em DMTs 2D pode modular as propriedades destes materiais, estendendo sua aplicabilidade, [34, 35] na presente tese se estuda nanoflocos de DMTs baseados em Mo. Abaixo seguem os estados-da-arte de cada uma destas áreas.

1.2 Mecanismos de Formação de Nanoflocos de Dicalcogenetos de Metais de Transição

Nanoflocos de DMTs 2D, definidos pela equação química MQ_2 , na qual M é um metal de transição e $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, têm atraído grande interesse comercial e científico devido às suas propriedades óticas, [36, 37] mecânicas [38, 39] e eletrônicas, [40, 41] as quais os candidatam para um grande número de aplicações, que vão desde catálise (como em reações de redução de CO_2 [42, 43] e reação de evolução de hidrogênio [44, 45]) até seu uso em dispositivos fotovoltaicos baseados em materiais de espessura atômica. [46, 47] DMTs

contendo metais de transição do grupo 6, como o MoS_2 , possuem em geral morfologia na forma de monocamadas 2D. [48] Estas monocamadas apresentam como politipos estáveis para estas espécies três ambientes de coordenação no entorno dos átomos metálicos, que, nominalmente são o politipo octaédrico (1T), octaédrico distorcido (1T') e bipiramidal trigonal (2H). [49, 50] Monocamadas de DMTs 2D podem ser empilhadas verticalmente, interagindo entre si sob a ação de interações de van der Waals. Pode-se também obter monocamadas de DMTs 2D nas quais mais de um politipo coexiste (sistemas polimórficos). [51]

O estudo de monocamadas de DMTs 2D constitui-se em uma grande área no estudo de materiais 2D, uma vez que as propriedades físico-químicas das monocamadas diferem. [52] Além do mais, a introdução de bordas em monocamadas de DMTs 2D gerando sistemas finitos (nanoflocos) destes materiais também tem despertado grande interesse comercial e científico, uma vez que nanoflocos possuem propriedades distintas de suas monocamadas por ação de efeitos típicos da existência da borda, [50, 53] como de confinamento quântico, [54, 55] Figura 1. Além das aplicações específicas já citadas, DMTs 2D também podem servir como exemplos de casos de estudos de novos fenômenos físicos, uma vez que estes materiais exibem efeito Hall quântico [56, 57] e forte acoplamento spin-órbita. [47, 58]

A estrutura eletrônica de DMTs 2D depende sensivelmente do ambiente de coordenação nos entorno dos átomos que compõem a estrutura, e por isso o politipismo apresentado por esta classe de compostos, em conjunção com os possíveis preenchimentos dos orbitais desdobrados em cada caso politípico, é responsável pela grande variedade de propriedades eletrônicas apresentadas por estes compostos, Figura 2. [59, 60] No caso octaédrico, D_{3d} , existe a formação de dois conjuntos de orbitais degenerados, d_{z^2, x^2-y^2} (e_g) e $d_{xz, yz, xy}$ (t_{2g}) para o preenchimento dos elétrons d do metal de transição. Por outro lado, na geometria 2H (D_{3h}) o desdobramento de orbitais d resulta na formação de três níveis, d_{z^2} (a_1), d_{xy, x^2-y^2} (e) e $d_{xz, yz}$ (e'), com um *gap* de $\approx 1,0$ eV (avaliado com o funcional PBE) entre os dois primeiros grupos de orbitais. [47] Os desdobramentos dos orbitais d dos metais de transição são os responsáveis pela dependência da estabilidade relativa das fases de DMTs em relação à contagem efetiva de elétrons d dos metais. No caso de DMTs do grupo 6 (d^2), a fase energeticamente favorecida no caso periódico é a 2H.

Os métodos de síntese de nanoflocos de DMTs 2D podem ser divididos em duas classes, as quais são referidas na literatura como métodos (1) *top-down*, nos quais os nanoflocos são obtidos através de exfoliação (mecânica ou eletroquímica) do *bulk* do material; e (2) *bottom-up*, nos quais os nanoflocos de DMTs 2D são obtidos através da formação de ligações covalentes entre seus monômeros componentes. Atualmente, o método mais utilizado para a síntese de nanoflocos de DMTs 2D, proporcionando grande controlabilidade e qualidade do material final, é a deposição por vapor químico, *chemical vapor deposition*

– CVD. [14, 61] O mecanismo aceito para a formação de nanoflocos através da CVD foi proposto por Cain *et al.*, [62, 63] sendo composto pela condensação de nanopartículas de $\text{MoO}_{3-x}\text{Q}_y$ que servem como centros de nucleação para o posterior crescimento dos nanoflocos de MoQ_2 , configurando assim um mecanismo de auto-semeadura.

A modificação de superfícies altera a interação entre os nanoflocos de DMTs 2D em seus estágios iniciais de formação e o substrato. O pré-tratamento de camadas de Au(111) com Se permite o crescimento de nanoflocos 1T' do MoSe_2 , metaestável, contrastando com o crescimento de nanoflocos 2H em camadas de Au (111) não tratadas previamente. [64] Portanto, existe a possibilidade de formação direta através de CVD de nanoflocos que possuem o politipo metaestável do grupo 6 através da modificação dos estágios iniciais de formação dos nanoflocos. Nanoflocos 1T' de MoS_2 foram obtidos através de epitaxia por feixe molecular, [2] sugerindo que passos iniciais de formação agem de maneira determinística na obtenção de nanoflocos de politipos distintos. Esta determinação está correlacionada com o efeito de transferência eletrônica do substrato para o nanofloco, tendo sido utilizado como substrato o Au(111). A combinação entre temperatura de síntese e potencial químico de S tem papel fundamental de induzir maior transferência eletrônica do substrato para o nanofloco. Em temperaturas mais altas de síntese, próximas de 600°C , com menor potencial químico de S, a formação de nanoflocos 1T' é favorecida. Este favorecimento é devido à indução de transferência de carga para o Mo, modificando sua contagem efetiva de elétrons d ; além disso, a diminuição do potencial químico de S favorece o politipo 1T' por conta da sua estabilidade relativa de reconstruções de borda quando comparado com sistemas finitos de politipo 2H. [50]

A hipótese de reconstruções de borda mais estáveis sendo responsáveis pelo favorecimento de nanoflocos 1T' foi objeto de investigação de Besse *et al.*, [65] que estabeleceram a estabilidade relativa de nanoflocos 1T' e 2H como função do tamanho nos nanoflocos estequiométricos de MoSe_2 é fundamentalmente determinada pela energia de formação de borda da fase de octaedro distorcido, ocorrendo uma transição $1\text{T}' \rightarrow 2\text{H}$ de preferência energética na escala de centenas de unidades do MoSe_2 . Esta transição demonstra como a inserção de bordas no material é capaz de alterar a estabilidade entre as fases de DMTs 2D sem que se altere a contagem efetiva de elétrons d do metal. Ademais, a borda terminada em Se para o caso estequiométrico, encontrada como um modelo de estabilização para nanoflocos 1T' no referido trabalho, guarda grande semelhança com as configurações de borda encontradas experimentalmente. [2, 64]

A dependência dos nanoflocos obtidos em relação aos potenciais químicos, foi o foco de investigação experimental de Wang *et al.* [66] seguido por Cao *et al.* [67] em abordagem teórica sobre o tópico. A geometria triangular de nanoflocos 2H, também encontrada em outros artigos experimentais, [53, 68] é favorecida em condições nas quais há razões $\text{Mo:Q} > 1:2$, enquanto que em casos próximos da estequiometria há o favorecimento de

Figura 2 – Ilustração mostrando o preenchimento de orbitais d para DMTs dos grupos 4, 5, 6, 7 e 10, com as indicações D_{3h} e D_{3d} se referindo aos grupos de ponto associados às geometrias trigonal prismática e octaédrica, respectivamente. Retirada da Ref. 1.

geometrias que podem ser caracterizadas como junções de blocos de construção triangulares, como hexágonos. Por outro lado, razões $\text{Mo:Q} < 1:2$ favorecem formas triangulares com terminações de borda $Q\text{-zz}$ em vez de bordas Mo-zz . [66] Este estudo teórico buscou elucidar a dinâmica que favorece as tendências experimentais estabeleceu a evolução das geometrias de nanoflocos 2H em condições diversas de potenciais químicos segue regras de construção de Wulff. [67]

A relação entre geometria e estabilidade relativa em nanoflocos de $(\text{WQ}_2)_n$, $Q = \text{S, Se, Te}$ com $n = 1 - 16, 36, 66, 105$ foi investigada por Da Silva *et al.* [69] em um estudo utilizando cálculos de DFT. As geometrias mais estáveis para o mesmo tamanho de nanofloco são compostas por junções de blocos formadores triangulares, como paralelogramos. Estabeleceu-se através deste estudo que estas geometrias são energeticamente favorecidas por permitirem a reconstrução completa das bordas dos sistemas, submetidos a distorções de Peierls. [70] Hashemi *et al.*, [71] utilizando o método de Oganov *et al.*, [72, 73] geraram estruturas estequiométricas de $(\text{MoQ}_2)_n$, $Q = \text{S, Se}$ com $n = 1 - 10$ estabelecendo quais são as tendências de estabilização e abundância de DMTs 2D em seus primeiros estágios de formação. No entanto, neste estudo não houve a consideração de DMTs 2D compostos por Te para a comparação dos efeitos de estabilidade de acordo com o raio do calcogênio, além de estabelecer quais são os fatores responsáveis pela estabilização de nanoflocos de DMTs 2D. Este conhecimento em nível atômico não é trivial e é de grande importância científica por poder estabelecer princípios de design de DMTs 2D estáveis que possam servir como materiais funcionais, fundamental para o avanço da aplicação de materiais com espessura atômica.

1.3 Adsorção de Metais de Transição em Nanoflocos de Dicalcogenetos de Metais de Transição

A extensão da aplicabilidade de DMTs 2D pode ser aumentada através de interação destes materiais com adátomos, [74, 75] nanoclusters (partículas de raio menor que 1 nm), [76, 77] nanopartículas [78, 79] (partículas de raio entre 1 nm – 100 nm) e superfícies

Figura 3 – Nanoflocos 1T, 1T' e 2H sintetizados sob condições distintas de temperatura sob o método CVD. Os efeitos de temperatura são responsáveis por permitir passos iniciais de formação que conduzem à síntese de nanoflocos de diferentes polítipos. Retirada de Ref. 2

[80,81] compostas de metais de transição (MTs). As diversas morfologias de MTs/DMTs 2D podem ser sintetizadas através de dois métodos além da CVD, [62,82] que são a deposição física [83,84] e a transferência direta, [85,86] dois métodos que propiciam grande controlabilidade de síntese em escala industrial. Por conta de sua anisotropia estrutural, DMTs 2D podem interagir lateral ou verticalmente com sistemas finitos ou periódicos de MTs. Convenciona-se chamar na presente tese de verticais as interações que ocorrem entre átomos de valência completa do nanofloco de DMT e o sistema de MT, enquanto que o contrário é verdadeiro para as interações laterais. O estudo em larga escala utilizando cálculos de DFT realizado por Kang *et al.* [87] compara a modulação de propriedades eletrônicas de nanoflocos do MoS₂ interagindo lateral e verticalmente com camadas de MTs de In, Ti, Au e Pd. Neste estudo se estabeleceu que a natureza da interação MT...MoS₂, dominada por interações covalentes para o caso de interações laterais, enquanto que interações de van der Waals dominam as interações verticais entre DMT e MT.

Em particular a interação com sistemas metálicos baseados em Au interagindo com DMTs 2D têm sido foco de crescente atenção na literatura, [88,89] uma vez que a interação entre DMTs 2D e sistemas baseados em Au podem render heterojunções adequadas para dispositivos eletrônicos [90,91] e opto-eletrônicos [92,93] de alta qualidade. O crescimento de nanoclusters e nanopartículas de Au sobre nanoflocos de MoS₂ foi investigado por Gong *et al.*, [94] contrastando o modo de crescimento de estruturas de Au com os de nanopartículas e nanoclusters de Ag e Pd. Observou-se que estágios iniciais de formação de nanoclusters e nanopartículas de Au se baseia na formação de nanoclusters de poucos números de átomos de ouro. O mecanismo de formação é explicado pelo balanço entre as interações Au–Au e Au...MoS₂. O estudo teórico de Song *et al.* [95] sugere, através de cálculos de DFT, que átomos de Au interagem mais fortemente com as bordas do MoS₂-2H que com suas partes de centro (com valência completa), sendo que o Au se liga preferencialmente no topo do S de centro, indicando o caráter covalente da interação

Au–S. [96,97] Ademais, o crescimento de nanopartículas de Au sobre o MoS₂ a partir da posterior coalescência de nanoclusters de Au [98] é explicada pela formação de espécies intermediárias de Au³⁺ durante o processo de galvanização, uma das rotas sintéticas possíveis para a obtenção de nanopartículas e nanoclusters de MTs decorando DMTs 2D. [99,100]

Adicionalmente, foi estabelecido que a interação de átomos de Au decorando monocamadas de MoS₂ são capazes de gerar distorções que modulam as propriedades capacitivas do material, [101,102] uma vez que efeitos de distorção local são responsáveis por fenômenos localizados de transporte eletrônico na monocamada. [103,104] Recentemente, Zhang *et al.* [105] realizaram um estudo de DFT no qual se investigou as mudanças de propriedades estruturais e eletrônicas de monocamadas de 2H-MoSe₂ nas quais se decoradas com clusters de Au_{*m*}, *m* = 1 – 4 tendo como interesse a ativação da molécula de O₂ sobre as monocamadas decoradas. O mecanismo de adsorção e alongamento da ligação O–O tem como base a transferência de carga dos *clusters* de Au_{*m*} para o orbital antiligante O₂ 2π*, fazendo com que o sistema decorado exiba atividade catalítica para esta reação, sendo que *clusters* de Au com *m* ímpar apresentaram atividade catalítica maior que suas contrapartes. A transferência de carga em *clusters* de Au com diferentes números de átomos adsorvidos sobre o 2H-MoS₂ também foi abordada por Ju *et al.*, [106] que investigaram *clusters* de Au_{*m*}, *m* = 1 – 4 sobre monocamadas perfeitas e com defeitos do 2H-MoS₂. Neste estudo, se encontrou que para *clusters* com *m* ímpar existe transferência de carga que constituem dopagem do tipo *p*, isto é: transferência de carga MoS₂→Au, enquanto que estados de *gap*, caracterizados como estados eletrônicos observados na região de gap do material limpo, surgem como consequência da adsorção do adátomo de Au e do *cluster* de Au₃.

No entanto, na literatura não existem trabalhos que explorem a decoração de nanoflocos de DMTs 2D com *clusters* de Au e como as propriedades físico-químicas destes sistemas adsorvidos como funções do tamanho e politipo dos nanoflocos. Este conhecimento é fundamental por proporcionar entendimento mais profundo sobre quais são os tipos de interação que ocorrem entre *clusters* e nanoflocos, além das modulações de propriedades de acordo com variações de ambiente químico no entorno dos átomos dos nanoflocos e sítios de coordenação. Para que este conhecimento pudesse ser obtido, trabalhou-se com nanoflocos de (MoSe₂)_{*n*}, *n* = 16, 36 dos politipos 1T' e 2H nos quais se absorveu *clusters* de Au₄. O conhecimento obtido através do trabalho realizado na presente tese é de fundamental importância pois estabelece os mecanismos de estabilização e consequentemente preferências energéticas de sistemas finitos de DMTs e *clusters* de Au e seus mecanismos de interação. Este conhecimento detalhado pode fornecer princípios de design de materiais híbridos e estáveis que possam desempenhar funções específicas, como o uso em dispositivos fotovoltaicos.

1.4 Nanoflocos de Dicalcogenetos de Metais de Transição Adsorvidos em Grafeno

Da mesma forma que DMTs 2D, o Gr atrai grande interesse na literatura por conta de suas propriedades físico-químicas, que, no entanto, sofrem de limitações na aplicabilidade em dispositivos optoeletrônicos devido ao seu *band-gap* nulo. [17] Por outro lado, a monocamada 2H-MoS₂, que possui um *band-gap* de 1,8 eV, [47] possui baixa condutividade eletrônica comparada com o Gr. [107] Desta forma, a combinação entre MoS₂/Gr tem sido objeto de extensa investigação na literatura científica, [108] pois se busca através da combinação dos dois materiais através de heteroestruturas a combinação de propriedades que possam superar as limitações das contrapartes (Gr e MoS₂) separadas. [109, 110] De fato, observa-se que heterojunções formadas por MoS₂/Gr com *band-gap* na região do espectro visível apresentam grande condutividade eletrônica, candidatando estes materiais híbridos para o uso em dispositivos fotovoltaicos. [111, 112] Ademais, heterojunções MoS₂/Gr encontram usos em sensores, [113, 114] além do fato que a variação de hibridizações relativas, de acordo com o ângulo de rotação entre as monocamadas, produzirem comportamentos condutivos específicos (área que é conhecida como *twistronics*). [115, 116] Os métodos mais utilizados atualmente para a síntese de heteroestruturas verticais MoS₂/Gr, como a CVD, provêm materiais de alta qualidade e escaláveis. Ademais, o processo de auto-sedimentação intrínseco a esta rota sintética é capaz de permitir a obtenção de nanoflocos 2H-MoS₂ e 1T(1T')-MoS₂. [2, 79] Como delineado experimental [48, 117] e teoricamente, [118, 119] as propriedades de nanoflocos de DMTs 2D depende sensivelmente de sua geometria tendo em vista um politipo específico, Figura 3.

Adicionalmente, Pollmann *et al.* [35] confirmaram os resultados prévios de Liu *et al.*, [120] nos quais se estabelece que nanoflocos de MoS₂ triangulares verticalmente empilhados sobre o Gr possuem preferência por dois ângulos de rotação (0° e 30°) em relação ao substrato. Estes dois ângulos de rotação MoS₂...Gr são aqueles nos quais as interações C-S são maximizadas em relação às bordas dos nanoflocos em relação ao substrato de Gr, o que sugere que o principal mecanismo de estabilização para os sistemas adsorvidos MoS₂/Gr está nas interações entre calcogênios e o carbono. Além disso, sugere-se que haja baixos valores de transferência de carga entre os nanoflocos de MoS₂ e o Gr. Finalmente, o trabalho de Di Felice [121] estabelece a relação entre os ângulos de rotação de nanoflocos 2H-MoS₂ sobre o Gr e as energias relativas das configurações possíveis como resultantes de diferentes recobrimentos entre os orbitais dos átomos de C do substrato e os átomos de S dos nanoflocos. Tal relação é estabelecida através de energias de ligação MoS₂...Gr das possíveis orientações de nanoflocos triangulares de Mo_xS_y. Shi *et al.* [122] estabeleceram que a modulação do *band-gap* de sistemas formados por nanoflocos de MoS₂ sobre monocamadas de Gr se deve principalmente à ação das bordas do MoS₂, uma vez que o 2H-MoS₂ há a formação de estados de borda nos orbitais HOMO e LUMO, os quais

determinam de forma fundamental a estrutura eletrônica do material.

Entretanto, não há até o presente momento estudo teórico que explore em detalhes os efeitos sobre as propriedades eletrônicas de sistemas $\text{MoS}_2\cdots\text{Gr}$ do (i) tamanho, (ii) politipo e (iii) orientação em relação ao substrato de nanoflocos de MoS_2 sobre o Gr de maneira sistemática. Para contribuir para este entendimento, na presente tese se apresenta o estudo de nanoflocos de 2H- e 1T- $(\text{MoS}_2)_n$, $n = 1, 4, 6, 9, 12$ e 16 sobre supercélulas retangulares de Gr $(12 \times 6\sqrt{3})R60^\circ$. Diferentemente dos nanoflocos de Mo_6S_{12} isolados, não se observa a transição $1\text{D} \rightarrow 1\text{T}'$ para os nanoflocos suportados. Este resultado se deve ao mecanismo de estabilização do MoS_2/Gr , composto pela competição energética entre o ganho de energia causado pela distorção da rede do Gr pelo processo de suporte e a estabilização gerada pela configuração de borda e distorção análoga à de Peierls dos Mo de centro dos nanoflocos $1\text{T}'\text{-MoS}_2$. Com efeito, não há acoplamento de níveis eletrônicos dos nanoflocos com $n \geq 6$ com os do Gr na CBM e VBM, uma vez que a re-hibridização do c e S é custosa energeticamente e as diferenças de eletronegatividades entre os átomos é baixa. Por outro lado, para nanoflocos $n = 1, 4$, de cujas interações com o Gr são mediadas por Mo/Gr observa-se contribuições eletrônicas para a VBM e CBM apreciáveis, advindas da interação interação entre os orbitais Mo- d_{z^2} , $-d_{x^2-y^2}$ e C- sp^2 fora do plano da monocamada de Gr.

1.5 Objetivos

Dado o grande interesse comercial e científico gerado por nanoflocos de DMTs 2D, o presente projeto tem como objetivos investigar os mecanismos de estabilização de nanoflocos desta classe de compostos, bem como compreender a interação destes sistemas com metais de transição e substratos de interesse que estejam sendo explorados na literatura como componentes de materiais funcionais interagindo com os nanoflocos investigados. Para a obtenção deste conhecimento em nível atomístico utilizou-se cálculos baseados na teoria do funcional da densidade. Ao longo do doutorado, a temática foi organizada da seguinte forma:

- Investigar a evolução de propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas de nanoflocos de $(\text{Mo}Q_2)_n$, $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ com $n = 1 - 16$, quais são as estruturas mais estáveis destes nanoflocos de acordo com o tamanho e determinar os mecanismos de estabilização das morfologias mais estáveis encontradas através de cálculos de DFT, buscando encontrar correlações entre as propriedades físico-químicas investigadas para o estabelecimento de argumentos gerais sobre as estabilidades de nanoflocos de DMTs 2D. Nesta etapa foi possível explorar efeitos de distorção estrutural e efeitos de modulação de carga na estabilidade dos nanoflocos estudados, além de se obter discussões acerca da evolução de estrutura eletrônica dos pGMCs obtidos.

- Estudar o efeito da adsorção de *clusters* de Au_4 em nanoflocos losangulares de $(\text{MoSe}_2)_n$, $n = 16, 36$ para a obtenção, com detalhes atômicos, das mudanças nas propriedades físico-químicas dos nanoflocos de dos *clusters*, além da descrição do mecanismos de adsorção $\text{Au}_4/\text{MoSe}_2$, tendo em vista que os sistemas estudados, por apresentarem bordas, também permitem que se possa avaliar efeitos de estabilidade relativa da interação dos *clusters* de Au_4 com átomos de baixa coordenação das bordas dos nanoflocos de MoSe_2 . Nesta etapa é possível se obter informações sobre quais estados eletrônicos associados aos orbitais d do Au e s e p do Se participam das interações pertencentes aos isômeros mais estáveis e quais são os fatores de estabilização de isômeros contendo nanoflocos 2H ou 1T' do MoSe_2 .
- Estudar o efeito do suporte de nanoflocos de $(\text{MoS}_2)_n$, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$ sobre uma supercélula de retangular de grafeno $(12 \times 6\sqrt{3})R60^\circ$, i.e., limite de baixa cobertura de MoS_2 , através de cálculos prévios através do campo de força ReaxFF para (i) pré-otimização estrutural e (ii) seleção das estruturas mais representativas e posterior otimização estrutural através da DFT-PBE+TS. Nesta etapa foi possível se obter informações detalhadas sobre os mecanismos de suporte e estabilização derivados da interação $\text{MoS}_2 \cdots \text{Gr}$, estabelecendo os efeitos de distorção da rede Gr e de modulação do acoplamento de níveis eletrônicos entre nanoflocos e Gr como funções das interações dominantes ($\text{C} \cdots \text{S}$, $\text{Mo} \cdots \text{Gr}$) na interface nanoflaco/Gr. Adicionalmente, obteve a informação da estabilidade relativa dos diversas morfologias de nanoflocos MoS_2 como função de n .

1.6 Organização do Trabalho

A tese está organizada em um capítulo de metodologia, Capítulo 2, seguido de três capítulos de resultados, que, nesta ordem, reportam os resultados obtidos para nanoflocos de $(\text{MoQ}_2)_n$, $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ com $n = 1 - 16$, Capítulo 3, os resultados para os sistemas $\text{Au}_4/(\text{MoSe}_2)_n$, $n = 16, 36$, Capítulo 4, e os resultados para $(\text{MoS}_2)_n/\text{Gr}$, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$, Capítulo 5. A seguir, encontram-se as considerações finais sobre o trabalho e os artigos do aluno, Capítulo 6. A tese ainda contém o Apêndice A com detalhes do formalismo teórico aplicado na metodologia e o Apêndice B com os parâmetros de cálculo utilizados na tese, além dos Apêndices C, D, E, trazendo resultados adicionais dos Capítulos 3, 4 e 5, na mesma ordem destes.

2 METODOLOGIA

“Todos os homens, por natureza, tendem ao saber.”

Aristóteles – Metafísica

2.1 Problema de Muitos Corpos

O formalismo desenvolvido na mecânica quântica torna possível o estudo de sistemas microscópicos, como átomos, moléculas e sólidos. [123] Desta forma, a aplicação deste formalismo para o estudo de sistemas nas dimensões daqueles investigados na presente tese é fundamental. Para os cálculos de energias totais destes sistemas devem ser consideradas todas as interações entre seus constituintes básicos, elétrons e núcleos, que têm suas coordenadas escritas como $\{\mathbf{r}_i\}$ e $\{\mathbf{R}_\alpha\}$, respectivamente. A energia total de um sistema microscópico composto por M elétrons e N núcleos em seu estado estacionário é fornecida pela equação de Schrödinger independente do tempo, [124] escrita na seguinte forma:

$$\hat{H}\psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_k\psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) , \quad (2.1)$$

na qual $\psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$ é a função de onda do sistema, dependente das posições eletrônicas ($\{\mathbf{r}_i\}$) e nucleares ($\{\mathbf{R}_\alpha\}$), enquanto E_k é a energia do auto-estado k .

O operador hamiltoniano $\hat{H}$ desconsiderando-se efeitos relativísticos correspondente a um sistema de muitos corpos contém todas as interações pertencentes àquele sistema e é escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\{\mathbf{p}_i\}) + \hat{T}_N(\{\mathbf{P}_\alpha\}) + \hat{V}_{ee}(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}_{NN}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \hat{V}_{Ne}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) , \quad (2.2)$$

no qual os termos $\hat{T}$ referem-se aos operadores de energia cinética eletrônica e nuclear, respectivamente, os quais são dependentes do momento e escritos da seguinte maneira:

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 , \text{ enquanto } \hat{T}_N = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2 , \quad (2.3)$$

nos quais os operadores laplacianos correspondem às diferenciações implícitas das coordenadas do i -ésimo elétron na posição $\nabla_{\mathbf{r}_i}^2$ e do α -ésimo núcleo na posição $\nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2$. Os operadores $\hat{V}_{ee}(\{\mathbf{r}_i\})$ e $\hat{V}_{Ne}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})$ referem-se às interações de Coulomb elétron-elétron e elétron-núcleo, respectivamente, e são escritos como:

$$\hat{V}_{ee}(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} , \quad \hat{V}_{Ne}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = - \sum_{i=1}^M \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} , \quad (2.4)$$

nas quais e é a carga fundamental do elétron, ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo, enquanto Z_α é o número atômico do α -ésimo núcleo do sistema. O termo de interação núcleo-núcleo é escrito explicitamente como:

$$\hat{V}_{NN}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^{N_\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} , \quad (2.5)$$

Pode-se utilizar a convenção de unidades atômicas para a representação das Equações 2.3–2.5, representando-se os comprimentos em bohr (1 bohr = 0,529 177 Å); $m_e = 1$; $\hbar^2 = 1$; $|e| = 1$ e $4\pi\epsilon_0 = 1$.

2.2 Aproximação de Born–Oppenheimer

A solução analítica da equação 2.2 é possível somente para sistemas hidrogenoides, os quais são compostos por uma carga nuclear Z_α interagindo com um elétron. No entanto, pode-se resolver a equação de Schrödinger independente do tempo através de métodos aproximados para sistemas que fora do caso de hidrogenoides. A primeira aproximação desenvolvida para resolver de forma aproximada o problema do hamiltoniano de muitos corpos se baseia no pressuposto de que núcleos e elétrons se movimentam em escalas distintas de tempo, fazendo assim com que o movimento eletrônico responda de maneira imediata aos movimentos nucleares, fazendo com que seja possível o desacoplamento dos movimentos nucleares e eletrônicos. Esta é a aproximação de Born–Oppenheimer (BO). [125]

Uma vez que os movimentos dos elétrons e dos núcleos são desacoplados, a função de onda total pode ser escrita como o produtório das funções de onda eletrônica, $\psi_k(\{\mathbf{R}_\alpha\})$, e nuclear, $\phi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\})$:

$$\psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \psi_k(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \phi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\}) , \quad (2.6)$$

na qual $\psi_k(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ depende das posições nucleares e $\phi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\})$ depende das posições nucleares e eletrônicas. Esta é a separação de Born–Oppenheimer, e ela implica que o hamiltoniano total do sistema, $\hat{H}$, pode ser escrito como uma soma entre o hamiltoniano eletrônico, $\hat{H}_{ele}$, e nuclear, $\hat{H}_{nuc}$, de forma que $\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{H}_{nuc}$. Com esta abordagem, o cálculo de energia total é realizado através da manutenção das posições nucleares fixas em cada passo, além de o panorama físico implicado pela aproximação de BO ser o de que os elétrons se movem sob ação do campo gerado pelos núcleos, enquanto que os núcleos se movimentam sob ação do campo eletrônico do sistema.

Tendo a separação do hamiltoniano total, a equação de Schrödinger pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ele} \phi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\}) &= E_k^{ele} \phi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\}) ; \\ \hat{H}_{nuc} \psi_k(\{\mathbf{R}_\alpha\}) &= E_k^{nuc} \psi_k(\{\mathbf{R}_\alpha\}) , \end{aligned} \quad (2.7)$$

na qual há a dependência paramétrica, $\{\mathbf{R}'_\alpha\}$, em função de coordenadas nucleares fixas, por parte da função de onda eletrônica, $\phi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\})$. Isto é, a resolução da parte eletrônica é definida a partir de dado conjunto de posições nucleares fixas, $\{\mathbf{R}'_\alpha\}$. Assim, para um sistema com posições nucleares fixas e com energia E_k^{nuc} constante, definida pelo termo de interação núcleo-núcleo, a energia total do sistema pode ser escrita como

$$E_k = E_k^{ele}(\{\mathbf{R}'_\alpha\}) + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{\beta=\alpha+1}^{N_\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} = E_k^{ele}(\{\mathbf{R}'_\alpha\}) + E_k^{nuc}(\{\mathbf{R}'_\alpha\}) , \quad (2.8)$$

que pode ser vista como as contribuições energéticas dos elétrons ao campo elétrico gerado pelos núcleos tendo em vista a dependência paramétrica do termo eletrônico de energia. O mesmo é válido para os núcleos, uma vez que a energia eletrônica pode ser vista como um potencial médio agindo sobre os núcleos do sistema, na forma

$$\hat{H}_{nuc} = \hat{T}_{nuc} + \langle \hat{H}_{ele} \rangle + \hat{V}_{NN}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) ; \hat{V}_{BO}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \langle \hat{H}_{ele} \rangle + \hat{V}_{NN}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) , \quad (2.9)$$

na qual o termo $\hat{V}_{BO}$ é o potencial efetivo experimentado pelos núcleos, chamado de superfície de Born–Oppenheimer. Quando existe o cruzamento entre duas superfícies de BO, a aproximação falha, uma vez que nesta situação ocorrerá o acoplamento significativo de modos vibracionais, rotacionais e translacionais com níveis eletrônicos (acoplamento vibrônico). Estas situações podem ser sumarizadas como aquelas nas quais não se pode desprezar efeitos de velocidades nucleares para a resolução das energias totais e são encontradas em certos estudos de cinética química, [126, 127] por exemplo. No entanto, os estudos realizados na presente tese seguem a aproximação de BO.

Tendo de antemão a aproximação de BO, não se pode realizar a resolução analítica ou numérica da equação de Schrödinger independente do tempo, dado o grande número de $3N$ variáveis para cada elétron do sistema, desconsiderando-se o grau de liberdade do spin. A consideração de que os elétrons do sistema devem ser descritos através de uma função de onda assimétrica, isto é um função de onda que troca de sinal diante da permutação de um par de coordenadas na forma $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i+1}, \dots, \mathbf{r}_M) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i+1}, \dots, \mathbf{r}_M)$, uma vez que elétrons seguem a estatística de Fermi–Dirac, [128] é essencial. Entretanto, o alto custo computacional de se trabalhar com um problema de $3M$ variáveis, inerente a métodos de funções de onda, como o *configuration interaction*, [129] fez com que surgisse a necessidade de busca de métodos que utilizassem outras variáveis do sistema como variáveis fundamentais.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *density functional theory*) utiliza a densidade eletrônica como variável fundamental para descrever as propriedades de

sistemas compostos por M elétrons. [130] Ela se baseia no modelo de Thomas–Fermi, que descreve um gás de elétrons não-interagentes uniforme que se movimentam sob a ação de um campo externo de origem nuclear. Este modelo não fornece uma descrição detalhada de regiões próximas aos núcleos componentes do sistema, nas quais existem singularidades que se devem ao potencial de Coulomb destas regiões. No entanto, a descrição na qual o modelo se baseia é capaz de reduzir o número de variáveis descritivas do sistema de $3M$ para 3, desconsiderando-se o grau de liberdade de spin.

Ademais, a DFT também utiliza em sua formulação o mapeamento do sistema real em um sistema auxiliar de elétrons não-interagentes que possui a mesma densidade eletrônica do sistema interagente que se busca descrever para a construção da partição da energia total e consequente formulação dos funcionais que tratam os termos de correlação e troca dos sistemas estudados. Desta forma, a DFT adquire vantagem sobre o modelo de Thomas–Fermi por tratar efeitos de correlação, além de prever efeitos de troca, diferentemente do método de Hartree–Fock, no qual só se considera efeitos de troca.

2.3.1 Teoremas de Hohenberg–Kohn

O arcabouço teórico no qual a DFT se baseia é o dos teoremas de Hohenberg–Kohn (HK). [131] O primeiro teorema de HK é enunciado da seguinte maneira:

Teorema 1: *Existe uma correspondência unívoca entre a densidade $\rho_0(r)$ do estado fundamental e o potencial externo gerado pelos núcleos, V_{ext} , para qualquer sistema.*

O qual estabelece que dois potenciais externos distintos dão origem a duas densidades de carga distintas, tornando possível a construção de dois hamiltonianos distintos que possuem funções de onda distintas associadas a cada um deles. Esta relação unívoca estabelece de forma rigorosa a validade da descrição de sistemas quânticos tendo a densidade de carga como variável fundamental e sua prova pode ser vista no Capítulo A.

O segundo teorema de HK é enunciado como:

Teorema 2: *A energia do estado fundamental pode ser calculada, em princípio, de modo exato, através da utilização do método variacional envolvendo a densidade eletrônica.*

O segundo teorema de HK estabelece a possibilidade de que minimize através a energia do sistema através da densidade de carga, e, consequentemente, da configuração eletrônica do estado fundamental, do qual a prova está no Capítulo A. A partir do segundo teorema é possível que se construa uma função da energia do estado fundamental que envolve um funcional universal, que, no entanto, tem forma exata desconhecida. Esta demanda fez surgir a necessidade do trabalho de Kohn e Sham, [132] que será explorado na Seção 2.3.2. O formalismo de Kohn–Sham torna possível a aplicação prática da DFT.

2.3.2 Método de Kohn–Sham

O formalismo de Kohn–Sham (KS) tornou possível a aplicação dos teoremas de HK através da descrição dos funcionais de densidade eletrônica. O formalismo de KS se baseia na partição da energia total do sistema com a seguinte forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] , \quad (2.10)$$

na qual o termo $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ se refere à energia cinética dos elétrons a partir de um sistema auxiliar composto de elétrons não-interagentes que possui a mesma densidade de carga do sistema real; $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional de interação elétron-núcleo; $J[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional de interação elétron-elétron (também chamado potencial de Hartree); e o termo $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é o potencial de troca-correlação, o qual visa corrigir (1) efeitos de troca devido à natureza fermiônica das partículas descritas, (2) a energia cinética do termo $T_s[\rho(\mathbf{r})]$, além de (3) a correlação eletrônica que define a dinâmica dos sistemas eletrônicos reais. Inclui-se também no funcional de troca-correlação a correção de auto-interação, resultante do não-cancelamento dos termos de troca e da integral de Coulomb.

O método de KS tem como base de sua proposição a determinação de $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ a partir de um determinante de Slater único resultante de um sistema de elétrons não-interagentes. Deve-se perceber que no formalismo de KS a antissimetria é da função de onda é levada em conta. Desta forma, A função de onda eletrônica é obtida a partir de um determinante de Slater dos orbitais de KS. Isso faz com que a densidade eletrônica seja calculada a partir de um conjunto de funções de onda que são conhecidas como orbitais de Kohn–Sham. A representação matemática dos orbitais de KS é escrita como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} f_i |\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2 \quad , \quad \rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \forall \quad \mathbf{r} \quad , \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = M \quad , \quad (2.11)$$

na qual se considera a densidade de probabilidade de se encontrar a partícula no seu estado ϕ_i^{KS} em $\mathbf{r}$, sobre a qual a soma sobre os estados i é realizada de acordo com a estatística de Fermi–Dirac. Assim, f_i corresponde à ocupação do estado, com valores de 1 e 0 para estados ocupados e não-ocupados, respectivamente. Ademais, a restrição de constância do número de elétrons M também é válida para o cálculo de $\rho(\mathbf{r})$ a partir dos orbitais de KS ocupados.

Para que se calcule o funcional de energia cinética exato no formalismo de KS, o funcional $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ é aplicado aos orbitais de KS que são utilizados nos cálculos da densidade de carga de modo explícito da seguinte forma:

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^M \langle \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{i=1}^M \int \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad , \quad (2.12)$$

o que demonstra a dependência implícita do termo de energia cinética em relação à densidade eletrônica já que esta depende diretamente dos orbitais de KS, ϕ_i^{KS} . Desta forma,

uma vez que se define o método e os termos para a obtenção do funcional de energia cinética, o funcional de energia total, $E[\rho(\mathbf{r})]$, é escrito como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \sum_{\alpha=1}^N \int \frac{-Z_{\alpha}\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] , \quad (2.13)$$

no qual os funcionais que descrevem as interações entre os componentes do sistema são funções explícitas da densidade de carga. Pode-se então utilizar o procedimento de minimização através de multiplicadores de Lagrange. Este procedimento inicialmente inclui a aplicação de $E[\rho(\mathbf{r})]$ na função lagrangiana definida por:

$$\Gamma[\rho(\mathbf{r})] = E[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \epsilon_{ij} \left(\int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right) , \quad (2.14)$$

nos quais o segundo termo à direita se deve à restrição de manutenção do número total de elétrons componentes do sistema para $\int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. O termo δ_{ij} é definido pelo delta de Kronecker e ϵ_{ij} é o multiplicador de Lagrange para a restrição δ_{ij} , que corresponde a soluções nas quais se mantém a ortonormalidade dos orbitais de KS.

O processo de minimização da lagrangiana de 2.14 em termos da densidade de carga definem os termos de potencial efetivo, de Hartree e troca-correlação, escritos como:

$$v_{efe}^{KS} = V_{ext} + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{xc} , \text{ na qual:} \quad (2.15)$$

$$\frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad \text{e} \quad v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} .$$

nos quais o termo v_{efe}^{KS} é definido como o potencial efetivo do sistema, que encapsula a descrição de um conjunto de partículas que se movem sob ação de potencial externo exercido pelos núcleos do sistema, V_{ext} , contando com $\frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ como o potencial de interação elétron-elétron e v_{xc} como o potencial de troca-correlação. Assim, a lagrangiana minimizada é escrita como:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + v_{efe}^{KS} \right] \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) - \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left\{ \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \epsilon_{ij} \left(\int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right) \right\} \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) = 0 , \quad (2.16)$$

A resolução de 2.16 provê a equação de auto-valor utilizada no formalismo de KS, definidas pelo seguinte hamiltoniano:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ext} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc} \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) , \quad (2.17)$$

que são conhecidas como equações de Kohn-Sham. Estas equações podem ser resolvidas através de procedimento auto-consistente, Figura 4. Uma vez obtida a convergência

Figura 4 – Procedimento auto-consistente de resolução das equações de Kohn–Sham, permitido pela dependência comum entre o potencial efetivo e os orbitais de Kohn–Sham da densidade de carga. Fonte: autoria própria.

da densidade eletrônica através do procedimento auto-consistente, como se detalha no Apêndice, o funcional da energia total do sistema em seu estado fundamental é obtido através da seguinte equação:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^M \epsilon_i - \int V_{xc} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] . \quad (2.18)$$

2.3.3 Funcional de Troca-Correlação

A resolução das equações de KS dependem do conhecimento do funcional de troca-correlação. No entanto, uma forma universal deste funcional não é conhecida, o que faz com que haja a necessidade do desenvolvimento de prescrições literárias para a representação deste funcional. O primeiro funcional de troca-correlação foi proposto por Kohn e Sham, [132] e é conhecido como aproximação de densidade local (*local density approximation* – LDA). Nesta formulação, aplica-se a expressão de energia de um gás de elétrons homogêneo ponto a ponto (volume infinitesimal) para a densidade eletrônica. O funcional LDA pode ser considerado exato para sistemas de densidade uniforme. Ademais, o funcional LDA funciona como uma boa aproximação para sistemas nos quais a densidade eletrônica varia muito lentamente.

Na definição do LDA, existe a partição das contribuições de troca, $E_x[\rho(\mathbf{r})]$, e correlação, $E_c[\rho(\mathbf{r})]$, o que faz com que este funcional de troca-correlação, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, seja escrito como $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})]$. Apesar de este funcional servir como uma boa aproximação para os casos descritos no parágrafo anterior e sua formulação servir de base para o desenvolvimento de funcionais de troca-correlação posteriores, existem

alguns problemas inerentes ao formalismo do LDA em relação à descrição de propriedades de alguns sistemas. Pode-se citar como exemplos de falhas do LDA: superestimação de (i) energias de ligação de certos sistemas e (ii) energias de correlação; e subestimação de (iii) energias de superfícies metálicas em relação a valores experimentais, (iv) energias de troca entre os valores de 15 – 20%; além de apresentar dificuldades em (v) descrever corretamente propriedades magnéticas. [133,134] As falhas do LDA fazem possível concluir que de maneira geral este funcional de troca-correlação não descreve satisfatoriamente sistemas não-homogêneos.

Para que se pudesse melhorar a descrição do termo de troca e correlação além do alcançado pelo LDA houve a proposição de outros funcionais de troca-correlação. Entre eles está a aproximação de gradiente generalizado (*generalized gradient approximation* – GGA), uma classe de métodos que incluem correções semi-locais de primeira ordem através da introdução do gradiente da densidade como variável na formulação do funcional. Assim, a definição de um funcional GGA é escrita como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|)d\mathbf{r} = \int \rho\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} , \quad (2.19)$$

na qual $f_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|)$ é uma função da densidade de troca e correlação e também de seu gradiente. Na presente tese se utilizou uma formulação específica de um funcional GGA desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof, denominada PBE. [135] O PBE-GGA foi desenvolvido através de um funcional prévio, PW91. [133] Entretanto, sua forma complexa dificulta a implementação e parametrização de muitos termos. Tendo em vista esta problemática, o PBE-GGA apresenta uma alternativa de igual exatidão em relação ao PW91 com uma forma simplificada. Desta forma, o procedimento inicial de obtenção do GGA-PBE é similar àquele descrito para o LDA, o qual considera a dependência de f_{xc} em relação à densidade eletrônica, ρ , e seu gradiente, $\nabla\rho$.

Uma vez que se considera como separadas as contribuições para as densidades de troca e correlação, o funcional de troca PBE-GGA para cada canal de spin é escrito como:

$$E_x^{PBE}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] = \int \epsilon_x^{hom}(\rho(\mathbf{r})F_x(s))d\mathbf{r} , \quad (2.20)$$

$$\epsilon_x^{hom}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} , \text{ com } \rho(\mathbf{r}) = \rho^\uparrow(\mathbf{r}) + \rho^\downarrow(\mathbf{r}) , \quad (2.21)$$

nas quais ϵ_x^{hom} é a densidade de energia de troca exata de um gás homogêneo de elétrons. A função $F_x(s)$ é definida em função de $s(\mathbf{r})$ e este fornece qual a taxa de variação da densidade na escala de comprimento de Fermi. O termo $F_x(s)$ é dado como:

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k}s^2} , \quad (2.22)$$

na qual

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{2k_F \rho(\mathbf{r})}, \quad \mu = \frac{\beta \pi^2}{3}, \quad k_F = [3\pi^2 \rho(\mathbf{r})]^{1/3}. \quad (2.23)$$

O PBE-GGA segue a condição de que $|\nabla|\rho = 0$, o que significa fisicamente que o PBE-GGA retorna à resposta dada pelo LDA em casos nos quais a existe um gás homogêneo de elétrons, quando $s(\mathbf{r}) = 0$ e $F_x(0)$, uma condição não satisfeita pelo PW91. Por outro lado, em situações nas quais existe variação suave da densidade de carga em valores finitos, isto é, quando $s(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ e $F_x(s(\mathbf{r}) \rightarrow 0) \rightarrow 1 + \epsilon s^2$, o funcional PBE-GGA também segue condições bem definidas.

O termo de correlação do PBE é escrito como

$$E_c^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int [\epsilon_c^{hom}(r_s) + H_c(r_s, t)] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.24)$$

no qual a energia de correlação é definida através daquela realizada por Perdew e Wang, [133] dada por:

$$\epsilon_c^{hom}(r_s, \zeta) = \epsilon_c(r_s, 0) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\epsilon_s(r_s, 1) - \epsilon_s(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4, \quad (2.25)$$

na qual os termos $f(\xi)$ e ξ são definidos por:

$$f(\zeta) = \frac{[(1 + \zeta)^{3/4} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2]}{2^{4/3} - 2}, \quad (2.26)$$

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{\rho^\uparrow(\mathbf{r}) - \rho^\downarrow(\mathbf{r})}{\rho^\uparrow(\mathbf{r}) + \rho^\downarrow(\mathbf{r})}. \quad (2.27)$$

Estes valores parametrizados são discutidos com maiores detalhes na referência 134. Assim, a solução da energia de correlação a partir da parametrização é dada por:

$$\epsilon_c^{hom}(r_s) = -2A_1(1 + A_2 r_s) \ln \left(1 + \frac{1}{2A_1 F(r_s)} \right), \quad (2.28)$$

na qual

$$F(r_s) = B_1 r^{1/2} + B_2^{3/2} + B_3 r_s^2, \quad (2.29)$$

r_s é o raio de Wigner-Seitz, enquanto A_1 , B_1 e B_2 são parâmetros ajustados para que a correlação no limite de altas densidades seja a de um gás homogêneo; A_2 e B_3 são ajustados para a obtenção dos melhores resultados nos limites de baixas densidades.

O termo $H_c(r_s, t)$ de 2.24 é definido como:

$$H_c(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad (2.30)$$

no qual

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma} (\gamma e^{-e_c/\gamma} - 1)^{-1}, \quad t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{2k_s \rho(\mathbf{r})}, \quad k_s = \frac{4k_F^{1/2}}{\pi}, \quad (2.31)$$

nos quais r_s é o raio de Wigner-Seitz e $t = |\nabla \rho|/\phi k_s \rho$ é o gradiente de densidade adimensional. O termo $\phi = [(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3}]/2$ é o de um fator de escalonamento de spin, enquanto que $k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$ é o número de onda de Thomas–Fermi, no qual $a_0 = \hbar/me^2$. As constantes numéricas possuem valores de $\beta \approx 0,066725$, $k = 0,804$ e $\gamma = 0,031091$. Cabe ressaltar que a função $H_c(r_s, t)$ foi proposta para que algumas condições em limites de variação fossem satisfeitas. Uma delas é para $t \rightarrow 0$, com altas densidades de carga, nas quais $H_c(r_s) \rightarrow e^2 \beta \phi^3 t^2 / a_0$; outra condição vem em limites de variações rápidas de carga em $t \rightarrow \infty$, nas quais a densidade de carga tende a zero, o que resulta na nulidade da contribuição do termo de correlação, de forma que $H_c(r_s, t) \rightarrow -\epsilon_c^{hom}(r_s)$. $H_c(r_s, t)$ também satisfaz a correlação análoga ao termo de troca, na qual para $t = 0$ com $|\nabla \rho| = 0$, se garante que o funcional PBE retorne ao comportamento do LDA.

2.3.4 Correções de Interações de van der Waals

Existe nos últimos anos uma série de desafios para a inclusão de métodos que tratem dentro do formalismo da DFT as interações de van der Waals (vdW).¹ Este esforço se deve à importância que este tipo de interação possui em sistemas fundamentais para a química, biologia e estudos de estado sólido. Além do mais, interações de vdW estão presentes em sistemas iônicos ou covalentes, sendo, no entanto, preponderantes em sistemas que apresentem partes fracamente ligadas, como em DNA, [136, 137] micelas [138, 139] ou interações verticais envolvendo dicalcogenetos de metais de transição. [50, 62] As interações de van der Waals são de natureza eletrostática e surgem de flutuações quânticas e térmicas, [140, 141] o que faz com que estas possuam correspondência com o movimento dos elétrons de um sistema, uma vez que as flutuações que dão origem às interações de vdW podem ser associadas com flutuações da densidade de carga. Portanto, o estudo de interações de vdW requer tratamento através um formalismo de mecânica quântica.

No contexto da DFT, tanto funcionais locais e semilocais são incapazes de oferecer o tratamento adequado de interações de vdW. [130] Desta forma, na DFT, para funcionais

¹ Cabe notar que uma vez que forças de dispersão de London são as únicas interações de vdW que não estão presentes nos funcionais de troca-correlação locais e semilocais, o termo “van der Waals” é utilizado no presente contexto como sinônimo de forças de dispersão.

semilocais, se inclui o termo atrativo de interações de vdW na energia total de KS através de um funcional de dispersão, E_{vdW} :

$$E_{tot} = E_{DFT} + E_{vdW} , \quad (2.32)$$

na qual o termo E_{DFT} corresponde à energia calculada de maneira auto-consistente. Desta forma, para que se descreva o comportamento assintótico das interações de vdW a expressão que tem sido amplamente utilizada para o termo de E_{vdW} é lida com:

$$E_{vdW} = -\frac{1}{2} \sum_{a,b} f_{damp}(R_{ab}, a, b) \frac{C_6^{ab}}{R_{ab}^6} , \quad (2.33)$$

na qual f_{damp} é uma função de amortecimento que adquire valores 1 para grandes distâncias em R para que se elimine a divergência do termo R_{ab}^6 em pequenas separações interatômicas além de amortecer o termo de E_{vdW} para zero ou alguma constante para valores diminutos de R_{ab} . Os parâmetros C_6^{ab} e R_{ab}^6 são definidos para todos os pares a, b , e são definidos como o coeficiente de dispersão associado à polarizabilidade associada ao (i) ambiente químico e (ii) distância entre os átomos envolvidos na descrição.

Entre os métodos de tratamento de interações de vdW na DFT estão os métodos de Grimme, os quais se baseiam em parametrizações empíricas dos termos C_6^{ab} . A evolução dos métodos DFT-Dd de Grimme ocorreram no sentido de considerar as contribuições entre pares de átomos vizinhos no ambiente químico nos métodos DFT-D [142] e DFT-D2 [143] para a inclusão de interações de 2 e 3 corpos no método DFT-D3. [144] Ademais, os métodos DFT-D2 e DFT-D3 se diferenciam por diferenças como os coeficientes de cada método é definida, contando com o esforço de que as correções sejam menos empíricas e, por outro lado, levando em conta o ambiente químico do sistema. O trabalho de Grimme forneceu base para o refinamento da função f_{damp} , realizado por Becke e Johnson. [145]

No sentido de limitar o caráter empíricos das correções a apenas alguns termos da função de amortecimento, as correções de Tkatchenko-Scheffler (TK) determinam os coeficientes C_6^{ab} e os raios de vdW dos átomos através de suas densidades de carga, o que faz com que a função $\rho(\mathbf{r})$ seja utilizada para o cálculo direto dos coeficientes de dispersão e a função de amortecimento. A qualidade dos métodos de TK apresentam qualidade comparável aos de Grimme, possibilitando ainda a inclusão de efeitos de estrutura eletrônica do sistema, como polarização de carga em estados distintos de hibridização. Os primeiros desenvolvimentos de métodos TK utilizam a definição dos coeficientes C_6^{ab} a partir da integral de Casimir–Polder:

$$C_6^{ab} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha_a(i\omega) \alpha_b(i\omega) d\omega , \quad (2.34)$$

no qual $\alpha_a(i\omega)$ é a polarizabilidade que depende da frequência de dipolos fragmentados formados pelos conjuntos de átomos a, b . Tendo por base a Equação 2.34, houve a proposta

de dois métodos de TK, (i) o método de Tkatchenko-Scheffler (TS) [4] e o métodos de Tkatchenko-Scheffler com blindagem auto-consistente (*self-consistently screening* – TS-SCS), [5] que calculam as energias de dispersão através dos coeficientes C_6^{ab} na Equação 2.33. Na presente tese utilizou-se o método de TS.

O termo de energia de vdW calculado através do método de TS é chamado de E_{vdW}^{TS} . Neste formalismo, os termos $\alpha_a(i\omega)$ e C_6^{ab} são definidos pela fórmula de London e resolvidos através da equação de Casimir–Polder sendo dados por:

$$\alpha_a^1(\omega) = \frac{\alpha_a^0}{1 - \left(\frac{\omega}{\eta_a}\right)^2} ; \quad (2.35)$$

$$C_6^{ab} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\eta_a \eta_b}{(\eta_a + \eta_b)} \cdot \alpha_a^0 \alpha_b^0 ,$$

nas quais α_a^0 e η_a são a polarizabilidade estática e a frequência efetiva do átomo a , respectivamente, de forma que $\eta_a = \frac{4}{3} \frac{C_6^{aa}}{(\alpha_a^0)^2}$ para o caso de $a = b$ (sistema homonuclear). Combinando-se as Equações 2.35, pode-se obter:

$$C_6^{ab} = \frac{2C_6^{aa}C_6^{bb}}{\left(\frac{\alpha_b^0}{\alpha_a^0}C_6^{aa} + \frac{\alpha_a^0}{\alpha_b^0}C_6^{bb}\right)} , \text{ na qual } C_{6,aa,bb}^{eff} = \frac{\eta_b^{eff}}{\eta_b^{free}} \left(\frac{\kappa_a^{free}}{\kappa_a^{eff}}\right)^2 \left(\frac{V_b^{eff}}{V_b^{free}}\right)^2 C_{6,aa,bb}^{free} , \quad (2.36)$$

sendo os coeficientes $C_{6,aa,bb}^{eff}$ calculados para os átomos como nos sistemas estudados em função dos átomos livres, $C_{6,aa,bb}^{free}$, para a obtenção dos coeficientes de pares ab . Os termos $\frac{\eta_b^{eff}}{\eta_b^{free}} \left(\frac{\kappa_a^{free}}{\kappa_a^{eff}}\right)^2$ e $\left(\frac{V_b^{eff}}{V_b^{free}}\right)^2$ são calculados a partir do particionamento de Hirshfeld da seguinte forma:

$$w_a(\mathbf{r}) = \frac{\rho_a^{free}(\mathbf{r})}{\sum_b \rho_b^{free}(\mathbf{r})} \Rightarrow \frac{\kappa_a^{eff}}{\kappa_a^{free}} \cdot \frac{\alpha_a^{eff}}{\alpha_a^{free}} = \frac{V_b^{eff}}{V_b^{free}} = \frac{\int r^3 w_a(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}}{\int r^3 \rho_a^{free}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}} , \quad (2.37)$$

sendo $w_a(\mathbf{r})$ uma função de partição na qual descrita pela combinação de contribuições separadas para seu valor total, separadas para cada sítio atômico e $\kappa_{a,b}$ é uma constante de proporcionalidade do volume e da polarizabilidade entre o átomo livre e o mesmo átomo no sistema. Portanto, o método TS se baseia nas perturbações sofridas por um átomo quando este é colocado no ambiente molecular do sistema estudado.

Define-se a função de amortecimento no método TS através de uma função do tipo Fermi:

$$f_{damp}(R_{ab}, R_{ab}^0) = \frac{1}{1 + \exp \left[-d \left(\frac{R_{ab}}{s_R R_{ab}^0} - 1 \right) \right]} , \text{ onde } R_{ab}^0 = \left(\frac{V_a^{eff}}{V_a^{free}} \right)^{1/3} R_{a,free}^0 . \quad (2.38)$$

a qual contém o único termo empírico do método, S_R , que determina o horizonte da correção de vdW para cada funcional de troca-correlação, sendo um termo previamente

parametrizado. Desta forma, o método de TS usa E_{vdW}^{TS} para descrever E_{vdW} através de contribuições relativas em relação à flutuações da densidade eletrônica em curto alcance (no ambiente local). Cabe salientar que os termos de longo alcance são levados em conta intrinsecamente no termo de correção de energia. No entanto, estes efeitos não são considerados no ajuste de polarizabilidade atômica no sistema particular em relação aos átomos livres.

2.4 Implementação Computacional

Implementações computacionais para a resolução auto-consistente das equações de KS têm sido desenvolvidas nas últimas décadas, segundo a tendência de popularização da aplicação de cálculos de DFT aos mais diversos sistemas. Dentre os códigos utilizados para a resolução prática das equações de KS pode-se citar Wien2K, [146] DMol, [147] e Quantum Espresso [148] que foram desenvolvidos para a obtenção de auto-valores e auto-vetores das equações de KS para sistemas atomísticos. A escolha do código computacional a ser utilizado para cálculos de DFT é determinada pelo conjunto de funções-base utilizadas nas implementações computacionais disponíveis. A representação dos orbitais de KS, $\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})$, é dada por:

$$\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ij} \psi_j(\mathbf{r}) . \quad (2.39)$$

a qual fornece a minimização através do método variacional do funcional de energia total através da minimização dos coeficientes de expansão, c_{ij} , de modo que $\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta c_{ij}}$. Isso faz com que o formalismo envolvido na construção da densidade eletrônica inicial dependa diretamente da natureza da função aplicada. O código utilizado na presente tese é o FHI-aims, [149] o qual utiliza funções atômicas numéricas centradas nos átomos (em inglês, *numeral atom-centered orbitals* – NAOs).

2.4.1 Funções-Base Centradas nos Átomos

A representação através de funções-base centradas nos átomos realizada pelo FHI-aims é realizada como:

$$\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^M C_{ki} \chi_k(\mathbf{r}) , \quad (2.40)$$

nas quais os coeficientes C_{ki} são relativos a cada função a partir das quais se minimiza a energia total de maneira auto-consistente. As funções $\chi_k(\mathbf{r})$ são os NAOs pré-definidos para cada espécie química, os quais permanecem inalterados durante os cálculos. A resolução da equação de auto-valor $h_{ik} \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = v_k \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ se torna possível através da multiplicação de

2.17 em 2.40 e posterior integração sobre todo o espaço de coordenadas. Obtém-se deste procedimento as seguintes equações:

$$\sum_k h_{ki} C_{ki} = \epsilon_k \sum_k s_{ik} C_{ki}, \quad \begin{cases} h_{ik} = \int [\chi_i(\mathbf{r}) \hat{h}_{ik} \chi_k(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \\ s_{ik} = \int [\chi_i(\mathbf{r}) \chi_k(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{cases} . \quad (2.41)$$

na qual o termo h_{ki} é o de uma matriz hamiltoniana, enquanto que s_{ik} é a matriz de sobreposição e ϵ_k é o conjunto dos auto-valores. O procedimento de expansão de $\{C_{ki}\}$ conduz à minimização do funcional de energia total $E_{tot}^{KS}[\rho(\mathbf{r})]$, que se torna variacional em relação a estes coeficientes. A forma geral dos NAOs é a seguinte:

$$\chi_j(\mathbf{r}) = \frac{u_i(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \phi) , \quad (2.42)$$

sendo $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ os harmônicos esféricos obtidos da equação de Schrödinger para sistemas hidrogenoides. Os termos $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ são organizados em níveis hierárquicos, chamados de *tiers* na linguagem do FHI-aims. Exemplificando, em $sp \rightarrow spf \rightarrow spfg$ tem-se a correspondência do incremento das funções de base no sentido de $tier-1 \rightarrow tier-2 \rightarrow tier-3$. Uma das vantagens do uso de NAOs está no uso de uma base mínima para a descrição de $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ para os elétrons de valência do átomo livre. O melhoramento das funções-base para o carbono é mostrado abaixo:

Base mínima $\Rightarrow$	<i>tier-1</i> $\Rightarrow$	<i>tier-2</i> $\Rightarrow$	<i>tier-3</i>
[He] + H(2s,2,0)	H(2p,1,7)	H(4f,9,8)	H(2p,5,6)
H(2p,2,0)	H(3d,6,0)	H(3p,5,2)	H(2s,1,4)
	H(2s,4,9)	H(3s,4,3)	H(3d,4,9)
		H(5g,14,4)	H(4f,11,2)
		H(3d,6,2)	

na qual a base mínima é composta por uma função 1sHe com funções hidrogenoides 2s e 2p com cargas efetivas de 2,0 *e* em ambos os casos. Uma vez que o átomo livre é submetido a um ambiente molecular no qual existem ligações químicas, a base mínima tende a não descrever corretamente o sistema. Neste caso, pode-se adicionar as funções de melhoramento do *tier-1*, as quais inserem funções *d* e *g* de polarização, o que otimiza a descrição da densidade de carga nas regiões de ligações interatômicas.

O termo u_i dos NAOs é a parte radial da função, que é numericamente tabelada e depende do número quântico l em $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$, obedecendo uma equação análoga à equação de Schrödinger, definida por:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v_i + v_{cut}(r) \right] u_i(r) = \epsilon_i u_i(r) , \quad (2.43)$$

na qual o termo v_i é o potencial que define o comportamento da função $u_i(r)$, enquanto $v_{cut}(r)$ é o potencial de confinamento, que visa garantir o decaimento suave da função

radial para nulo em regiões que estão fora do raio confinamento, definido pelos seguintes parâmetros:

$$v_{cut}(r) = \begin{cases} 0 & \text{se } r \leq r_{onset} \\ s \times \exp\left(\frac{w}{r-r_{onset}}\right) \times \frac{1}{(r-r_{cut})^2} & \text{se } r_{onset} < r < r_{cut} \\ \infty & \text{se } r \geq r_{cut} \end{cases} , \quad (2.44)$$

dos quais se extrai o crescimento exponencial de $v_{cut}(r)$ até o valor de r_{onset} , a partir do qual o potencial aplicado é infinito, fazendo com que o valor da função de onda seja nulo. Este potencial é uma das vantagens do uso de NAOs, uma vez que ele restringe de maneira eficiente a extensão radial da função de onda, justificando a definição de $v_{cut}(r)$ como um potencial de confinamento. Os valores pré-definidos no FHI-aims são $s = 200$ Ha e $w = 2,00$ Å, com o último sendo definido a partir de $(r_{onset} - r_{cut})$. As definições de $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ são realizadas dentro de certos valores de r_{onset} e r_{cut} , que determinam os conjuntos chamados de *light* e *tight*.

Para funções do tipo *light*, o FHI-aims utiliza os valores de $v_{cut}(r) = 5,0$ Å, enquanto que estes valores são $v_{cut}(r) = 6,0$ Å para as funções *tight*. Além disso, existe um melhoramento no grid de integração numérica da equação 2.41 para as funções *tight*, as quais o grid é descrito como uma série de camadas esféricas e centradas nos átomos de acordo com o modelo de Lebedev. [149] O potencial de Hartree no FHI-aims é determinado por uma expansão em multipolos, e a ordem desta expansão também se diferencia entre os conjuntos *light* e *tight*, de 4 para 6, respectivamente.

2.5 Aplicabilidade dos Métodos

Desta forma, utiliza-se no presente projeto cálculos de energias totais baseados no formalismo da teoria do funcional da densidade, que permite cálculo de sistemas de poucas centenas de átomos, quantidade de átomos com as quais se trabalha na presente tese. Ademais, a implementação computacional com o qual se trabalha, o FHI-aims, permite o cálculo destas energias de convergência no nível do meV, além da obtenção de configurações atômicas otimizadas em sistemas finitos e periódicos, ambos casos investigados nesta tese. Adicionalmente, a correção TS-vdW permite a descrição de sistemas 2D verticalmente empilhados. Portanto, a metodologia empregada no estudo desta tese é adequado para a obtenção de resultados atomísticos de alta qualidade.

3 FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE NANOFLOCOS DE MoS_2 , MoSe_2 E MoTe_2

“The abnihilisation of the etym by the grisning of the grosning of the grinder of the grunder of the first lord of hurtreford expolodotonates through Parsuralia (...) areperceivable moletons skaping with mulicules”

James Joyce – Finnegans Wake

3.1 Escopo e Conceitualização do Trabalho

Apresenta-se no presente capítulo um estudo detalhado da evolução de propriedades físico-químicas e de estabilidades relativas de nanoflocos de DMTs baseados em Mo, que são de fundamental importância para a literatura, uma vez que eles têm sido utilizados para um grande número de aplicações. O conhecimento adquirido no presente capítulo pode render princípios de design de DMTs 2D finitos que sejam funcionais e energeticamente estáveis. Portanto, o presente estudo investigou a evolução de propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais de nanoflocos de $(\text{MoQ}_2)_n$, $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ com $n = 1 - 16$ através de cálculos de spin polarizado com o uso do funcional GGA-PBE, como implementado no pacote FHI-aims. Para a geração dos conjuntos iniciais das configurações $(\text{MoQ}_2)_n$ utilizou-se o esquema de crescimento em árvore combinado com distância euclidiana modificada (TG-ESD). Este conjuntos foram incrementados com recortes estequiométricos de nanoflocos dos politipos 1T' e 2H para a melhora na qualidade do conjunto de estruturas considerado. Observou-se que os pGMCs sofriam uma mudança de morfologia, de estruturas alongadas em uma direção, chamadas de 1D, para nanoflocos 1T' com o aumento do tamanho nos nanoflocos. Ambas as morfologias mantiveram o padrão de borda terminada em Q, distinto das bordas zigue-zague e poltrona dos nanoflocos 2H, responsáveis pela desestabilização energética deste politipo frente aos *clusters* 1D e suas contrapartes 1T', uma vez que a borda terminada em Q propicia menor interação entre os calcogênios de borda em relação às configurações de borda 2H.

A maior estabilidade de nanoflocos cujas bordas possuem a configuração terminada em Q em relação a nanoflocos com configurações zz e poltrona havia sido delineada em artigo posteriormente publicado por Besse *et al.* [65] Ademais, o presente estudo também determinou que os números mágicos, nos quais existe estabilidade particular em relação aos tamanhos vizinhos, são compostos por nanoflocos 3×3 e 3×4 ($n = 9$ e 12 , respectivamente) para os casos do MoS_2 e MoSe_2 , o que não ocorre com o MoTe_2 , o qual apresenta distorções fora do plano do nanofloco mais expressivas que suas contrapartes. Desta forma, a determinação de tamanhos particularmente estáveis para nanoflocos de MoS_2 e MoSe_2 , nos quais não há distorções fora do plano apreciáveis, é efeito de bordas

que permitam a reconstrução total provenientes da distorção de Peierls dos átomos de Mo do centro da estrutura. Este resultado foi observado também para nanoflocos de $(WQ_2)_n$, $Q = S, Se, Te$ com $n = 1 - 16, 36, 66, 105$.

A transição de preferência energética $1D \rightarrow 1T'$ ocorreu em tamanhos menores quanto menor o raio do calcogênio ($n = 6, 8$ e 9 para MoS_2 , $MoSe_2$ e $MoTe_2$, respectivamente). Este resultado é devido às cargas de borda mais intensas na razão inversa do raio do calcogênio, que desestabiliza as configurações $1D$ em relação aos nanoflocos $1T'$. Adicionalmente ao efeito de modulação de carga das bordas, a distorção dos octaedros do centro dos nanoflocos $1T'$ provê o outro fator de estabilização destes em relação aos *clusters* $1D$. Portanto, o mecanismo de estabilização dos nanoflocos $1T'$ é composto de modulação de cargas de Hirshfeld da borda e da compensação energética proveniente da distorção dos átomos Mo octaédricos do centro das nanoflocos $1T'$. Este mecanismo de estabilização também foi observado na investigação de Da Silva *et al.* para nanoflocos de DMTs baseados em W. Desta forma, as conclusões sobre mecanismos de estabilização obtidas no presente estudo podem ser estendidas para outras composições, além de servirem como base de proposição para nanoflocos de DMTs estáveis e que eventualmente podem servir como materiais funcionais. Assim, o conhecimento delineado no estudo descrito na presente seção é de grande valor e ineditismo científico, tendo alcançado o objetivo de obter em nível atomístico conhecimento mais aprofundado sobre a físico-química dos nanoflocos.

3.2 Métrica Euclideana Modificada

A associação de uma medida de similaridade estrutural para o presente trabalho é fundamental para que se possa selecionar as estruturas mais dissimilares estruturalmente dos conjuntos de configurações atômicas gerados para o estudo de estabilidades relativas de nanoflocos de DMTs e destes nanoflocos interagindo com *clusters* de metais de transição. Desta forma, neste trabalho utilizou-se o conceito de métrica euclideana modificada, *Euclidean similarity distance* – ESD, [150] o qual associa um índice $\Delta^{A,B}$ a uma métrica dada por:

$$\Delta^{A,B} = \frac{\sum_{i=1}^{M_\alpha} (d_{A,i}^\alpha - d_{B,i}^\alpha)^2 + \sum_{i=1}^{M_\beta} (d_{A,i}^\beta - d_{B,i}^\beta)^2}{\sum_{i=1}^M [(d_{A,i}^{\alpha\beta})^2 + (d_{B,i}^{\alpha\beta})^2]}, \quad (3.1)$$

na qual M_α e M_β são os números de átomos das espécies α e β , respectivamente, nas estruturas A e B . Os parâmetros $d_{A,i}$ e $d_{B,i}$ correspondem às distâncias categorizadas entre os i -ésimos átomos das estruturas A e B em relação aos seus centros de massa. O denominador na Equação 3.1 dá ao método a capacidade de ser independente do tamanho das estruturas a serem analisadas e também faz com que a modificação da métrica euclideana utilizada na presente tese seja independente das espécies componentes das

Figura 5 – Ilustração do procedimento combinado TG-ESD, no qual se mostra os passos de (i) geração de estruturas através de adsorções randômicas na superfície de uma semente fixa; (ii) comparação estrutural através da métrica euclideana modificada do conjunto inicial obtido em (i); e (iii) avaliação das energias relativas dos isômeros obtidos após a redução do conjunto inicial para suas respectivas estruturas mais estruturalmente dissimilares através de cálculos de DFT no pacote FHI-aims. Adaptada de Caturello *et al.* [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.

configurações atômicas. A métrica da Equação 3.1 foi utilizada no contexto da aplicação do método de crescimento em árvore, *tree-growth* – TG, [151] o que fez com que a combinação entre os dois métodos fosse denominada TG-ESD, Figura 5.¹

O método de TG para a geração de estruturas funciona através da adsorção randômica de unidades de DMTs ou de *clusters* metálicos sobre a superfície do nanofloco mais estável de dado tamanho, n , denominado mínimo putativo global (pGMC), para a construção de um conjunto de estruturas adsorvidas de tamanho $n + 1$. Em ambos os casos,

¹ Explorou-se para cada n um número total de $10 \times n$ estruturas a partir de $10 \times n \times 10^6$ estruturas iniciais. O tamanho do conjunto final é dado pelo valor de $\Delta^{A,B}$. Além destas estruturas, os conjuntos finais foram incrementados com recortes estequiométricos 1T e 2H, uma vez que também está dentro do escopo do presente trabalho a avaliação do politipo do nanofloco sobre suas propriedades físico-químicas e de estabilidade relativa.

na formação de um conjunto de estruturas de tamanho $n + 1$ ou para sistemas adsorvidos, o nanofloco adsorvido é mantido fixo no espaço. Os conjuntos iniciais de estruturas geradas através do método TG, os quais contêm milhões de configurações atômicas, são comparados através da ESD, que seleciona o conjunto de estruturas mais dissimilares estruturalmente dos conjuntos iniciais de configurações geradas pelo método TG. Após a análise de métrica, as estruturas finais são avaliadas energeticamente através de cálculos de DFT realizados no FHI-aims.

3.3 Cálculos de Energias Totais e Configurações Atômicas

Os parâmetros de cálculo de energias totais utilizados na DFT-PBE são descritos em detalhes no Apêndice B. Os parâmetros de cálculo foram escolhidos de forma a evitar a ocupação fracionária dos níveis próximo a e do HOMO, além de se aplicar a correção relativística *atomic* ZORA, [152] uma vez que se trabalha com átomos de metal com $Z = 42$. A escolha do funcional PBE para DMTs 2D rende resultados isolados de qualidade comparável àqueles obtidos com funcionais híbridos, [71] o que motivou sua utilização neste trabalho, uma vez que, em comparação com funcionais híbridos, o custo computacional do funcional PBE é menor. Adicionalmente, os cálculos periódicos de monocamadas do presente capítulo foram realizados utilizando-se uma rede de pontos $\mathbf{k}$ $18 \times 18 \times 1$.

3.4 Propriedades Estruturais

3.4.1 Configurações de Mínimos Globais Putativos

Para a obtenção dos mínimos putativos globais (pGMCs) utilizou-se a técnica da métrica euclidiana modificada combinada com o crescimento em árvore (TG-ESD), fundamental para que os pGMCs obtidos sejam confiáveis. Esta confiabilidade é fundamental para que se possa obter o conhecimento desejado acerca da evolução de propriedades físico-químicas sobre os sistemas investigados. Todas as configurações foram analisadas, apesar de somente os pGMCs e algumas configurações de maior energia serem mostradas na Figura 6. Observou-se dois tipos de pGMCs para todos os MoQ_2 , $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. O primeiro tipo é composto por redes de Mo na forma de triângulos interpenetrantes alongadas em uma direção no espaço, denominadas como 1D. O segundo tipo é composto por átomos de Mo de baixa coordenação nas bordas, enquanto nos centros das estruturas se observa átomos de Mo com geometria octaédrica distorcida. Os pGMCs da segunda morfologia são observados para $n = 6, 8$ e 9 para o MoS_2 , MoSe_2 e MoTe_2 , respectivamente. Por analogia em relação à fase octaédrica distorcida dos sólidos de DMTs 2D, a morfologia 2D encontrada entre os pGMCs é denominada $1\text{T}'$.

O resultado de maior estabilidade para nanoflocos de $(\text{MoSe}_2)_n$, $n = 15$ pertencentes ao politipo $1\text{T}'$ também foi encontrada por Besse *et al.* [65] em artigo previamente publicado. Em ambos os estudos se utilizou nanoflocos $1\text{T}'$ com configuração de borda terminada

$(\text{MoS}_2)_n$						
1	2	3	4	5	6	7

0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	17,3	13,3
8*	9*	10	11	12*

54,8	179,7	66,3	81,7	206,1		
13	14*	15	16*

187,4	221,4	260,5	249,8			
$(\text{MoSe}_2)_n$						
1	2	3	4	5	6	7

0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	30,7	23,0
8*	9*	10	11	12*

21,1	123,4	1,8	27,6	159,1		
13	14*	15	16*

139,4	179,8	205,7	210,3			
$(\text{MoTe}_2)_n$						
1	2	3	4	5	6	7

0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	71,0	50,0
8	9*	10*	11*	12

26,0	55,8	44,4	15,0	78,4		
13*	14*	15	16*

110,3	94,6	113,4	139,8			

Figura 6 – Comparação estrutural e energética entre os pGMCs 1D e 2D 1T' para todos os $(\text{MoQ}_2)_n$, $Q = \text{S, Se, Te}$ com $n = 1 - 16$. As energias relativas estão em unidades de meV por fórmula unitária (f.u.). As estruturas assinaladas com 0,0 meV/f.u. são os pGMCS para cada n . Os pGMCs derivados de recortes estequiométricos de monocamadas são indicados com asteriscos de acordo com sua espécie e tamanho. Adaptada de Caturello *et al.* [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.

em Q . A estabilidade propiciada por esta configuração de borda pode ser compreendida através da hibridização dos calcogênios da borda. Para os nanoflocos 1T', os Q de borda bi-coordenados estão sob a hibridização sp^3 , enquanto os Q mono-coordenados pertencem à hibridização sp^2 . Da mesma forma, átomos Q de borda bi- e mono-coordenados para as

Figura 7 – Nanofloco 2H do $(\text{MoSe}_2)_9$ antes e depois da relaxação, mostrando as significativas reconstruções de borda que ocorrem em nanoflocos destes politipo. Adaptada de Caturello *et al.* [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.

bordas zigue-zague (zz) e poltrona de recortes de monocamadas 2H possuem hibridizações sp^3 e sp^2 , respectivamente. A estabilidade relativa de nanoflocos 1T' em relação aos 2H provem do desencontro entre os calcogênios de borda, comportamento contrário em relação calcogênios de borda de nanoflocos 2H, que estão pareados em cada lado do plano formado pelos átomos metálicos, causando interações mais intensas entre os pares eletrônicos solitários dos Q de borda. Além do efeito da desestabilização energética dos nanoflocos 2H em relação aos 1T', este pareamento também é motivo de reconstruções de borda intensas em nanoflocos 2H durante o processo de relaxação estrutural, Figura 7.

Figura 8 – Vistas do topo e lateral do *cluster* $(\text{MoS}_2)_{16}$, utilizado para ilustrar o padrão de onda presente nesta morfologia para o MoS_2 . Adaptada de Caturello *et al.* [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.

Nos nanoflocos 2H as distorções observadas após a relaxação são de dois tipos, nominalmente, (i) similares àsquelas observadas por Cui *et al.* [50] (isto é, aproximações entre pares de átomos de Mo de borda); e (ii) dimerizações entre átomos Q de borda. Apesar das formações de dímeros em mínimos locais obtidos para estes nanoflocos, estas interações não foram suficientemente intensas para superarem a estabilidade proporcionada pela configuração da borda terminada em Q. Entre os pGMCs 1T' observados, encontram-se geometrias triangulares, Figura 6, as quais são reportadas na literatura para nanoflocos de tamanhos comparáveis àqueles investigados no presente capítulo. [118] Entretanto, os nanoflocos 1T' para os $n = 10$ e 15 não são os mais estáveis para nenhuma espécie. Cabe notar que as distorções octaédricas de átomos Mo de centro indicam que a distorção de geometria octaédrica se configura como um mecanismo de estabilização dos pGMCs 2D, e

Figura 9 – Funções de distribuições radiais (RDFs) para todos os pGMCs $(\text{MoQ}_2)_n$, $Q = \text{S, Se, Te}$, com $n = 1 - 16$, nas quais $r = 0$ é o centro de gravidade do *cluster* 1D ou nanofloco 2D. Adaptada de Caturello *et al.* [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.

que esta distorção pode ser associada à distorção de Peierls, [70] presente em monocamadas de DMTs 2D do grupo 6.

As diferenças de energias HOMO-LUMO nos nanoflocos estudados são observadas através de mecanismo análogo ao mecanismo de Peierls, [70] caracterizado como a abertura de um *gap* no nível de Fermi nos casos periódicos de monocamadas dos MoQ_2 , $Q = \text{S, Se, Te}$. Desta forma, caracteriza-se o conjunto de distorções octaédricas nos nanoflocos investigados como análogas às distorções de Peierls. Ademais, *clusters* 1D do MoS_2 possuem um padrão de distorção em formato de onda no plano do nanofloco, ausente nas demais espécies, Figura 8. Este padrão estrutural distinto das outras espécies pode ser interpretado como uma tendência de desestabilização dos *clusters* 1D em relação aos nanoflocos 2D. De fato, a desestabilização da morfologia 1D é mais intensa no MoS_2 em relação às demais espécies uma vez que o valor de n para que a transição $1\text{D} \rightarrow 1\text{T}'$ ocorra é o menor entre as três composições estudadas.

3.4.2 Funções de Distribuição Radiais

As transições de preferência energética entre pGMCs 1D e $1\text{T}'$, chamada de transição $1\text{D} \rightarrow 1\text{T}'$, são os principais resultados obtidos no presente capítulo e para que se possa elucidar os mecanismos desta transição morfológica se analisou em detalhes as propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas de acordo com o tamanho para todas as espécies investigadas. Para que se pudesse quantificar as distribuições espaciais dos átomos nos pGMCs as funções de distribuições radiais (RDFs) separadas por espécies foram calculadas,

Figura 9. Observa-se das RDFs particulares em relação aos pGMCs de $n = 9$ e 12 , que apresentam menor número de picos para o Mo e S, que são devidos à simetria destes nanoflocos quando comparados com seus tamanhos vizinhos. Observa-se também que as RDFs apresentam uma divisão em duas regiões. Enquanto na região mais próxima do centro de massa ($r \leq 6,0 \text{ \AA}$) existe distribuição entre as espécies próxima do homogêneo, em regiões mais distantes se observa o contrário. Estas diferenças podem ser atribuídas às diferenças associadas às regiões de centro e borda em nanoflocos 2D, respectivamente.

Salienta-se que a região de centro é aquela na qual existem átomos (metálicos e calcogênios) com coordenação menor que 6 e 3 para o Mo e Q, respectivamente. Enquanto a divisão entre as regiões da RDF para os nanoflocos 2D podem ser claramente compreendidas através das distintas regiões de coordenação, o conceito de centro para os átomos metálicos de pGMCs 1D é inexistente, uma vez que não existem átomos metálicos de coordenação completa nesta morfologia. A ubiquidade dos padrões nas RDFs em ambas as geometrias provém do entendimento de que os nanoflocos 1T' podem ser vistos como arranjos em duas dimensões das redes alongadas que formam os *clusters* 1D, fazendo com que a homogeneidade próxima ao centro de massa do *cluster* seja essencialmente equivalente àquela do centro dos nanoflocos 1T', enquanto a mesma configuração de borda compartilhada entre as morfologias 1D e 1T' define os padrões de distribuições atômicas nas regiões longe dos centros de massa dos pGMCs.

3.4.3 Parâmetro de Ordem Química

O parâmetro de ordem química, σ , [153] é escrito para duas espécies A e B que compõem um sistema como:

$$\sigma = \frac{N^{A-A} + N^{B-B} - N^{A-B}}{N^{A-A} + N^{B-B} + N^{A-B}}, \quad (3.2)$$

na qual os termos N são os números de interações calculados de acordo com a Equação 3.4. Os valores de σ definem a tendência de “mistura” das espécies componentes do sistema, uma vez que se seu valor tende a -1 existe a distribuição completamente homogênea das espécies no sistema; se $\sigma = 1$, existe a total segregação das espécies. Portanto, o cálculo desta propriedade estrutural permite a obtenção de um parâmetro quantitativo para que se possa relacionar energias relativas vindas da DFT e argumentos de segregação e homogeneidade dentro do sistema estudado.

A evolução de σ de acordo com o tamanho dos isômeros é mostrada na Figura 10. Os valores de σ tendem a 0 com o crescimento de n , enquanto para tamanhos menores os valores tendem a -1 . Esta tendência revela que entre os isômeros mais energeticamente favorecidos existe segregação decrescente entre as espécies formadoras do *cluster* (1D) ou nanofloco (1T'). Ademais, quanto maior o raio do calcogênio, maior a aproximação de 0 conforme o crescimento de n . A correlação entre σ e raio de Q segue a seguinte relação:

Figura 10 – Evolução de σ , ECN e d_{av} para todos os isômeros $(\text{MoQ}_2)_n$, $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, com $n = 1 - 16$ como funções do tamanho do sistema. Os pGMCs estão ligados através de linhas, enquanto os isômeros de maior energia são representados como dispersões de pontos. Os valores das propriedades estruturais para as monocamadas são mostradas através das linhas de acordo com as definições na parte de cima dos gráficos, levando em consideração os politipos 2H, 1T e 1T'. Adaptada de Caturello *et al.* [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.

quanto maior o raio de Q , menores são as diferenças entre os tamanhos de ligação $\text{Mo}-Q$ e $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$, propiciando menor segregação entre as espécies formadoras dos nanoflocos ou *clusters*.

3.4.4 Distâncias Médias de Ligação

As distâncias médias de ligação foram calculadas através de uma função peso, w_{ij} , que depende dos comprimentos de ligação entre o átomo i e seus vizinhos, aos quais se associa cada par ij às distâncias d_{ij} . [154, 155] Calcula-se neste método o peso da ligação química como maior (menor) que 1 se a ligação for menor (maior) que a distância média de ligação do átomo i com o átomo j . Desta forma, os valores de d_{av}^i para cada átomo i componente do sistema é calculado. A forma de d_{av}^i é a seguinte:

$$d_{av}^{i,atual} = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^{i,anterior}} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^{i,anterior}} \right)^6 \right]}. \quad (3.3)$$

O valor de d_{av}^i é calculado de forma auto-consistente, com um parâmetro de aceite entre as iterações consecutivas de 10^{-4} Å.

As distâncias médias de ligação mostradas na Figura 10 se correlacionam com os raios iônicos do S^{-2} (1,84 Å), Se^{-2} (1,98 Å) e Te^{-2} (2,21 Å), [156] os quais são os valores que fundamentalmente determinam as diferenças de magnitude de d_{av} , uma vez que o aumento dos raios atômicos envolvidos nas ligações aumentam os valores de d_{av} . Em todas as espécies existe um crescimento assintótico de d_{av} de acordo com o crescimento de n seguido por uma região de estabilização de valores desta grandeza com o aumento do tamanho dos isômeros. As regiões de crescimento assintótico de d_{av} são devidas a efeitos de n diminuto, uma vez que a introdução de novas unidades monoméricas é capaz de alterar sensivelmente o valor de d_{av} , enquanto o aumento do número de unidades de MoQ_2 em n maiores não é capaz de alterar significativamente os valores de d_{av} .

3.4.5 Número de Coordenação Efetivo

O conceito de número de coordenação efetivo [154, 157] foi utilizado uma vez que os nanoflocos e *cluster* estudados podem apresentar distorções estruturais que o uso do número de coordenação pode não ser capaz de descrever corretamente. O cálculo do número de coordenação efetivo (*Effective coordination number* – *ECN*) se dá através da avaliação de d_{av} :

$$ECN = \frac{1}{M} \sum_i^M ECN_i = \frac{1}{M} \sum_i^M \sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right], \quad (3.4)$$

na qual M é o número de átomos que compõem o sistema. O valor da exponencial à sexta potência que existe na Equação 3.3 faz com que, no limite de estruturas de forma icosaédrica perfeita, o valor da Equação 3.4 recupere o valor do número de coordenação desta geometria. Ademais, os valores de d_{av} e ECN podem ser apresentados como médias calculadas através de:

$$ECN = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M ECN_i \text{ e } d_{av} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M d_{av}^i, \quad (3.5)$$

o que permite a avaliação destes valores para um sistema em específico ou a representação destas propriedades estruturais para certas regiões dos sistemas investigados.

Observa-se curvas similares de tendências assintóticas para o comportamento do ECN em função de n na Figura 10. Este comportamento é explicado tendo a mesma base da justificativa dada para a evolução de d_{av} (efeitos de tamanho e dimensionalidade dos nanoflocos de menor energia relativa). Existem diferenças nos valores de ECN para os pGMCs e os valores de ECN das suas respectivas monocamadas, e este resultado se deve ao pequeno tamanho nos nanoflocos estudados. Como um todo, as curvas de propriedades estruturais são suaves para todo o espectro de n investigado. Esta suavidade se mantém também para os valores de n nos quais se observou a transição 1D→1T'. Este resultado

Figura 11 – Função de estabilidade relativa, $\Delta^2 E$, para todos os pGMCs e energias coesivas, E_b , para todos os isômeros estudados. Os símbolos fechados conectados por linhas são os pGMCs, enquanto os símbolos abertos são os isômeros de mais alta energia. As linhas tracejadas são os valores de energias coesivas para as monocamadas 1T' de cada espécie. As cores das linhas estão de acordo com os pGMCs de suas respectivas composições químicas. Adaptada de Caturello *et al.* [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.

geral permite que se possa traçar dois argumentos, que são (i) não é possível que se possa obter a partir das curvas de propriedades estruturais mapeadas na Figura 10 argumentos de transições estruturais bruscas acompanhando a mudança de morfologia entre os pGMCs, além de (ii) também a partir de ECN, d_{av} e σ ser possível descrever os nanoflocos 1T' como arranjos bidimensionais das redes alongadas em uma dimensão de *clusters* 1D, fazendo com que os mecanismos de preferência energética não sejam traduzidos em mudanças de propriedades estruturais apreciáveis.

3.5 Propriedades Energéticas

3.5.1 Função de Estabilidade Relativa

A função de estabilidade relativa, $\Delta^2 E$, é definida por: [158]

$$\Delta^2 E = E_{tot}^{n-1} + E_{tot}^{n+1} - 2E_{tot}^n, \quad (3.6)$$

na qual cada termo de energia total, E_{tot} , está associado ao tamanho de *cluster* ou nanofloco de acordo com seus sobrescritos. Desta forma, pode-se estabelecer os tamanhos de sistemas que são particularmente estáveis, chamados de números mágicos. Números mágicos são definidos através de picos positivos de $\Delta^2 E$.

Para os presentes pGMCs, $\Delta^2 E$ foi calculada de acordo com a Equação 3.6, Figura 11, a qual toma explicitamente a forma no presente contexto de

$$\Delta^2 E((\text{Mo}Q_2)_n) = E_{tot}^{(\text{Mo}Q_2)_{n-1}} + E_{tot}^{(\text{Mo}Q_2)_{n+1}} - 2E_{tot}^{(\text{Mo}Q_2)_n} , \quad (3.7)$$

na qual cada sobrescrito é o tamanho de cada nanofloco. Os tamanhos de pGMCs investigados permitiram analisar $\Delta^2 E$ para $n = 2 - 15$, Figura 11. Para o MoS_2 e o MoSe_2 obteve-se curvas de funções de estabilidade relativas similares, entretanto o mesmo não é observado para o MoTe_2 . Os picos positivos de $\Delta^2 E$ para o MoS_2 e MoSe_2 são encontrados em $n = 9$ e 12 . Nestes casos, os pGMCS são compostos por recortes de monocamadas 3×3 e 3×4 , respectivamente. A razão de estes tamanhos serem particularmente estáveis em relação aos seus tamanhos vizinhos está atrelada ao mecanismo de distorção de Peierls dos nanoflocos 2D obtidos como pGMCs.

As bordas de $n = 9$ e 12 permitem a reconstrução total das bordas dos nanoflocos, sem que haja a necessidade de distorções fora do plano devido a desencontros de átomos de Mo, como no caso do pGMCs de $n = 11$ para o MoSe_2 . O estudo de Da Silva *et al.* [69] encontrou os mesmos padrões de estabilidade em relação à geometria do nanofloco para as espécies $\text{W}Q_2$, $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. Por outro lado, nanoflocos de MoTe_2 não apresentam números mágicos. Este resultado pode ser compreendido tendo em vista a aproximação de valores de raios atômicos entre Mo e Te, o qual permite distorções fora do plano do nanofloco, fazendo com que exista a perda de estabilidade relativa entre os tamanhos de nanoflocos. Desta maneira, a topologia de $\Delta^2 E$ é determinada primariamente pela existência de distorções significativas dos nanoflocos fora do plano. Uma vez que não existem estas distorções dominando a estrutura do nanofloco, as geometrias dos nanoflocos determinam quais são os números mágicos. Em particular, nanoflocos que permitem a reconstrução total de suas bordas são particularmente estáveis, determinando as tendências de $\Delta^2 E$ para os sistemas investigados.

3.5.2 Energias Coesivas

As energias coesiva, E_b , permite que se possa determinar a estabilização energética associada à formação de ligações covalentes entre os átomos do sistema, [158] permitindo a comparação entre tamanhos e espécies formadoras dos sistemas estudados. A definição de E_b utilizada nos trabalhos reportados nesta tese é a seguinte:

$$E_b = E_{tot}^i / n - \sum_a m E_{tot}^a , \quad (3.8)$$

na qual E_{tot}^i é a energia total de um isômero i dividida pelo número de fórmulas unitárias, n , enquanto m é a proporção estequiométrica de cada espécie a formando cada fórmula unitária, sendo E_{tot}^a a energia total do átomo isolado da espécie componente do isômero do qual se quer calcular E_b .

As energias coesivas, E_b , de todos os isômeros das três composições estudadas são mostradas na Figura 11. Observa-se que os valores mais negativos de E_b em todos os valores de n pertencem ao MoS_2 , sendo a tendência de diminuição do módulo deste valor sendo acompanhado pelo aumento do raio do calcogênio presente no nanofloco. As configurações eletrônicas do S, Se, e Te são compostas em suas camadas de valência por ms^2p^4 elétrons, sendo que o mesmo valor de carga formal pode ser atribuído para os três calcogênios, -2 , enquanto o valor de carga formal atribuída ao Mo é $+4$. [1] A indistinguibilidade inicial de fatores eletrônicos que podem ser utilizados para compreender os valores de E_b é mitigada através do conhecimento das eletronegatividades de Pauling [123] dos calcogênios que compõem as espécies. Nominalmente, elas são 2,6, 2,4 e 2,1 para o S, Se e Te, respectivamente.

A eletronegatividade decrescente com o aumento do raio do calcogênio implica que quanto maior o raio do calcogênio, menor seu caráter iônico, o que se correlaciona inversamente com os valores de E_b , fazendo com que as energias de ligação dos TMDs estudados sejam dominadas por efeitos de transferência de carga. Observa-se também que para o caso periódico, representado através de linhas tracejadas na Figura 11, mantém a mesma tendência observada para os casos periódicos. Para o caso periódico, o mecanismo esperado de transferência de carga é o acúmulo de cargas nos planos dos calcogênios, sendo que estes valores variam de acordo com a natureza dos átomos de Q . Espera-se que a transferência de carga mais intensa favoreça a exfoliação de DMTs em fase de bulk, uma vez que, nesta situação, cargas de mesmo sinal com maior valor interação, tornando os materiais mais facilmente esfoliáveis. De fato, em estudo realizado por Bastos *et. al* [159] este resultado é encontrado.

3.5.3 Estatística de Boltzmann

Uma vez que se trabalhou com uma grande quantidade de estruturas, é relevante que se explore em maiores detalhes a probabilidade de existência de morfologias distintas em certas temperaturas para que pudesse traçar argumentos sobre a estabilidade dos nanoflocos estudados em temperaturas distintas de 0 K. Para a construção destes argumentos, utilizou-se o conceito de probabilidade de Boltzmann, [160] escrita como

$$p(n_j) = \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right), \quad (3.9)$$

na qual E_j é a energia relativa do j -ésimo *cluster*, enquanto k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura considerada. Com $T = 298$ K, uma probabilidade de existência de

Figura 12 – Densidade projetada de estados (PDOS) por fórmula unitária para todos os pGMCs do MoSe_2 . As tendências para os pGMCS desta espécie são encontradas para as demais. A PDOS para os pGMCs das três espécies MoQ_2 , $Q = \text{S, Se, Te}$ são encontradas no Anexo C. Adaptada de Caturello *et al.* [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.

1% deve estar em até cerca de 118 meV.

Para o MoS_2 e MoSe_2 , os *clusters* 1D depois da transição $1\text{D} \rightarrow 1\text{T}'$ para $n = 9$ e 12–16 estão acima desta energia de corte, enquanto para o MoTe_2 somente o *cluster* 1D para o $n = 16$ está acima da energia de corte estabelecida. O nanofloco de $n = 9$ para o MoS_2 e MoSe_2 é um número mágico, que não acontece para o MoTe_2 devido a efeitos de perda de planaridade, que são associados ao maior raio atômico do Te. Desta forma, efeitos de perda de planaridade devido à natureza do calcogênio são os principais fatores de determinação das probabilidades de existência dos *cluster* 1D após a transição $1\text{D} \rightarrow 1\text{T}'$.

3.6 Propriedades Eletrônicas

3.6.1 Densidade Projetada de Estados

O conhecimento das densidades de estado são fundamentais para o estudo atomístico de sistemas microscópicos, uma vez que este conhecimento permite a determinação da condutividade de dado sistema sob investigação. A densidade projetada de estados (PDOS) permite que se extraia informações sobre distribuições e hibridizações que podem ser utilizadas para a obtenção de informações sobre as ligações químicas existentes nos sistemas investigados e nesta informações recai o interesse do conhecimento acerca da PDOS. O número de estados em certo intervalo de energia $(\epsilon - \Delta\epsilon) \leq \epsilon \leq (\epsilon + \Delta\epsilon)$ por unidade de volume da célula, V_{cell} , é dado por:

$$n = \int_{\epsilon - \Delta\epsilon}^{\epsilon + \Delta\epsilon} g(\epsilon) d\epsilon , \quad (3.10)$$

no qual $g(\epsilon)$ é a densidade de estados (DOS). No caso periódico, as energias se tornam dependentes de $\mathbf{k}$, de forma que a DOS se torna uma distribuição contínua. O número de estados se torna uma média sobre k :

$$g(\epsilon) = \frac{1}{V_{BZ}} \sum_i \int_{BZ} d^3k \delta(\epsilon_{i,\mathbf{k}} - \epsilon) . \quad (3.11)$$

Para que se calcule a DOS numericamente, a integral da Equação 3.11 é substituída por uma soma sobre os pontos $\mathbf{k}$, que no caso de pontos $\mathbf{k}$ infinitos é uma substituição exata. No entanto, para um grid de pontos finito é necessário que se aplique uma função de alargamento em $\delta(\epsilon_{\mathbf{k},i} - \epsilon)$ com um fator de alargamento σ :

$$g(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \frac{1}{n_{\mathbf{k}}} \sum_i \sum_{\mathbf{k}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k},i}}{\sigma} \right)^2 \right] . \quad (3.12)$$

No caso de moléculas ou átomos isolados, a DOS é escrita como uma soma de estados discretos (picos δ):

$$g(\epsilon) = \sum_i \delta(\epsilon_i - \epsilon) . \quad (3.13)$$

Para a obtenção da densidade de estados projetadas (PDOS) é necessário que se defina a partição da DOS em termos dos átomos presentes no sistema. Esta partição está na forma de:

$$g(\epsilon) = \int \rho(\mathbf{r}, \epsilon) d\mathbf{r} = \sum_i^{\infty} \delta(\epsilon - \epsilon_i) , \quad (3.14)$$

a qual coloca o valor da densidade de estados como o somatório dos auto-estados em seus respectivos auto-valores. Esta soma é projetada como:

$$g_w(\epsilon) = \sum_i^{\infty} |\langle \phi_i | \varphi_i \rangle|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_i) , \quad (3.15)$$

na qual $g_w(\epsilon)$ é a densidade de estados projetada. Nela, projeta-se os auto-estados de Kohn–Sham em um conjunto de orbitais ortonormais, e na forma dos NAOs utilizados pelo FHI-aims a densidade total de estados é projetada em função das funções centradas em cada átomos nos quais estão centradas com seus respectivos momentos angulares.

Para que se pudesse obter informações detalhadas sobre as ligações químicas envolvidas nos nanoflocos estudados investigou-se a densidade projetada de estados (PDOS) de todos os pGMCs, Figura 12. Os estados próximos ao HOMO são predominantemente compostos por níveis d do Mo e s e p dos átomos de Q , consistente com os estados híbridos sp^2 e sp^3 dos calcogênios mono- e bi-/tri-coordenados, respectivamente, além da participação de orbitais d do metal para a formação das ligações Mo– Q . Observou-se também que as diferenças de energia HOMO-LUMO variam conforme o tamanho dos pGMCs, o que sugere a forte dependência das propriedades eletrônicas dos sistemas estudados em relação à morfologia do sistema. Observa-se também a diminuição consistente da PDOS por fórmula unitária com o aumento de n , que se justifica pelo crescente efeito de distorção octaédrica dos átomos de Mo de centro (região que aumenta com o aumento de n), o qual implica na quebra de degenerescência de níveis eletrônicos próximos ao HOMO.

Este mecanismo de distorção, análogo ao mecanismo de Peierls, [70] é fundamental para o entendimento do resultado de distorção observado durante a otimização dos nanoflocos 1T, que se distorcem em sua forma 1T'. Entretanto, não há nenhuma quebra de tendência de contribuições de orbitais antes e depois da transição 1D $\rightarrow$ 1T'. Isso se deve ao fato de que não existem novos tipos de ligações sendo formadas ou desfeitas ao longo da variação de tamanho dos sistemas estudados. Por outro lado, existem somente mudanças morfológicas que determinam grande oscilações de diferenças de energia HOMO-LUMO de acordo com a mudança de tamanho do pGMC.

3.6.2 Diferenças de Energia HOMO-LUMO

O gráfico de diferenças de energia HOMO-LUMO, Figura 13, mostra com maior clareza como variam as diferenças de energia HOMO-LUMO dos pGMCs. Como um todo, as diferenças de energia HOMO-LUMO tendem a diminuir conforme n aumenta, um comportamento esperado, uma vez que os nanoflocos tendem a um sistema metálico de fase octaédrica distorcida. Portanto, a abertura de energia de energias HOMO-LUMO podem ser atribuídas ao confinamento quântico lateral, de grande importância para os sistemas estudados, uma vez que estes são compostos de poucos átomos. Da mesma forma que há oscilações entre as diferenças de energia HOMO-LUMO, as energias dos níveis HOMO e

Figura 13 – Energias absolutas dos níveis HOMO e LUMO e as diferenças energéticas HOMO-LUMO, todas em eV para os pGMCs dos MoQ_n, Q = S, Se, Te com n = 1 – 16 como funções do tamanho. Adaptada de Caturello *et al.* [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.

LUMO para todas as espécies também oscila fortemente de acordo com o tamanho do pGMC. O comportamento das energias entre os orbitais HOMO e LUMO e suas diferenças se mantém no espectro de estruturas 1D e 1T'.

A grande sensibilidade destas energias de acordo com a geometria do nanofloco ou *cluster* 1D é devida ao fato de que existe a contribuição de praticamente todos os átomos das estruturas para a formação dos orbitais HOMO e LUMO, Figura 14, um resultado também encontrado em outros estudos para nanoflocos 2H de tamanho similares aos investigados no presente estudo. [118] Uma vez que não existe mudanças de comportamento na determinação das energias HOMO e LUMO e suas diferenças de acordo com a morfologia dos pGMCs, não se pode traçar uma relação que se baseie somente em efeitos de estrutura eletrônica para que se possa explicar a transição 1D → 1T'.

Figura 14 – Isosuperfícies dos orbitais LUMO, HOMO, HOMO–1 e HOMO–2 para todas as espécies Mo_9Q_{18} , $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ para as morfologias 1D e 1T', mostrando as contribuições de praticamente todos os átomos destas espécies para os níveis eletrônicos investigados. Adaptada de Caturello *et al.* [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.

3.6.3 Cargas de Hirshfeld

A distribuição de cargas entre os átomos de um sistema configura-se como uma análise fundamental para o entendimento da natureza das ligações químicas que ocorrem, [153, 161] permitindo a construção de argumentos sobre formação de dipolos, fluxos de cargas ocorrendo entre os átomos e eletronegatividades relativas das espécies formadoras dos sistemas estudados. A escolha de um formalismo de carga depende da qualidade das funções-base que descrevem a densidade eletrônica dos sistemas. Os métodos de população de carga podem ser divididos em dois grupos. O primeiro se baseia na repartição da matriz de carga no espaço de Hilbert partindo do conjunto de funções-base entre os átomos componentes e a outra classe se baseia na separação de cargas no espaço real.

Um exemplo de análise de populações de cargas do primeiro tipo é a análise de Mulliken, enquanto a análise de Hirshfeld [162] faz parte do segundo tipo. Ambos os tipos de análise podem ser realizadas no FHI-aims, [149] e na presente tese se utilizou exclusivamente a análise de Hirshfeld. Na análise de cargas de Mulliken, as cargas parciais dos átomos são definidas a partir das funções atômicas pertencentes ao conjunto de funções-base. Por outro lado, a análise de Hirshfeld calcula as populações relativas de carga a partir da divisão da densidade de deformação, $\rho_d(r)$, entre os átomos no ambiente molecular. O termo de deformação é calculado a partir das diferenças de carga do átomo no seu ambiente molecular nos casos ligado, $\rho(r)$, e não-relaxado (ligado), $\rho_{free}(r - R_\alpha)$.

Figura 15 – Cargas de Hirshfeld por átomo para todos os pGMCs MoQ₂, Q = S, Se, Te separados entre centro e borda como funções do tamanho. As linhas tracejadas são referentes aos valores de carga de Hirshfeld por átomo para as monocamadas 1T'. Adaptada de Caturello *et al.* [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.

Esta repartição de carga faz com que a deformação de carga seja escrita como:

$$\rho_d(\mathbf{r}) = \rho(r) - \sum_{\alpha} \rho_{free}(r - R_{\alpha}) \text{ tem-se que } \begin{cases} Q_{\alpha}^{Hir} = \int \rho_d(\mathbf{r}) p_{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \text{ na qual} \\ p_{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{g_{at}(\mathbf{r})}{\sum_{at'} g_{at'}(\mathbf{r})} , \quad g_{at} = \frac{\rho_{at}^{free}(\mathbf{r})}{r^2} \\ \Delta Q_{\alpha}^{Hir} = Z_{\alpha} - \int \rho_d(\mathbf{r}) p_{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \end{cases} \quad (3.16)$$

na qual $p_{\alpha}(r)$ é uma função normalizada e centrada nos átomos, que é descrita por uma função arbitrária $g_{at}(r)$ que reparte a deformação de cargas em contribuições atômicas.

Desta forma, a carga de Hirshfeld, ΔQ_{α}^{Hir} , é obtida através da diferença com o número atômico Z_{α} na posição α . As diferenças de definição de carga fazem com que as cargas de Hirshfeld sejam mais robustas em termos de variações numéricas das populações de cargas em cada átomo do sistema em relação às cargas de Mulliken, uma vez que a última é calculada através dos orbitais de KS diretamente e alterações destes orbitais

modificam sensivelmente os valores das populações de carga calculadas com o formalismo de Mulliken, justificando, portanto, a aplicação de ΔQ_{α}^{Hir} no presente trabalho.

As cargas de Hirshfeld foram calculadas para que se pudesse mapear os efeitos de transferência de carga sobre os sistemas investigados, tendo em mente a distinção entre átomos de centro e borda, os quais são definidos como aqueles que possuem valência completa e incompleta, respectivamente, Figura 15. Observa-se para todos os casos o caráter aniônico e catiônico dos átomos Q e Mo , respectivamente. Estes valores estão de acordo com os valores de eletronegatividade de Pauling [123] para os átomos que compõem as espécies estudadas. As transferências de carga mais intensas, denotadas pelos maiores valores de cargas de Hirshfeld, estão presentes nos átomos de baixa coordenação, isto é, átomos de borda. Os efeitos de modulação de cargas de borda são mais intensos quanto menor o raio do calcogênio.

Pode-se compreender de maneira mais profunda as tendências de carga de Hirshfeld nas bordas e nos centros das estruturas como resultado da existência de pares isolados nos átomos de borda em relação aos átomos de centro. Uma vez que existe frustração na coordenação de átomos de borda, os pares eletrônicos que não são utilizados para formação de ligações covalentes desempenham o papel de polarização de carga. Pode-se modelar a borda dos pGMCs como uma região contínua de maior carga negativa. A partir disso, pode-se compreender o papel do surgimento de uma região de centro como um fator de separação espacial das borda carregada. Desta forma, o aparecimento de nanoflocos 2D pode ser visto como um fator estabilizante em relação à separação de cargas de borda.

3.7 Mecanismo de Estabilização de Nanoflocos MoQ_2 , $Q = S, Se, Te$

As energias totais dos nanoflocos podem ser divididas em energia de centro, E_{centro} , e energia de borda, E_{borda} , perfazendo a seguinte soma:

$$E_{tot} = E_{centro} + E_{borda} . \quad (3.17)$$

É possível que se possa estimar a energia de borda através de outra aproximação para a definição dos valores de E_{borda} na Equação 3.17 através dos valores das energias totais dos nanoflocos 1D mais estáveis nos tamanhos dos sistemas respectivos. Desta forma, a Equação 3.17 assume a seguinte forma para um nanofloco de tamanho n :

$$E_{centro} = E_{tot}^{2D,n} - E_{tot}^{1D,n} . \quad (3.18)$$

As aproximações feitas para a obtenção da Equação 3.18 são justificadas pelo fato de que a mesma configuração de borda terminada em Q é mantida para ambas as morfologias 1D e 1T'. Os resultados das aproximações para o cálculo de energias de centro para todos os pGMCs de todas as espécies estão na Figura 16.

Figura 16 – Diferenças de energias relativas entre os isômeros 2D mais estáveis em relação aos pGMCs 1D antes da transição 1D→2D e dos isômeros 1D mais estáveis em relação aos pGMCs 2D após a transição de preferência energética em meV/f.u. para todas as espécies estudadas como função do tamanho. A linha tracejada em zero destaca os tamanhos nos quais a energia de centro dos nanoflocos 2D estabiliza estas estruturas. Adaptada de Caturello *et al.* [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.

As energias de centro são maiores em módulo na ordem $\text{MoS}_2 > \text{MoSe}_2 > \text{MoTe}_2$, indicando maior efeito de estabilização devido à emergência do centro nas estruturas 1T' em relação aos nanoclusters 1D. Além do mais, esta estabilização pode ser associada a efeitos de carga mais intensos presentes em estruturas compostas por calcogênios de menor raio atômico. Portanto, a manutenção de morfologias 1D se torna menos viável em relação às outras espécies investigadas, justificando a ordem de tamanho para a transição $1D \rightarrow 1T'$, que se realiza em $n = 6$ para o MoS_2 , $n = 8$ para o MoSe_2 e $n = 9$ para o MoTe_2 . A existência de centro nos nanoflocos introduz metais com geometria octaédrica, as quais sofrem distorções análogas às distorções de Peierls, estabilizando as espécies 2D 1T' em relação aos nanoclusters 1D. Portanto, o mecanismo de estabilização de nanoflocos 1T' é composto da combinação de efeitos eletrostáticos, ligados às modulações de cargas de borda, e de distorções octaédricas, associadas a distorções de Peierls. Ademais, observa-se que as energias de centro apresentam dois picos negativos no MoS_2 e MoSe_2 , o que não acontece no MoTe_2 , reforçando o papel fundamental da completude da borda do nanofloco para que dado n seja definido como um número mágico na ausência de grandes distorções fora do plano do nanofloco.

4 ADSORÇÃO DE CLUSTERS DE Au₄ SOBRE NANOFLOCOS DE MoSe₂

“I vaguely remember the sentence chosen by Dirac, which was something like: “Beauty and truth go together in theoretical physics.” After some hesitation, I wrote: “Time precedes existence”.”

Ilya Prigogine – The End of Certainty

4.1 Escopo e Conceitualização do Trabalho

No presente capítulo se apresenta quais são as configurações mais estáveis e os mecanismos de adsorção de clusters de Au₄ sobre nanoflocos de MoSe₂, um estudo fundamental, uma vez que a adsorção de clusters metálicos sobre nanoflocos de DMTs faz com que haja a possibilidade de obtenção de materiais cujas propriedades são distintas daquelas dos materiais separados. Para tanto, apresenta-se resultados de sistemas Au₄/(MoSe₂)_n, $n = 16, 36$ para nanoflocos 1T' e 2H. Os sistemas adsorvidos de menor energia relativa são compostos por empilhamentos laterais, que indicam a tendência passivadora dos átomos de Au em relação aos Se de borda, os quais possuem valência incompleta. A natureza covalente da interação Au...MoSe₂ é confirmada através do aparecimento de estados eletrônicos associados aos orbitais Mo-4d_{z²}, além da re-hibridização de orbitais sd^3 e sd^4 dos átomos de Au; estes estados correspondem ao mecanismo de interação Au...MoSe₂.

Ademais, observa-se valores diminutos de transferência de carga entre nanofloco e *cluster* pela (i) grande eletronegatividade do Au e (ii) preenchimento eletrônico dos átomos de Au, uma vez que os *clusters* de Au estudados possuem número par de elétrons. As energias de interação entre o Au₄ e nanoflocos 2H-MoSe₂ são maiores que aquelas observadas em sistemas contendo nanoflocos 1T'-MoSe₂, indicando que em nanoflocos 2H existe duplo papel de estabilização na adsorção dos *clusters*, que são nominalmente (i) a criação de interações Au–Se, energeticamente favoráveis, e (ii) eliminação de interações Se...Se de borda, energeticamente desfavoráveis. Entretanto, esta compensação energética não é capaz de superar as diferenças de energia impostas pelas reconstruções de borda 2H, as quais possuem átomos de Se de borda pareados, ausentes nas bordas terminadas em Se dos nanoflocos 1T'-MoSe₂, as quais permitem a existência de calcogênios de borda não-pareados. Portanto, os mecanismos de estabilização dos sistemas Au₄/MoSe₂ estão associados à energia de reconstrução de borda dos distintos politipos estudados.

4.2 Configurações Atômicas

Uma vez que as propriedades de DMTs 2D dependem sensivelmente de sua geometria e estados de carga podem modificar as estabilidades relativas entre as geometrias possíveis

$Q_e = -1,0 e$	$Q_e = 0,0 e$	$Q_e = +1,0 e$
55,4	48,6	51,5
46,6	31,1	21,3
46,4	30,8	21,0
0,0	0,0	0,0

Figura 17 – Comparação energética entre as quatro geometrias mais estáveis para nanoflocos de $\text{Mo}_{16}\text{Se}_{32}$ exploradas no trabalho de Caturello *et al.* [3] nos estados catiônico ($Q_e = +1,0e$), neutro ($Q_e = 0,0e$) e aniônico ($Q_e = -1,0e$). Fonte: autoria própria, artigo submetido.

de nanoflocos, analisou-se como as estabilidades dos 4 isômeros de $\text{Mo}_{16}\text{Se}_{32}$ de acordo com o trabalho de Caturello *et al.* [3] evoluem como função da carga do sistema, Figura 17. Para os casos catiônico, neutro e aniônico a estrutura losangular foi a mais estável. Este resultado pode ser explicado porque a geometria losangular do nanofloco mais estável em todos os estados de carga permite a reconstrução completa da borda e é um número mágico. [3] O estudo de estabilidade de geometrias em função da carga no nanofloco é necessário, uma vez que pode haver transferência de carga apreciável entre o cluster de Au_4 e os nanoflocos estudados. Ademais, a determinação da geometria para os dois tamanhos de nanoflocos estudados, nominalmente $\text{Mo}_{16}\text{Se}_{32}$ e $\text{Mo}_{36}\text{Se}_{72}$, elimina a geometria do nanofloco como uma variável, tornando possível a avaliação do tamanho do nanofloco na evolução de propriedades físico-químicas do sistema.

A escolha dos clusters de Au_4 se deve ao resultado de que este é o menor tamanho de cluster de desta espécie configurado como um número mágico. [158] Esta escolha permite avaliar como a interação entre cluster e nanofloco é capaz de modificar a estrutura de um cluster particularmente estável. Ademais, o cluster de Au_4 possui duas formas isoméricas distintas: a mais estável no caso isolado com $Q_e = 0,0 e$, planar, e a forma tetraédrica. Ambas as geometrias foram consideradas no presente trabalho pelo fato de que o processo de adsorção $\text{Au}_4 \cdots \text{MoSe}_2$ pode modificar a ordem de estabilidade relativa entre os isômeros do Au_4 , além de a consideração das duas geometrias de clusters fornecer quantidade e diversidade maior de estruturas sendo amostradas, permitindo a obtenção de conhecimento mais aprofundado dos mecanismos de estabilização e adsorção do Au/MoSe_2 .

Os isômeros $\text{Au}_4/\text{Mo}_{16}\text{Se}_{32}$ utilizados no presente trabalho foram obtidos através do

Figura 18 – Esquematisação do procedimento de adsorção randômica combinada com distância euclidiana modificada (AS-ESD), mostrando os passos de (i) geração de estruturas adsorvidas de $\text{Au}_4/\text{Mo}_{16}\text{Se}_{32}$; (ii) comparação estrutural entre os isômeros gerados no primeiro passo e (iii) otimizações geométricas realizadas no código FHI-aims com os conjuntos reduzidos pela comparação estrutural realizada em (ii). Fonte: autoria própria, artigo submetido.

método combinado de adsorção randômica e métrica euclidiana modificada [150] (AS-ESD), Figura 18. As estruturas obtidas envolvem interações $\text{Au}_4/\text{Mo}_{16}\text{Se}_{32}$ verticais, nas quais os clusters interagem com os nanoflocos através de átomos de valência completa, e laterais, nas quais os clusters interagem com os nanoflocos através de átomos de valência incompleta do nanofloco.¹ Todas as configurações para ambos os tamanhos de nanoflocos de MoSe_2 são mostrados nas Figuras 20 e 21.

As estruturas geradas para o presente trabalho contaram com clusters de Au_4 vertical e lateralmente empilhados, nos quais existe interação $\text{Au}_4 \cdots \text{MoS}_2$ com átomos de Se de valência completa e Se e Mo de valência não completa, respectivamente. É fundamental que sejam consideradas configurações verticais e laterais para que se possa avaliar os efeitos de (i) configuração de borda no nanofloco e (ii) modulação de carga de

¹ Iniciou-se com um conjunto de 20×10^6 estruturas para cada combinação cluster (de acordo com a geometria inicial, planar ou tetraédrica) e politipo do nanofloco (2H ou inicialmente 1T que se distorceu para 1T').

Figura 19 – Testes de convergência entre o funcional PBE e a aplicação da correção de Tkatchenko-Scheffler no PBE (PBE + TS) para nove configurações de isômeros de $\text{Au}_4/\text{Mo}_{16}\text{Se}_{32}$. Fonte: autoria própria, artigo submetido.

borda e hibridização dos átomos dos nanoflocos nos mecanismos de interação $\text{Au}\cdots\text{MoS}_2$.

Os parâmetros de cálculo utilizados no presente capítulo são descritos no Apêndice B, sendo escolhidos em razão de pontos fundamentais, como para que se evite ocupações eletrônicas fracionárias nos níveis eletrônicos próximos aos orbitais ocupados de maiores energias (HOMOs). Tendo os resultados de estabilidade em relação à geometria dos nanoflocos de MoSe_2 e as estruturas geradas através do AS-ESD, procedeu-se para o teste de convergência entre a aplicação do funcional PBE e da correção do funcional PBE com o método de TS, como implementado no FHI-aims. Os resultados dos testes de convergência estão ilustrados na Figura 19.

Observou-se que os resultados de energia relativas entre os isômeros, fundamental para o presente trabalho, são equivalentes na aplicação do PBE e do PBE+TS. Este resultado se deve ao fato de se trabalhar com sistemas finitos, e, portanto, dominados por interações covalentes, que determinam como fator primário as interações entre clusters e nanoflocos. O resultado dos testes de convergência feitos justificaram a escolha do funcional PBE para as demais avaliações reportadas no presente trabalho. Com o conhecimento obtido a partir dos isômeros $\text{Au}_4/\text{Mo}_{16}\text{Se}_{32}$, procedeu-se para a proposição de estruturas de $\text{Au}_4/\text{Mo}_{36}\text{Se}_{72}$ a partir do conhecimento obtido com as configurações atômicas do $\text{Au}_4/\text{Mo}_{16}\text{Se}_{32}$.

Figura 20 – Todas as configurações $\text{Au}_4/\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}$ investigadas, com suas respectivas energias totais relativas, ΔE_{tot} , em meV/átomo. Os isômeros nos quais existem Au_4 verticalmente empilhados nos nanoflocos MoS_2 são ilustrados dentro dos quadrados vermelhos. Fonte: autoria própria, artigo submetido.

4.3 Tendências Energéticas

A Figura 22 ilustra todas as energias relativas totais, ΔE_{tot} , entre os isômeros $\text{Au}_4/(\text{MoSe}_2)_n$, $n = 16, 36$. Todos os nanoflocos inicialmente 1T adotaram a geometria 1T' após a relaxação geométrica, devido ao efeito análogo ao de Peierls. [3, 65, 69] Para ambos os tamanhos os sistemas mais estáveis são compostos exclusivamente de nanoflocos 1T', separados por intervalos de energias de isômeros $\text{Au}_4/2\text{H-MoSe}_2$, tendência energética também observada para nanoflocos de MoSe_2 isolados, [3] indicando que os efeitos de estabilização devidos à adsorção do Au_4 não são capazes de superar as diferenças de

Figura 21 – Todas as configurações $\text{Au}_4/\text{Mo}_{36}\text{S}_{72}$ investigadas, com suas respectivas energias totais relativas, ΔE_{tot} , em meV/átomo. Os isômeros nos quais existem Au_4 verticalmente empilhados nos nanoflocos MoS_2 são ilustrados dentro dos quadrados vermelhos. Fonte: autoria própria, artigo submetido.

energia impostas pelas reconstruções de borda associadas com as configurações poltrona e zigue-zague dos nanoflocos de 2H do MoSe_2 . As energias de reconstrução impostas pelas bordas dos nanoflocos 2H são provenientes do pareamento de átomos de Se das

Figura 22 – Energias totais relativas, ΔE_{tot} , em eV, de todos os isômeros $\text{Au}_4/(\text{MoSe}_2)_n$, $n = 16, 36$ divididos em seus respectivos 8 grupos mais dissimilares de acordo com o método *K-means*. As linhas verticais que possuem a legenda 2H-1T' são as diferenças de energia entre os nanoflocos MoSe_2 isolados em cada tamanho de nanoflaco correspondente ao painel. A linha horizontal tracejada em 5 eV marca as regiões nas quais são encontrados exclusivamente isômeros contendo nanoflocos 1T' (abaixo da linha) e 2H (acima da linha). Fonte: autoria própria, artigo submetido.

bordas. [3, 65, 69]

A diminuição das diferenças de energia entre sistemas envolvendo politipos distintos dos nanoflocos em relação às espécies isoladas pode ser atribuída ao efeito estabilizante das interações Se–Au. Além do mais, os valores de ΔE_{tot} de sistemas que contêm nanoflocos 1T' variam em um espectro menor que o intervalo de energias relativas de sistemas adsorvidos que contêm nanoflocos 2H. Este efeito é o da diversidade de reconstruções possíveis aos quais os nanoflocos 2H estão submetidos, em contraste o mecanismo análogo ao de Peierls, responsável pela distorção $1\text{T} \rightarrow 1\text{T}'$. As divisões entre os conjuntos de estruturas de acordo com o método de *clustering k-means* revela a alternância em termos de ordenamento de energias relativas entre estruturas com empilhamentos verticais e laterais do Au_4 , com empilhamentos laterais dominando os isômeros mais estáveis, indicando que a tendência de passivação do Au em relação ao Se [163] é fator preponderante para a determinação das estruturas $\text{Au}_4/\text{MoSe}_2$ mais estáveis. Desta forma, a ordenação de energias relativas em relação às configurações atômicas já possui indicativo da natureza covalente das interações $\text{Au} \cdots \text{MoSe}_2$.

As distorções ocorridas nos *clusters* Au_4 após a relaxação estrutural são notáveis, além de sugerirem uma tendência geral das estruturas adsorvidas. As estruturas de menor

energia são compostas de *clusters* de Au_4 planares distorcidos fora do plano com exceção do isômero mais estável do $\text{Au}_4/2\text{H-Mo}_{16}\text{Se}_{32}$. Esta exceção resulta das intensas reconstruções de borda do nanofloco neste tamanho de nanofloco reduzido. Alguns isômeros contendo nanoflocos $n = 36$ exibem estruturas de Au_4 tetraédrica, menos estável que sua contraparte planar para estado de carga (Q) nulo. [158] Como foram investigados *clusters* de Au com número par de átomos, não era esperado haver valores expressivos de transferência de carga entre os átomos de Au. [106] Para isômeros contendo Au_4 tetraédrico os valores de carga de Hirshfeld [162] da ordem de $\approx 0,04e$, na mesma ordem de valor da molécula de AuSe ($0,0916e$).

Portanto, as tendências de estabilidade podem ser compreendidas através da combinação de três efeitos: (i) politipo do nanofloco; (ii) sítio de adsorção do *clusters* Au_4 e (iii) morfologia do *cluster* de Au_4 , com ordem de importância decrescente. Desta maneira, estes fatores podem ser resumidos como: as energias relativas entre isômeros de MoSe_2 de politipos distintos são determinados pelas energias de formação de borda, levando as bordas terminadas em Se [3, 69] a serem um modelo para estabilidade dos nanoflocos adsorvidos; dentro de cada conjunto de estruturas as configurações com adsorções laterais são mais estáveis devido à natureza covalente da interação Au–Se, uma vez que os átomos de Se das bordas possuem valência incompleta, além de efeitos diminutos de transferência de carga serem responsáveis pela estabilização de isômeros que contêm *clusters* de Au_4 tetraédricos.

4.4 Distorções e Propriedades Estruturais

O estabelecimento de conhecimento detalhado sobre as variações de propriedades estruturais foi obtido através das variações de ECN e d_{av} . As variações foram obtidas de acordo com:

$$\Delta X(\%) = \frac{(X^{ads} - X^{is})}{X^{is}} \times 100\% , \quad (4.1)$$

na qual X é dada propriedade estrutural e os índices *ads* e *is* se referem aos sistemas adsorvidos e isolados, respectivamente. Os resultados de distorções estruturais e de distâncias entre nanofloco e cluster para todos os isômeros são mostrados na Figura 23. Analisou-se também as distâncias Au–Mo e Au–Se ($d_{\text{Au-Mo}}$ e $d_{\text{Au-Se}}$, respectivamente).

Observa-se que o tamanho do nanofloco não altera significativamente as variações de propriedades estruturais, sendo possível observar que as tendências de $d_{\text{Au-Se}}$ variam de acordo com o politipo do nanofloco. Para os sistemas adsorvidos contendo nanoflocos $1\text{T}'\text{-MoSe}_2$, as distâncias se aproximam de $2,3 \text{ \AA}$, próximos da distância de ligação do AuSe, enquanto que os isômeros mais estáveis contendo nanoflocos 2HMoSe_2 possuem maiores distâncias de separação entre nanofloco e *cluster*. Esta observação é justificada pelas interações envolvidas nas bordas dos nanoflocos. Para nanoflocos $1\text{T}'\text{-MoSe}_2$ não

Figura 23 – Variações nos números de coordenação efetiva, ΔECN , e distâncias médias de ligação, Δd_{av} , em porcentagem entre os sistemas adsorvidos e suas contrapartes isoladas (clusters e nanoflocos); as menores distâncias entre átomos de Mo e Au, d_{Au-Mo} e átomos de Se e Au, d_{Au-Se} , ambas em Å. Todas as variações e distâncias estão como funções das energias relativas dos isômeros, ΔE_{tot} , em eV. A linha vertical em 5,0 eV marca a região de energia abaixo da qual somente são encontrados isômeros contendo nanoflocos 1T' e acima da qual os isômeros contêm somente nanoflocos 2H. Os pontos abertos correspondem aos constituintes de isômeros $Au_4/(MoSe_2)_{16}$, enquanto que pontos fechados correspondem aos isômeros $Au_4/(MoSe_2)_{36}$. Fonte: autoria própria, artigo submetido.

existem átomos de Se coincidentes na borda, o que permite maior aproximação dos átomos mais próximos de Au. Por outro lado, em nanoflocos 2H-MoSe₂ existe a necessidade de reconstrução da borda com agência de acordo com interações energeticamente favoráveis Au–Se e desfavoráveis Se–Se.

Os valores de ΔECN^{Mo} são positivos para ambos os politipos de nanoflocos, enquanto que tendências positivas e negativas ocorrem para o ΔECN^{Au} e ΔECN^{Se} . Adicionalmente, os valores de ΔECN^{Mo} são menores que aqueles de ΔECN^{Au} e ΔECN^{Se} , resultado que pode ser compreendido pelo menor efeito de distorção nas redes de Mo em relação às outras espécies. Este panorama é inverso para o Au, uma vez que há um número diminuto de átomos, os quais sofrem grandes distorções estruturais devido ao processo de adsorção. Os valores negativos de ΔECN^{Se} para sistemas contendo 2H-MoSe₂ resultam do balanço de interações Au–Se e Se–Se de borda.

Assim, os resultados obtidos para as variações de propriedades estruturais sugerem que estas variações são fundamentalmente determinadas pelo politipo do nanofloco, e

Figura 24 – Densidades projetadas de estados (PDOS) dos nanoflocos $(\text{MoSe}_2)_n$, $n = 16, 36$ e clusters Au_4 relaxados (esquerda) e sistemas adsorvidos $\text{Au}_4/(\text{MoSe}_2)_n$, $n = 16, 36$ de menor energia para cada politipo de nanofloco (direita). O zero em todos os gráficos é o nível do vácuo. Fonte: autoria própria, artigo submetido.

que sistemas contendo nanoflocos $1\text{T}'\text{-MoSe}_2$ de menor energia possuem características estruturais que se aproximam do caso covalente (AuSe) pela falta de coincidência de átomos de Se de borda. Por outro lado, a sujeição das bordas de nanoflocos 2H-MoSe_2 ao pareamento de átomos de Se de borda faz com que os valores de variações de propriedades estruturais estejam fortemente atrelados aos balanços de interações Au-Se e Se-Se .

4.5 Efeitos da Adsorção e Dimensões do MoSe_2 em Propriedades Eletrônicas

As densidades de estado projetadas (PDOS) de todas as configurações de mais baixas energias foram investigadas para que se pudesse obter conhecimento mais detalhado de como se comportam os estados eletrônicos envolvidos na adsorção dos *clusters* e Au_4 sobre os nanoflocos de MoSe_2 de ambos os tamanhos e polítipos, Figura 24. Observou-se que a adsorção dos *clusters* de Au_4 são responsáveis pelo aparecimento de estados de *gap*, [106,164] os quais são compostos majoritariamente de estados Mo-d e Se-p . Os efeitos da adsorção também implicam no abaixamento de energias de níveis relacionados com os estados Au-s , p , sem modificações significativas nos orbitais Mo-d e Se-s , p . Desta forma, quebra de degenerescência dos níveis eletrônicos estão associados ao processo de distorção que acompanham a adsorção. Por outro lado, o deslocamento de níveis eletrônicos está associado à influência mútua entre os campos elétricos das contrapartes (nanofloco e

Figura 25 – a) Isosuperfícies dos orbitais HOMO e LUMO, b) isosuperfícies de densidade de carga e c) diferenças de densidades de carga em relação às contrapartes relaxadas isoladas para todos os sistemas adsorvidos de menor energia $\text{Au}_4/(\text{MoSe}_2)_n$, $n = 16, 36$ para cada politipo 1T' e 2H. Fonte: autoria própria, artigo submetido.

cluster) dos sistemas adsorvidos.

Portanto, os estados de *gap* dos nanoflocos podem ser associados com as distorções estruturais causadas pela adsorção dos *clusters* de Au_4 , enquanto que o efeito mútuo dos campos elétricos dos nanoflocos e *clusters* é responsável pela re-hibridização dos orbitais d do Au. Como um todo, os resultados de PDOS somados aos valores diminutos de cargas de Hirshfeld entre os átomos da interface nanoflaco/cluster indicam que a interação $\text{Au}\cdots\text{MoSe}_2$ é essencialmente covalente. Além disso, as distâncias de interação $\text{Au}-\text{Se}$ se aproximam do caso covalente (2,3 Å). Os estados do Au_4 contribuem para uma região profunda da PDOS, indicando que nos casos nos quais há momento magnético não-nulo, como na configuração mais estável do $\text{Au}_{4/1}\text{T}'-\text{Mo}_{16}\text{Se}_{32}$ com momento magnético final de $2,0 \mu_B$, a contribuição para o momento magnético final provém somente do nanoflaco de MoSe_2 . Existe também grande variação de diferenças de energias HOMO-LUMO quando se varia o tamanho do nanoflaco MoSe_2 , como $\text{Au}_4/2\text{H}-\text{Mo}_{16}\text{Se}_{32}$, com 0,22 eV, e o $\text{Au}_4/2\text{H}-\text{Mo}_{36}\text{Se}_{72}$, com 0,04 eV; nos casos de sistemas adsorvidos envolvendo nanoflocos 1T' os valores de diferenças de energia HOMO-LUMO com o aumento do tamanho do nanoflaco são 0,02 eV e 0,05 eV para o $n = 16$ e $n = 36$, respectivamente.

As variações de valores das diferenças de energias HOMO-LUMO como função do tamanho do nanoflocos de MoSe_2 podem ser compreendidas como efeito da participação da quase totalidade dos átomos dos nanoflocos para os orbitais HOMO e LUMO para ambos os politipos do MoSe_2 , Figura 25. Por este motivo é esperado que distorções distintas nas estruturas dos nanoflocos levem os sistemas a valores que variam de acordo com o

tamanho do MoSe_2 . Consistentemente com a interpretação de que as interações ocorrendo entre nanoflocos e *clusters* são essencialmente covalente, a carga (q) está concentrada na região intersticial. As diferenças de carga entre os sistemas adsorvidos e suas contrapartes distorcidas e isoladas, Δq , apresentam regiões de acúmulo e depleção separadas por regiões de vácuo, que podem ser interpretadas como camadas de dipolo, [98] indicando o processo de re-hibridização dos orbitais do Au vem acompanhado de frustração de transferência de carga entre *cluster* e nanofloco.

Pode-se compreender de maneira mais profunda a ausência de transferência de carga $\text{Au} \rightarrow \text{Se}$ através de três fatores, que, nominalmente são (i) o preenchimento de elétrons do Au; (ii) a alta afinidade eletrônica do Au; (iii) a baixa diferença de eletronegatividade de Pauling [123] entre o par Au/Se. As hibridizações dos átomos de Au nos *clusters* planares, que formam as estruturas adsorvidas de mais baixa energia, são sd^3 e sd^4 , Figura 26, particularmente estáveis uma vez que os orbitais híbridos estão totalmente preenchidos. Estas propriedades fazem com que a energia de ionização do Au_4 planar seja $\approx 7,85$ eV, e, uma vez que as eletronegatividades de Pauling tanto do Au quanto do Se são 2,4, não se espera que grande transferência de carga ocorra entre este par de átomos, Figura 37.

4.6 Mecanismo de Adsorção do Au_4 em Nanoflocos MoSe_2

Todas as configurações de mais baixa energia são formadas de *clusters* de Au_4 inicialmente planares, mas para os sistemas $\text{Au}_4/1\text{T}'\text{-Mo}_{16}\text{Se}_{32}$ e $\text{Au}_4/1\text{T}'\text{-Mo}_{36}\text{Se}_{72}$, além do $\text{Au}_4/2\text{H-Mo}_{36}\text{Se}_{72}$ as geometrias finais dos *clusters* são formas dobradas em relação à configuração planar inicial. Os estados do meio do gap dos nanoflocos observados nos nanoflocos adsorvidos em relação aos seus casos isolados são devidos às interações entre os orbitais Se sp^2 e os pares de elétrons isolados dos orbitais Au sd^3 , o que causa o desdobramento dos níveis dos orbitais híbridos envolvidos nesta interação. As interações entre os orbitais Se sp^3 e Au sd^4 causam o deslocamento de energias entre os níveis orbitais do sistema. Por outro lado, no isômero mais estável do $\text{Au}_4/2\text{H-Mo}_{16}\text{Se}_{32}$, a geometria final do Au_4 não preserva nenhuma característica do *clusters* planar inicial. Existe neste sistema em particular a mudança de hibridização $sd^3 \rightarrow sd^2$ e $sd^4 \rightarrow sd^3$ sem transferência de carga apreciável entre os componentes do sistema. Neste caso, as interações responsáveis pelos estados de meio de gap observadas são causadas pelas interações entre os átomos de Au re-hibridizados e o Mo- d_{z^2} , além de o deslocamento de energias observado entre os níveis eletrônicos ser causada pela influência do campo elétrico do Au_4 sobre orbitais Se- sp^3 . Desta forma, a interação Au-MoSe₂ conduz estruturas lateralmente adsorvidas como as mais estáveis para ambos os tamanhos de nanoflocos MoSe₂, sendo a natureza desta interação fundamentalmente covalente com baixa transferência de carga devido ao preenchimento eletrônico do Au.

Figura 26 – Orbitais do Au_4 planar, do LUMO ao HOMO-5 e suas respectivas energias, em eV, ilustrando os orbitais híbridos sd^3 e sd^4 dos átomos de Au bi- e tri-coordenados, respectivamente. Fonte: autoria própria, artigo submetido.

Para que se aprofundasse o entendimento acerca das propriedades eletrônicas da adsorção do Au_4 sobre nanoflocos de MoSe_2 , utilizou-se o conceito de energia de adsorção, E_{ad} , que se traduz como uma medida da magnitude da compensação energética que ocorre entre os sistemas adsorvidos e suas contrapartes separadas em seus respectivos mínimos locais. Desta forma, E_{ad} é definida como:

$$E_{ad} = E_{tot}^{\text{Au}_4/\text{MoSe}_2} - E_{tot}^{\text{Au}_4 \text{ mínimo}} - E_{tot}^{\text{MoSe}_2 \text{ mínimo}}, \quad (4.2)$$

na qual $E_{tot}^{\text{Au}_4/\text{MoSe}_2}$ é a energia total do sistema adsorvido em cada uma das configurações de menor energia, enquanto que $E_{tot}^{\text{Au}_4 \text{ mínimo}}$ e $E_{tot}^{\text{MoSe}_2 \text{ mínimo}}$ são as energias totais do Au_4 e MoSe_2 em seus mínimos de energia, respectivamente. Uma vez que a definição de E_{ad} inclui a energia de distorção entre as partes que formam os sistemas adsorvidos, calculou-se também as energias de interação, E_{int} , as quais são responsáveis por quantificar a magnitude da interação entre as partes que formam os sistemas sem considerar distorções. Para o cálculo de E_{int} é necessário que se realize os cálculos das partes que formam os sistemas adsorvidos nas mesmas posições atômicas que as contrapartes ocupam nas configurações $\text{Au}_4/\text{MoSe}_2$. Estas energias para o Au_4 e o MoSe_2 são denotadas como $E_{tot}^{\text{Au}_4 \text{ congelado}}$ e $E_{tot}^{\text{MoSe}_2 \text{ congelado}}$, respectivamente. Portanto, a relação entre E_{ad} e E_{int} é

Tabela 1 – Propriedades energéticas: energia de adsorção, E_{ad} , energia de interação, E_{int} , energias de distorção, $\Delta E_{tot}^{Au_4}$, $\Delta E_{tot}^{(MoSe_2)_n}$, E_{dis} e energias totais relativas entre as configurações $Au_4/1T'-(MoSe_2)_n$ e $Au_4/2H-(MoSe_2)_n$ de mais baixa energia com Au_4 , $\Delta E_{tot}^{Au/MoSe_2}$ e sem a adsorção do Au_4 , $\Delta E_{tot}^{MoSe_2}$, para $n = 16$ e 36 .

	$Au_4/(MoSe_2)_{16}$		$Au_4/(MoSe_2)_{36}$	
	1T'	2H	1T'	2H
E_{ad} (eV)	-2,91	-4,01	-2,49	-4,11
E_{int} (eV)	-4,21	-6,08	-3,01	-4,55
$\Delta E_{tot}^{Au_4}$ (eV)	0,55	1,14	0,15	0,26
$\Delta E_{tot}^{MoSe_2}$ (eV)	0,75	0,93	0,37	0,18
E_{dis} (eV)	1,30	2,07	0,52	0,44
$\Delta E_{tot}^{Au/MoSe_2}$ (eV)	0,00	6,10	0,00	8,87
$\Delta E_{tot}^{MoSe_2}$ (eV)	0,00	9,05	0,00	9,23

dada por:

$$E_{ad} = E_{int} + \Delta E_{tot}^{Au_4} + \Delta E_{tot}^{MoSe_2}, \quad (4.3)$$

na qual $\Delta E_{tot}^{Au_4}$ e $\Delta E_{tot}^{MoSe_2}$ são as energias de distorção do Au_4 e $MoSe_2$, respectivamente. Os resultados da energética da adsorção do Au_4 sobre os nanoflocos de $MoSe_2$ dos politipos 1T' e 2H são resumidas na Tabela 1.

Observa-se que as magnitudes de E_{ad} e E_{int} não se correlacionam com as energias relativas entre os isômeros adsorvidos. Este resultado sugere que as compensações energéticas do Au_4 sobre nanoflocos 2H- $MoSe_2$ não são intensas o suficiente para superar as diferenças energéticas causadas pelas estabilidades relativas das bordas terminadas em Se dos nanoflocos 1T'- $MoSe_2$. Portanto, o fator de estabilização para os sistemas adsorvidos é de efeitos de borda dos nanoflocos. Por outro lado, os valores maiores em sistemas adsorvidos envolvendo nanoflocos 2H- $MoSe_2$ em relação a sistemas que contêm nanoflocos 1T'- $MoSe_2$ se devem à inserção de interações na borda entre os Au_4 e o 2H- $MoSe_2$, além de introduzir as interações energeticamente favoráveis Au–Se, também evita interações Se–Se desfavoráveis entre os calcogênios das bordas associadas ao politipo 2H.

O aumento do tamanho dos nanoflocos faz com que as magnitudes das energias de adsorção diminuam pelo fato de que a região da adsorção em relação ao tamanho do nanofloco diminua com o crescimento do nanofloco, fazendo com que as energias de distorção sejam menos importantes para o $Mo_{36}Se_{72}$ em relação ao $Mo_{16}Se_{32}$ para ambos os politipos. Desta forma, o processo de adsorção do Au_4 em nanoflocos 1T'- $MoSe_2$ envolve a formação de ligações Au–Se, enquanto que a adsorção do Au_4 em nanoflocos 2H- $MoSe_2$, além de introduzir ligações Au–Se nas bordas ainda evita a interação entre átomos de Se da borda, tornando as energias de adsorção e interação para sistemas contendo nanoflocos 2H sejam mais intensas que para aquelas contendo nanoflocos 1T'- $MoSe_2$.

5 NANOFLOCOS DE MoS₂ SUPORTADOS SOBRE GRAFENO

“The underlying physical idea is that the particles are energy quanta without individuality; that Democritos of Abdera, not Max Planck, was the first quantum physicist.”

Erwin Schrödinger – Statistical Thermodynamics

5.1 Escopo e Conceitualização do Trabalho

O presente capítulo se destina ao cálculo de nanoflocos de MoS₂ adsorvidos sobre o Gr para que se estabeleça de maneira detalhada quais são os mecanismos de suporte e estabilização dos sistemas MoS₂/Gr como funções do tamanho e politipo do MoS₂ adsorvido. Este conhecimento é fundamental para que se possa avançar no conhecimento deste tipo de sistema composto, utilizado para diversas aplicações, em especial de catálise. Apresenta-se no presente capítulo um estudo que combinou cálculos de dinâmica molecular e DFT-PBE+TS de sistemas compostos de (MoS₂)_n/Gr, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$ utilizando-se uma supercélula retangular $(12 \times 6\sqrt{3})R60^\circ$ de Gr, a qual contém 288 átomos de C, que possui o mesmo número de uma supercélula hexagonal (12×12) de Gr, para que se pudesse investigar os efeitos da interação MoS₂/Gr, uma vez que a supercélula de Gr utilizada permite explorar o limite de baixo recobrimento de Gr. Os cálculos através de campo de força foram utilizados como forma de (i) pré-otimizar os sistemas adsorvidos e para (ii) servir para a construção de um conjunto de estruturas das quais as mais representativas foram selecionadas para os cálculos posteriores de DFT-PBE+TS.

A natureza da adsorção entre os nanoflocos de $n > 4$ é uma fisorção, mediada principalmente por interações S...C. O mecanismo de adsorção derivado da natureza da interação entre estes nanoflocos faz com que não haja a transição de preferência energética $1D \rightarrow 1T'$ observada para o Mo₆S₁₂ isolado, já que o mecanismo de estabilização energética do MoS₂/Gr pode ser sumariado como a competição energética entre (i) a configuração de borda do nanofloco e (ii) distorção análoga à de Peierls competindo com os (iii) efeitos de distorção da rede do Gr causados pelo processo de adsorção. Uma vez que (i) e (ii) são diminutos em um nanofloco de pequeno centro no Mo₆S₁₂, a transição não ocorre por este nanofloco não ser capaz de superar o ganho energético de (iii). Na mesma medida, os efeitos da interação entre os nanoflocos com $n > 6$ na VBM e CBM dos sistemas estudados é essencialmente de distorção e não de acoplamento de estados. Por outro lado, quando as interações MoS₂/Gr são mediadas pela interação Mo/Gr, i.e., $n = 1, 4$, existe contribuição de estados dos nanoflocos para a CBM e VBM, com estados de gap induzidos para o caso do $n = 1$, que se devem às interações entre os orbitais Mo- d_{z^2} , $-d_{x^2-y^2}$ e C- sp^2 fora do plano da monocamada de Gr.

Figura 27 – Teste de convergência de pontos k realizados em uma célula limpa de Gr $(6 \times 3\sqrt{3})R60^\circ$, variando-se o número de pontos k até a malha $7 \times 7 \times 1$. A energia total obtida neste limite de densidade de malha foi considerado como 0.0 eV para a definição das energia totais relativas ilustradas na figura. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.

5.2 Cálculos de Energias Totais

Os cálculos de energias totais para todos os sistemas no presente capítulo foram realizados através da DFT-PBE+TS, uma vez que a correção de TS é necessária para a descrição correta das interações verticais MoS_2/Gr de vdW de longo alcance, as quais são dominantes para os sistemas aqui investigados. Os parâmetros de cálculo utilizados nos cálculos de pré-otimização e otimizações finais são mostrados no Apêndice B. A Figura 27 mostra os testes de convergência de pontos k para a supercélula limpa $(6 \times 3\sqrt{3})R60^\circ$ de Gr. Devido aos resultados obtidos, empregou-se para os cálculos finais de DFT-PBE+TS a malha de pontos k $2 \times 2 \times 1$.

Para que se pudesse validar o método de pré-otimização utilizado e observar qual a mudança de energias totais relativas, ΔE_{tot} , sumariza-se na Tabela 2 os resultados para o conjunto total de estruturas $\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}/\text{Gr}$ obtidos para a malha de pontos k utilizando-se o ponto Γ e a malha $2 \times 2 \times 1$. Observou-se que as ΔE_{tot} entre as estruturas pré-otimizadas e otimizadas com a rede de pontos k mais densas não variam apreciavelmente com o adensamento da rede de pontos k . Estes resultados indicam que o protocolo de pré-otimização é adequado para o presente estudo.

As geometrias de equilíbrio foram encontradas uma vez que todas as forças atômicas

eram menores que $0,025 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$. Empregou-se uma malha de pontos $\mathbf{k}$ de $6 \times 6 \times 1$ para os cálculos de PDOS, sendo esta densidade crucial para a descrição correta dos estados π - e π^* - da monocamada de grafeno, os quais determinam o cone de Dirac na sua CBM e VBM.

5.3 Otimizações de Estruturas Atômicas

Para a obtenção do conhecimento detalhado em nível atômico dos mecanismos que guiam a evolução de propriedades físico-químicas dos sistemas $(\text{MoS}_2)_n/\text{Gr}$, empregou-se os seguintes passos:

1. Considerou-se uma supercélula retangular $(12 \times 6\sqrt{3})R60^\circ$ de Gr, a qual contém 288 átomos de C, que possui o mesmo número de uma supercélula hexagonal (12×12) de Gr, Figura 28. Considerou-se um conjunto de nanoflocos de MoS_2 de tamanho $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$. Para o $\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}$ o número de átomos é 48, o que faz com que os cálculos envolvendo este tamanho de nanofloco cheguem a 336 átomos. Como foram realizados cálculos periódicos, Figura, as menores (maiores) distâncias S–S para os Mo_4S_8 ($\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}$) entre as imagens são de aproximadamente, para que se possa trabalhar no limite de baixo recobrimento do Gr, permitindo que se possa avaliar os efeitos de interação $\text{MoS}_2 \cdots \text{Gr}$.
2. Foram consideradas várias configurações distintas de nanoflocos de MoS_2 , o que fez com que diferentes configurações de bordas dos nanoflocos fossem estudadas, incluindo bordas terminadas em S, zz etc., assim como diferentes politipos, como nanoflocos $1\text{T}'\text{-MoS}_2$ e 2H-MoS_2 , estruturas 1D e 2D obtidas em trabalhos anteriores realizados pelo grupo. Além do mais, considerou-se para cada configuração diferentes orientações e deslocamentos dos nanoflocos em relação à monocamada de Gr.
3. Desta forma, uma vez que se utiliza células unitárias que variam de 291 a 336 átomos, o custo computacional dos cálculos realizados através da DFT-PBE+TS. Desta forma, para que este problema fosse minimizado, foram realizados cálculos de otimização geométrica através do ReaxFF como implementado no código LAMMPS. Os parâmetros dos cálculos de ReaxFF foram desenvolvidos por Ylmaz *et al.*, [165] combinando os parâmetros existentes para o MoS_2 e C com treinamento para descrever corretamente as interações C–S. Maiores detalhes são dados no.
4. Um conjunto de estruturas representativas de $(\text{MoS}_2)_n/\text{Gr}$ foram otimizadas através da DFT-PBE+TS como implementada no FHI-aims. Os passos para estes cálculos de otimização foram uma re-otimização inicial utilizando somente o ponto Γ e uma otimização final utilizando a malha $2 \times 2 \times 1$. Comparou-se os resultados de energias totais, E_{tot} , e energias relativas totais, ΔE_{tot} , utilizando-se o ponto Γ e a malha

Figura 28 – a) Supercélula $(12 \times 6\sqrt{3})R60^\circ$ de Gr indicada dentro das linhas, b) magnificação da região do nanofloco losangular 4×4 $1\text{T}'\text{-Mo}_{16}\text{S}_{32}$ e c) vista lateral do nanofloco $\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}$ na monocamada Gr. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.

$2 \times 2 \times 1$, sendo estes resultados sumarizados na Tabela 2. Apesar de as energias totais serem dissimilares, as energias relativas não são fundamentalmente modificadas com o aumento da densidade da malha de pontos $\mathbf{k}$, o que demonstra a validade do procedimento de pré-otimização realizado neste trabalho. Ademais, pode-se obter da aplicação de cálculos utilizando somente o ponto Γ as tendências gerais de estabilidades relativas de sistemas verticalmente empilhados de nanoflocos de DMTs 2D em monocamadas de grafeno em supercélulas de tamanhos similares com os quais se trabalhou na presente seção.

5.4 Propriedades Estruturais

Seguindo a metodologia descrita anteriormente, obteve-se os conjuntos de estruturas otimizadas através da DFT-PBE+TS. As morfologias de nanoflocos MoS_2 consideradas no

Tabela 2 – Energias totais, E_{tot} , e energias totais relativas, ΔE_{tot} , junto com nomes atribuídos a $\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}$ nanoflocos adsorvidos nas monocamadas de Gr utilizando o ponto Γ e a malha de pontos $\mathbf{k}$ $2 \times 2 \times 1$.

$\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}/\text{Gr}$ Configurações	Ponto Γ		Malha $2 \times 2 \times 1$	
	E_{tot} (eV)	ΔE_{tot} (eV)	E_{tot} (eV)	ΔE_{tot} (eV)
2H (alongado)	-2 426 596,513 177 70	16,4802	-2 426 620,315 255 18	16,7075
2H (VS2; pseudo- 4×4)	-2 426 598,396 302 71	14,5971	-2 426 622,461 194 35	14,5616
2H (4×4)	-2 426 599,129 903 17	13,8635	-2 426 622,904 284 96	14,1185
2H (vacância; pseudo- 4×4)	-2 426 599,712 000 71	13,2814	-2 426 623,722 987 13	13,2998
2H (triângulo reconstruído)	-2 426 605,319 554 51	7,6739	-2 426 629,442 452 83	7,5803
1D	-2 426 607,056 350 59	5,9371	-2 426 631,146 634 25	5,8762
2H (fita)	-2 426 607,277 524 48	5,7159	-2 426 631,391 919 37	5,6309
1T' (trapézio desencaixado)	-2 426 611,323 122 37	1,6703	-2 426 635,223 183 42	1,7996
1T' (triângulo alongado)	-2 426 611,511 883 96	1,4815	-2 426 635,478 993 64	1,5438
1T' (alongado)	-2 426 611,617 605 39	1,3758	-2 426 635,546 197 56	1,4766
1T' (trapézio)	-2 426 611,778 804 65	1,2146	-2 426 635,661 382 68	1,3614
1T' (4×4)	-2 426 612,993 407 30	0,0000	-2 426 637,022 800 37	0,0000

presente capítulo são a 2H-, 1T'- MoS_2 e suas respectivas formas unidimensionais, chamadas de fita- e 1D- MoS_2 . Todas as configurações foram analisadas, apesar de somente as mais estáveis para cada tamanho de nanoflocos suportados serem mostradas no presente capítulo. Descrevem-se nos resultados adicionais os detalhes dos cálculos de *ReaxFF* realizados no trabalho.

5.4.1 Tendências de Estabilização das Configurações $(\text{MoS}_2)_n/\text{Gr}$

As configurações mais estáveis $(\text{MoS}_2)_n/\text{Gr}$, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$ estão sumarizadas na Figura 29. Para $n = 1$, todas as configurações iniciais consideradas convergiram para a configuração ponte após as otimizações, com o átomo de Mo adsorvido no sítio buraco (*hollow*) da monocamada de Gr. A interação Mo-*hollow* também está presente para a configuração mais estável do $\text{Mo}_4\text{S}_8/\text{Gr}$. Os resultados obtidos para os isômeros $\text{Mo}_6\text{S}_{12}/\text{Gr}$, observou-se que o nanofloco 1D adsorvido no Gr é mais estável que sua contraparte 1T'- Mo_6S_{12} , resultado contrastante em relação ao caso dos nanoflocos de MoS_2 deste tamanho em fase gasosa. [3] Este resultado, portanto, pode ser considerado como efeito da interação $\text{MoS}_2 \cdots \text{Gr}$.

Ademais, existem duas discrepâncias em termos de estabilização energética para o MoS_2/Gr em relação aos nanoflocos MoS_2 isolados: (1) a estabilização do 1T'- $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ trapezoidal em relação à geometria losangular deste politipo e (2) o nanofloco 1D- $\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}$ adsorvido é menos estável que sua contraparte fita- $\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}$, apesar da configuração de borda terminada em S, a qual favorece menor intensidade das interações S $\cdots$ S dos calcogênios de borda. Como um todo, os valores de energias relativas, ΔE_{tot} , entre os isômeros adsorvidos são maiores que aqueles para os isômeros em fase gasosa, indicando que o efeito de suporte é responsável por desestabilizar isômeros de mais alta energia.

As configurações de menor energia para o 1D- e fita- $\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}$ apresentam as regiões

	n	1	4	4	4	6
ΔE_{tot}		0,0 (0,0)	1,2 (1,3)	0,4 (-0,5)	0,0 (0,0)	8,0 (7,2)
Topo						
Lateral						
		Buraco	C-S-Mo-ponte	Mo-buraco	Mo-S-ponte	2H-alongado
	n	6	6	6	9	9
ΔE_{tot}		5,0 (4,8)	0,2 (-0,1)	0,0 (0,0)	10,2 (9,0)	6,2 (5,9)
Topo						
Lateral						
		2H-fitua	1T'-triângulo	1D	2H-fita	2H-(3X3 losango)
	n	9	9	12	12	12
ΔE_{tot}		1,3 (1,6)	0,0 (0,0)	8,4 (8,8)	7,2 (6,4)	2,8 (2,6)
Topo						
Lateral						
		1D	1T'-(3X3 losango)	2H-fita	2H-complexo de vacância	1D
	n	12	16	16	16	16
ΔE_{tot}		0,0 (0,0)	7,6 (7,8)	5,8 (4,0)	5,6 (5,0)	0,0 (0,0)
Topo						
Lateral						
		1T'-trapézio	2H-(pseudo-triângulo)	1D	2H-fita	1T'-(4X4 losango)

Figura 29 – Comparação energética em eV entre os isômeros $(\text{MoS}_2)_n/\text{Gr}$, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$ organizados de acordo com a morfologia do nanofloco. As estruturas com energias relativas de 0,0 eV são as mais estáveis para cada tamanho de nanofloco suportado. As energias relativas totais entre parênteses são aquelas para os nanoflocos em fase gasosa em relação ao nanofloco de menor energia suportado. Todas as energias estão em eV. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.

distorcidas na monocamada de Gr de maior extensão por formarem materias aproximadamente contínuos em uma dimensão. Uma vez que para este tamanho as diferenças de

energia são muito próximas, observa-se que a geometria dos nanoflocos adsorvidos possui grande influência na determinação da estabilização relativa dos sistemas adsorvidos. Neste sentido também se pode compreender o resultado contrastante de (1), pelo efeito de maximização das interações $C\cdots S$, obtida pelo $1T'$ - $Mo_{12}S_{24}$ trapezoidal. Além do mais, a forma trapezoidal, assim como a losangular, é composta de uma junção de formas triangulares, o que estabiliza os nanoflocos adsorvidos. [69,166]

Os resultados de ΔE_{tot} para os nanoflocos MoS_2 adsorvidos no Gr sugerem a falta de formação de ligações covalentes entre nanoflocos e a monocamada de Gr. O único caso no qual existe estabilização em relação ao caso isolado acontece para o Mo_4S_8/Gr , o que indica que existem diferentes mecanismos de adsorção dependendo do tamanho do nanofloco adsorvido. Adicionalmente, observa-se que o aumento do tamanho do nanofloco adsorvido conduz a valores de ΔE_{tot} maiores para os sistemas $1D-MoS_2/Gr$, enquanto contrário é observado para o $2H-MoS_2/Gr$, indicando que a dimensionalidade do nanofloco adsorvido se torna cada vez mais expressiva para a estabilização do MoS_2/Gr , enquanto as diferenças de energia entre nanoflocos dos politipos $2H$ - e $1T'$ - MoS_2 se tornam menos sensíveis em relação às configurações de borda de cada politipo com o crescimento do tamanho dos nanoflocos MoS_2 .

5.4.2 Distorções Estruturais Para a Adsorção MoS_2/Gr

A Tabela 3 sumariza a evolução de propriedades estruturais que se devem à interação $MoS_2\cdots Gr$, que foram calculadas para que pudesse obter informações mais detalhadas sobre como o processo de interação impacta as estruturas finais dos nanoflocos adsorvidos em relação às suas contrapartes relaxadas em fase gasosa. Estas informações são codificadas através das diferenças de distâncias de ligação médias dos nanoflocos suportados em Gr e estes nanoflocos isolados, Δd_{av} . [153,154] No geral, não são obtidos valores apreciáveis para Δd_{av} , significando que o processo de suporte $MoS_2\cdots Gr$ não é capaz de induzir grandes distorções nos nanoflocos além daquelas impostas por sua própria estrutura. Portanto, os nanoflocos $1T'$ - MoS_2 estão submetidos mais intensamente às distorções análogas de Peierls para os átomos de Mo de centro, [3,65] enquanto as distorções mais importantes para os nanoflocos $2H-MoS_2$ são as de borda, guiadas para a minimização das interações $S\cdots S$ de borda.

As distorções dos nanoflocos $2H-MoS_2$ dependem fundamentalmente da geometria do nanofloco, com distorções de centro menos intensas. Por este motivo os nanoflocos adsorvidos de $n \geq 4$, não possuem grandes efeitos de distorção fora do plano em comparação com os nanoflocos isolados. Contrariamente, para os casos $n = 1, 4$, valores maiores de Δd_{av} são observados, o que pode ser explicado pelo fato de que as interações $MoS_2\cdots Gr$ para estes tamanhos de nanoflocos são mediadas principalmente por interações $Mo\cdots C$, diferentemente das interações $S\cdots C$, dominantes entre os tamanhos de nanoflocos maiores.

Tabela 3 – Propriedades estruturais dos isômeros mais estáveis MoS_2/Gr considerando as quatro morfologias investigadas com suas respectivas energias totais relativas. Diferenças de distâncias de ligações médias, $\overline{d}_{av}$, em %, organizadas por espécies e distâncias mínimas S–C e Mo–C, $d_{\text{S-C}}$ e $d_{\text{Mo-C}}$, respectivamente, em Å.

n	Configuração	ΔE_{tot}	$\overline{\Delta d}_{av}^{\text{Mo}}$	$\overline{\Delta d}_{av}^{\text{S}}$	$d_{\text{Mo-C}}$	$d_{\text{S-C}}$
1	Ponte	0,00	−7,68	−2,15	2,38	3,38
4	C–S–Mo–ponte	1,25	3,28	0,46	2,68	3,21
4	Mo–buraco	0,40	0,81	0,20	3,11	3,27
4	Mo–S–ponte	0,00	1,64	−9,39	2,68	3,21
6	2H–alongado	7,86	0,01	0,13	5,04	3,30
6	2H–fita	5,01	−2,78	0,12	5,00	3,40
6	1T'–(triângulo)	0,17	0,07	0,13	4,78	3,40
6	1D	0,00	0,25	−6,67	4,00	3,47
9	2H–fita	10,26	0,18	0,81	5,06	3,32
9	2H–(3×3 losango)	6,18	0,05	0,20	4,42	3,22
9	1D	1,35	−0,05	−0,01	4,62	3,26
9	1T'–(3×3 losango)	0,00	0,81	−0,13	4,54	3,37
12	2H–fita	8,42	0,60	0,20	2,49	2,99
12	2H–(complexo de vacância)	7,26	0,16	0,05	3,98	3,26
12	1D	2,85	0,82	−0,12	4,55	3,26
12	1T'–trapézio	0,00	−0,10	0,24	4,46	3,25
16	2H–(pseudo-triângulo)	7,58	0,16	−1,89	5,04	3,30
16	1D	5,87	−0,11	0,05	4,43	3,31
16	2H–fita	5,63	−0,27	0,45	5,07	3,32
16	1T'–(4×4 rhombus)	0,00	−0,12	−0,09	4,58	3,26

Esta diferença de interações também justifica os valores de distância $\text{MoS}_2 \cdots \text{Gr}$ para $n > 6$, maiores que aqueles observados para os nanoflocos de menor tamanho suportados em Gr.

Os valores calculados de $\text{MoS}_2 \cdots \text{Gr}$ calculados para $n > 6$ estão em linha com resultados experimentais, reportados na faixa de 3,3–3,4 Å. [167, 168] Por outro lado, a distância para o monômero MoS_2 suportado sobre Gr é maior que distância calculada para o caso Mo/Gr , de 1,59 Å. [169] Esta diferença é justificada pelas interações $\text{C} \cdots \text{S}$. As distâncias $\text{MoS}_2 \cdots \text{Gr}$ para os isômeros $\text{Mo}_4\text{S}_8/\text{Gr}$ são menores que distâncias típicas de vdW pelas interações entre nanoflocos e Gr serem mediadas por $\text{Mo} \cdots \text{Gr}$. Desta maneira, as espécies que mediam as interações $\text{MoS}_2 \cdots \text{Gr}$ determinam de maneira fundamental as distâncias $\text{MoS}_2 \cdots \text{Gr}$.

5.5 Propriedades Energéticas

5.5.1 Energética da Adsorção MoS_2/Gr

A presente seção se dedica à obtenção de conhecimento mais detalhado das propriedades energéticas do suporte $\text{MoS}_2 \cdots \text{Gr}$. Neste sentido, foram calculadas as energias de adsorção, E_{ad} , e energias de interação, E_{int} , de todas as configurações de menor ener-

Tabela 4 – Propriedades energéticas e eletrônicas dos isômeros mais estáveis MoS₂/Gr considerando as quatro morfologias de nanoflocos investigadas com seus nomes de configurações. Energias de distorção $\Delta E_{tot}^{\text{MoS}_2}$ e $\Delta E_{tot}^{\text{Gr}}$, energias de interação e adsorção, E_{int} e E_{ad} , respectivamente, estão em eV, assim como os valores de função-trabalho, Φ , e suas variações, $\Delta\Phi$. Os valores das cargas de Hirshfeld por espécie, $\Delta_H Q$, estão em e .

n	Configuração	ΔE_{tot}	$\Delta E_{tot}^{\text{MoS}_2}$	$\Delta E_{tot}^{\text{Gr}}$	E_{dis}	E_{int}	E_{ad}	Φ	$\Delta\Phi$	$\Delta_H Q^{\text{Mo}}$	$\Delta_H Q^{\text{S}}$
1	Ponte	0,00	0,27	0,07	0,34	-2,77	-2,43	4,55	0,31	0,30	-0,18
4	C-S-Mo-ponte	1,25	0,55	0,05	0,60	-2,35	-1,75	4,78	0,54	0,30	-0,18
4	Mo-buraco	0,40	0,45	0,05	0,50	-3,02	-2,52	4,86	0,62	0,28	-0,17
4	Mo-S-ponte	0,00	0,29	0,07	0,36	-3,30	-2,94	4,77	0,53	0,25	-0,13
6	2H-(alongado)	7,86	0,02	0,03	0,05	-1,44	-1,39	4,39	0,15	0,29	-0,18
6	2H-fita	5,01	0,04	0,04	0,08	-2,07	-1,99	4,75	0,51	0,26	-0,13
6	1T'-(triângulo)	0,17	0,08	0,04	0,12	-2,00	-1,88	4,66	0,42	0,25	-0,17
6	1D	0,00	0,08	0,02	0,10	-2,10	-2,00	4,75	0,51	0,26	-0,15
9	2H-fita	10,26	0,92	0,04	0,95	-2,26	-1,31	4,84	0,60	0,25	-0,14
9	2H-(3×3 losango)	6,18	0,06	0,03	0,09	-2,36	-2,27	4,61	0,37	0,23	-0,13
9	1D	1,35	0,13	0,07	0,20	-3,03	-2,83	4,93	0,69	0,24	-0,16
9	1T'-(3×3 losango)	0,00	0,02	0,07	0,09	-2,64	-2,55	4,68	0,44	0,27	-0,16
12	2H-fita	8,42	0,96	0,16	1,12	-5,33	-4,21	4,75	0,51	0,24	-0,13
12	2H-(complexo de vacância)	7,26	0,38	0,08	0,47	-3,45	-2,98	4,84	0,60	0,26	-0,16
12	1D	2,85	0,09	0,07	0,17	-3,96	-3,79	5,06	0,82	0,27	-0,16
12	1T'-trapézio	0,00	0,09	0,12	0,21	-3,92	-3,71	4,86	0,62	0,27	-0,15
16	2H-(pseudo-triângulo)	7,58	0,09	0,13	0,22	-4,89	-4,67	5,11	0,87	0,24	-0,14
16	1D	5,87	2,64	0,09	2,73	-4,61	-1,88	4,98	0,74	0,26	-0,15
16	2H-fita	5,63	0,83	0,08	0,91	-4,76	-3,85	5,14	0,90	0,25	-0,14
16	1T'-(4×4 losango)	0,00	0,18	0,12	0,30	-4,77	-4,47	4,99	0,75	0,26	-0,15

gia considerando as morfologias de nanoflocos estudadas. Os valores de E_{ad} medem a magnitude da estabilização energética devido ao suporte MoS₂...Gr, em relação às suas contrapartes isoladas relaxadas, tendo a seguinte forma:

$$E_{ad} = E_{tot}^{\text{MoS}_2/\text{Gr}} - (E_{tot}^{\text{MoS}_2 \text{ relaxado}} + E_{tot}^{\text{Gr relaxado}}), \quad (5.1)$$

na qual $E_{tot}^{\text{MoS}_2/\text{Gr}}$ é a energia total dos sistemas adsorvidos, $E_{tot}^{\text{MoS}_2 \text{ relaxado}}$ e $E_{tot}^{\text{Gr relaxado}}$ são as energias totais dos nanoflocos e do Gr relaxados, respectivamente. Por outro lado, os valores de E_{int} medem as energias de estabilização da interação MoS₂...Gr sem levar em conta as distorções estruturais que acompanham a interação entre os nanoflocos MoS₂ e o Gr. Desta forma, as energias dos nanoflocos e do Gr isolados para o cálculo de E_{int} são as das estruturas congeladas, representadas por $E_{tot}^{\text{MoS}_2 \text{ congelado}}$ e $E_{tot}^{\text{Gr congelado}}$, respectivamente. Assim, a relação entre E_{ad} e E_{int} é escrita como:

$$E_{ad} = E_{int} + \Delta E_{tot}^{\text{MoS}_2} + \Delta E_{tot}^{\text{Gr}}, \quad (5.2)$$

na qual os termos $\Delta E_{tot}^{\text{MoS}_2}$ e $\Delta E_{tot}^{\text{Gr}}$ são as energias de distorção dos nanoflocos e do Gr, respectivamente. Ademais, calculou-se as funções-trabalho dos sistemas adsorvidos, definida como a energia necessária para retirar um elétron do sistema para o vácuo, na seguinte forma:

$$\Phi = V_{es} - E_F, \quad (5.3)$$

na qual V_{es} e E_F são o potencial eletrostático da região intermediária do vácuo e a energia de Fermi, respectivamente. Junto com Φ , obteve-se os valores de variação da função-trabalho, $\Delta\Phi$. Os valores de E_{ad} , E_{dis} , Φ e $\Delta\Phi$ são reportados na Tabela 4.

Para todos os tamanhos de nanoflocos suportados obteve-se valores de distorção do Gr, ΔE_{tot}^{Gr} , diminutos, os quais são justificados pelo grande tamanho da supercélula de Gr em relação aos nanoflocos suportados. Os valores de $\Delta E_{tot}^{MoS_2}$ para todos os nanoflocos $1T'-(MoS_2)_n$, $n = 6, 9, 12, 16$ possui uma relação próxima do linear de acordo com o tamanho do nanofloco, um resultado que pode ser compreendido através do mesmo mecanismo análogo ao de Peierls ao qual estes nanoflocos estão submetidos. Como um todo, os valores de $\Delta E_{tot}^{MoS_2}$ para nanoflocos $2H-(MoS_2)_n$, $n = 6, 9, 12, 16$ são da mesma ordem que aqueles obtidos para suas contrapartes $1T'-MoS_2$, com exceção do $2H-Mo_{12}S_{24}/Gr$ pela presença de um complexo de vacância, do qual resulta reconstruções de borda mais intensas que aquelas presentes em nanoflocos que não possuem defeitos de vacância.

Os valores de E_{ad} e E_{int} e módulo para os nanoflocos $2H-MoS_2$ e $fit-MoS_2$ são maiores que aqueles observados para seus respectivos $1T'-MoS_2$ e $1D-MoS_2$, refletindo o papel duplo exercido pela interação $MoS_2 \cdots Gr$ em relação a nanoflocos com bordas zz e poltrona, que são (i) a promoção de interações $S \cdots C$ e (ii) minimização das interações $S \cdots S$ de borda. A exceção da relação entre as E_{int} e E_{ad} ocorre para o $1D-Mo_{16}S_{32}$ devido à sua interação entre nanoflocos na direção do alongamento do nanofloco.

Experimentalmente, a função-trabalho para o Gr limpo varia no intervalo 4,2 eV – 4,8 eV, [170, 171] e pode ser ajustada através de funcionalização do Gr. [35, 172] O valor calculado no presente trabalho da função-trabalho para o Gr limpo é 4,24 eV, condizente com valores obtidos em trabalhos anteriores que utilizam o FHI-aims [173] e o VASP. [174] As funções-trabalho de todos os sistemas adsorvidos possuem valores maiores que aqueles do Gr limpo, que em parte é explicada pela natureza dos adsorbatos, os quais são derivados de monocamadas $2H-MoS_2$ e $1T'-MoS_2$ ($\Phi = 6,05$ eV e 5,84 eV, respectivamente), fazendo com que os valores de Φ para os sistemas adsorvidos tenham valor intermediários entre os das monocamadas de MoS_2 e o Gr puro.

Os valores de Φ depende sensivelmente do tamanho do nanofloco adsorvido, podendo ser separado em três regiões, que, nominalmente são (i) $n = 1$ e 4; (ii) $n = 4$ e 6; (iii) $n = 12, 16$. Esta três regiões separam duas transições de comportamento de $\Delta\Phi$. A transição (i)→(ii) se deve à substituição de bordas expostas de Mo pelas quais os sistemas de MoS_2 interagem com as monocamadas Gr. Entretanto, na transição (ii)→(iii) existe a dominância do mesmo conjunto de configurações de borda pelas quais os nanoflocos MoS_2 interagem com o Gr. Ademais, na região (iii) os sistemas MoS_2/Gr tendem ao caso de recobrimento de MoS_2 total.

Nas regiões (ii) e (iii) os valores de Φ são muito próximos para os nanoflocos $1T'-MoS_2$ e $2H-MoS_2$ e suas morfologias sem centro, $1D-MoS_2$ e $fit-MoS_2$, respectivamente.

Figura 30 – Diferenças de densidades projetadas de estados, Δ PDOS, para todos os isômeros de menor energia $(\text{MoS}_2)_n/\text{Gr}$, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$ em conjunto com a PDOS do Gr puro calculada com a supercélula $(12 \times 6\sqrt{3})R60^\circ$ Gr retangular. Os valores de 0,0 eV estão ajustados nas VBMs dos sistemas para todos os casos. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.

Este comportamento indica que a determinação dos valores de Φ dependem fundamentalmente das configurações de borda que compõem os nanoflocos adsorvidos. A razão deste resultado é que a introdução de bordas no MoS_2 efetivamente modula o potencial eletrostático do MoS_2/Gr através do rearranjo de cargas [175] de borda do MoS_2 que acompanha o suporte do MoS_2 sobre o Gr. Este rearranjo de cargas pode ser visto pelo caráter levemente aniônico visto pelas cargas de Hirshfeld [162] das espécies componentes do MoS_2 . Portanto, as configurações de borda do MoS_2 modulam não somente a energética do suporte MoS_2/Gr , mas também a função-trabalho dos sistemas adsorvidos.

5.6 Propriedades Eletrônicas

5.6.1 Efeitos da Adsorção de Nanoflocos MoS_2 sobre o Grafeno nas Propriedades Eletrônicas

Calculou-se as diferenças de densidades projetadas de estados, Δ PDOS, para os sistemas de mais baixa energia para todos os tamanhos de nanoflocos de MoS_2 adsorvidos no Gr. Esta propriedade é definida como:

$$\Delta\text{PDOS} = \text{PDOS}_{\text{tot}}^{\text{MoS}_2/\text{Gr}} - \text{PDOS}_{\text{tot}}^{\text{MoS}_2} - \text{PDOS}_{\text{tot}}^{\text{Gr}}, \quad (5.4)$$

na qual $\text{PDOS}_{\text{tot}}^{\text{MoS}_2}$ e $\text{PDOS}_{\text{tot}}^{\text{Gr}}$ são as PDOS totais para os nanoflocos e o Gr congelados em

Figura 31 – Densidades totais de estados para todos os isômeros $(\text{MoS}_2)_n/\text{Gr}$, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$ de menor energia. O 0,0 eV está ajustado nas VBMs de todos os sistemas. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.

relação aos sistemas adsorvidos, fazendo assim com que a ΔPDOS renda a informação de quais as mudanças na PDOS devido à adsorção $\text{MoS}_2 \cdots \text{Gr}$. Uma vez que foram realizados calculos polarizados em spin, combinou-se os valores de PDOS dos spin *up* e *down* na forma de:

$$\Delta\text{PDOS}_{\text{tot}} = \Delta\text{PDOS}^{\text{up}} + \Delta\text{PDOS}^{\text{down}}, \quad (5.5)$$

nas quais os sobrescritos *up* e *down* se referem aos componentes de spins utilizados para o cálculo da PDOS total. Os resultados de ΔPDOS para todos os sistemas com $\Delta E_{\text{tot}} = 0,0 \text{ eV}$ são mostrados na Figura 30.

O grafeno é uma semimetal com sobreposição de banda nulo (*zero band overlap*) devido aos seis cones de Dirac nos pontos K e K' da sua ZB, [172,176] um comportamento que surge dos orbitais deslocalizados π e π^* . Este comportamento é observado na PDOS do Gr isolado. O suporte $\text{MoS}_2 \cdots \text{Gr}$ não produz grandes efeitos nas regiões próximas às CBMs e VBMs dos sistemas adsorvidos. Entretanto, o tamanho dos nanoflocos faz com que efeitos do suporte sejam cada vez mais expressivos em regiões bem definidas, que são aquelas com $E \leq -1,0 \text{ eV}$ e $E \geq 1,0 \text{ eV}$. Estes resultados se devem ao baixo nível de acoplamento entre os estados eletrônicos dos nanoflocos MoS_2 e o Gr próximos às CBMs e VBMs. Entretanto, uma vez que os nanoflocos de MoS_2 adsorvidos promovem distorções da rede do Gr, existem pequenas variações de ΔPDOS próximas às CBMs e VBMs.

Ademais, as mudanças nas propriedades eletrônicas devido ao processo de suporte de nanoflocos MoS_2 não causam a total destruição do comportamento de cone de Dirac nos sistemas adsorvidos, Figura 31. Este padrão de comportamento reafirma a falta

Figura 32 – a) Isosuperfícies de 0,02 elétrons/ $\text{\AA}^3$ de isovalor associadas com as VBMs e CBMs para todos os isômeros mais estáveis MoS_2/Gr e para as bicamadas $2\text{H-MoS}_2/\text{Gr}$ e $1\text{T}'\text{-MoS}_2/\text{Gr}$; b) densidades totais eletrônicas, q , com isovalores de 0,025 eV; c) diferenças totais de densidades eletrônicas variando entre $\pm 0,025$ eV em relação aos seus componentes em fase gasosa. As regiões em azul e vermelho são as regiões de acúmulo e depleção de carga, respectivamente. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.

de acoplamento de estados dos nanoflocos e da monocamada de Gr na VBM e CBM. Entretanto, cabe observar que os desdobramentos próximos à VBM e CBM indicam que o processo de suporte $\text{MoS}_2 \cdots \text{Gr}$ é capaz de modular as propriedades eletrônicas dos sistemas adsorvidos na região do cone de Dirac.

As análises de ΔPDOS são confirmadas pelas observações realizadas na Figura 32,

Figura 33 – Alinhamento de bandas (para os casos de monocamadas periódicas) entre 2H-MoS₂, 1T'-MoS₂ e Gr. Comparação energética com os níveis HOMO e LUMO dos nanoflocos (MoS₂)_n, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$ isolados em fase gasosa. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.

nas quais se delineia a baixa contribuição para a CBM e VBM por parte dos nanoflocos MoS₂, também acompanhadas de cargas localizadas nos entornos dos átomos e não na região interfacial MoS₂...Gr. Nos resultados de Δq observa-se a formação de camadas de dipolos, [98] que indicam baixa transferência eletrônica entre o MoS₂ e o Gr. Ademais, Δq é mais intenso nas bordas dos MoS₂ adsorvidos, o que corrobora a análise de resultados de $\Delta\Phi$ para o MoS₂/Gr. Portanto, as configurações de borda do MoS₂ são os fatores que modulam de maneira fundamental as propriedades eletrônicas do MoS₂/Gr.

5.7 Mecanismos de Estabilização e Suporte de Nanoflocos de MoS₂ Adsorvidos no Gr

A Figura 33 sumariza as energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO para os nanoflocos e VBM e CBM para os casos periódicos), com todos os níveis energéticos alinhados em relação ao vácuo. A passivação causada pelo crescimento do nanofloco adsorvido promove o afastamento dos níveis energéticos dos nanoflocos adsorvidos em relação ao Gr, o que faz com que a fraca hibridização que ocorre entre os nanoflocos de $n = 1, 4$ seja ausente em outros tamanhos de MoS₂/Gr. Consequentemente, os resultados contrastantes do caso suportado explorado neste capítulo apresentam somente discrepâncias pontuais em relação aos nanoflocos MoS₂ isolados. Ademais, a fraca hibridização de entre nanoflocos com bordas Mo desprotegidas se deve a interação entre orbitais C- sp^2 and Mo- d_{z^2} , $-d_{x^2-y^2}$.

Portanto, a ausência de acoplamento de níveis eletrônicos intenso entre adsorbato e substrato faz com que o mecanismo de estabilização do MoS₂ sobre o Gr seja composto de (i) a configuração de borda do nanofloco e (ii) distorção análoga à de Peierls competindo com os (iii) efeitos de distorção da rede do Gr causados pelo processo de adsorção. Entende-se o principal resultado contrastante entre os resultados de nanoflocos suportados e isolados, a ausência de transição 1D→1T' para o Mo₆S₁₂ como a competição entre os fatores (i) e (ii) de um lado e de (iii) por outro lado. O estudo desenvolvido também demonstra a

importância da repulsão S–C nas estruturas otimizadas e na determinação da natureza da interação MoS₂...Gr. Por último, cabe notar que a preservação do Cone de Dirac em todos os sistemas adsorvidos nos seus respectivos níveis de Fermi indica que não existe forte hibridização entre as contrapartes formadoras dos sistemas em nenhum caso.

6 CONCLUSÃO E DISCUSSÃO

*“O World, thou choosest not the better part!
 It is not wisdom to be only wise,
 And on the inward vision close the eyes,
 But it is wisdom to believe the heart.
 Columbus found a world, and had no chart,
 Save one that faith deciphered in the skies;
 To trust the soul’s invincible surmise
 Was all his science and his only art.
 Our knowledge is a torch of smoky pine
 That lights the pathway but one step ahead
 Across a void of mystery and dread.
 Bid, then, the tender light of faith to shine
 By which alone the mortal heart is led
 Unto the thinking of the thought divine.”*

George Santayana

Determinar a relação entre politipo, tamanho e geometrias de nanoflocos de DMTs 2D em nível atomístico é passo fundamental para a proposição de novos materiais funcionais baseados nesta classe de compostos. A descrição de mecanismos de estabilização e interação de DMTs baseados em Mo é o objetivo da presente tese, e estes efeitos puderam ser compreendidos através da investigação de uma grande variedade de estruturas geradas através do método combinado TG-ESD e posterior incremento do conhecimento ganho nesta etapa do projeto na investigação da interação de nanoflocos de MoSe₂ com clusters de Au₄ e de nanoflocos de MoS₂ sobre o grafeno. A combinação dos resultados para nanoflocos de DMTs isolados e suas contrapartes interagentes com clusters permitiu a determinação de como as bordas dos materiais implicam em tendências de estabilidade energética e propriedades que podem servir como base de proposição de materiais funcionais. Além dos cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT-PBE e DFT-PBE+TS), também foram utilizados cálculos de mecânica clássica baseados no termo de potencial ReaxFF para nanoflocos de MoS₂ sobre monocamadas periódicas de grafeno.

Inicialmente, estudou-se nanoflocos de (MoQ₂)_n, Q = S, Se, Te com n = 1 – 16 isolados, estabelecendo-se a borda terminada em Q como modelo de estabilidade das configurações atômicas de menor energia, tendo os sistemas transicionado em suas preferências energéticas da morfologia 1D para nanoflocos 2D do politipo 1T' em tamanhos diferentes de acordo com a natureza do calcogênio formador da estrutura. Os mecanismos

de estabilização dos nanoflocos $1T'$ - MoQ_2 são modulação de carga de borda e distorção octaédrica de átomos de centro. Por outro lado, as diferenças de energia entre as estruturas $1T'$ e $2H$ diminuem com a adsorção de clusters de Au_4 , a qual, no entanto, não é capaz de superar a barreira de estabilização imposta pelo pareamento de átomos de Se das bordas dos nanoflocos $2H$. Com o conhecimento ganho nos trabalhos anteriormente descritos, procedeu-se para o estudo detalhado dos mecanismos de suporte e estabilização de nanoflocos de $(MoS_2)_n$, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$ sobre uma supercélula retangular de $(12 \times 6\sqrt{3})R60^\circ$ de grafeno (Gr) para que se pudesse estudar o limite de baixa cobertura de MoS_2 , estabelecendo-se que quando a adsorção $MoS_2 \cdots Gr$ é mediada por interações $S \cdots C$ se obtém uma fisorção com mecanismo composto pela competição dos mecanismos de estabilização de distorção de Peierls e configuração de borda dos nanofloco contra os efeitos de ganho energético da distorção da rede do Gr, causado pelo processo de suporte. Desta forma, as principais conclusões são elencadas abaixo:

- O efeito das configurações de borda para os nanoflocos $(MoQ_2)_n$, $Q = S, Se, Te$ com $n = 1 - 16$ são fundamentais para a determinação das estruturas mais estáveis, uma vez que bordas terminadas em Q não possuem calcogênios de borda pareados. Ademais, as valências incompletas de átomos de borda fazem com que haja acúmulo de cargas nestes átomos, sendo que os valores de cargas dependem das eletronegatividades dos calcogênios que formam os nanoflocos investigados. A formação de uma região de centro, com átomos Mo com ambiente químico de octaedro distorcido, provê (i) o distanciamento das cargas mais intensas de mesmo sinal que interagem com maior intensidade nas estruturas $1D$, energeticamente favorecidas em nanoflocos de menor tamanho, e (ii) quebra de degenerescência de níveis eletrônicos próximos ao HOMO uma vez que estes sistemas estão submetidos a um mecanismo de distorção análogo ao de Peierls, o que estabiliza nanoflocos $1T'$ - MoQ_2 em relação às suas contrapartes $1D$, fazendo com que se observasse a transição de preferência energética $1D \rightarrow 1T'$ para todas as espécies. O tamanho de nanofloco (n) no qual a transição $1D \rightarrow 1T'$ foi menor quanto maior a eletronegatividade do calcogênio formando a estrutura. Este resultado está associado ao mecanismo de estabilização (i) dos nanoflocos $1T'$ - MoQ_2 .
- As diferenças de energia entre os nanoflocos $2H$ - $MoSe_2$ e $1T'$ - $MoSe_2$ diminui quando estas moléculas sofrem adsorção de clusters de Au_4 . O mecanismo de adsorção $Au \cdots MoSe_2$ envolve o aparecimento de níveis eletrônicos em regiões não ocupadas nos casos dos sistemas isolados. Estes estados recebem contribuições dos orbitais $Mo-d_z^2$, além da re-hibridização dos orbitais sd^3 e sd^4 do Au. As estruturas mais estáveis para ambos os politipos são compostas por configurações atômicas lateralmente empilhadas (isto é, interações entre átomos de Au e Se de borda, com valência incompleta), indicando que a natureza da interação é essencialmente covalente e que a estabilização dos empilhamentos laterais em relação às suas contrapartes verticais

sugere o caráter passivante da interação Au–Se. As energias de interação entre os clusters de Au₄ com nanoflocos de politipo 2H é mais intensa que aquelas obtidas para sistemas compostos de nanoflocos 1T'-MoSe₂. Este resultado pode ser racionalizado através do duplo efeito da adsorção do Au₄ nas bordas de nanoflocos 2H, que são nominalmente (i) a criação de ligações Au–Se, energeticamente favoráveis e (ii) a eliminação de interações Se...Se de borda, energeticamente desfavoráveis. Por fim, observa-se que as diferenças de energia HOMO-LUMO dependem sensivelmente das configurações relaxadas dos nanoflocos, uma vez que essencialmente todos os átomos dos nanoflocos contribuem com os níveis HOMO e LUMO de todos os sistemas de mais baixa energia, para ambos os politipos. Não foram observados valores apreciáveis de transferência de carga entre clusters e nanoflocos. Os motivos para isso se devem à alta eletronegatividade do Au, de mesmo valor daquela do Se na escala de Pauling, e ao número par de átomos de Au nos clusters estudados, que permite o preenchimento completo dos orbitais híbridos, fazendo assim com que os momentos magnéticos finais que eventualmente foram observados em alguns sistemas de mais baixa energia, como o Au₄/Mo₁₆Se₃₂, sejam provenientes de contribuições exclusivas dos nanoflocos.

- Os principais efeitos na estrutura eletrônica dos sistemas (MoS₂)_n, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$ reflete por quais interações o suporte é mediado. Para $n \geq 6$, as interações dominantes entre nanoflocos e Gr é dominada (i) por interações S...C; por outro lado, para $n = 1, 4$ o suporte é mediado por (ii) interações Mo...Gr. O mecanismo de suporte emergente de (i) é uma fisisorção, o que faz com que a estabilização dos sistemas adsorvidos seja composta da competição energética entre distorção de Peierls e configurações de borda dos nanoflocos adsorvidos contra o ganho energético causado pela distorção da rede de Gr causada pelo processo de adsorção. Uma vez que um nanofloco com centro diminuto não é capaz de se sobrepôr aos efeitos de distorção do Gr, este passa a não ser mais o sistema mais estável e este é o motivo para que não se observasse a transição de preferência energética 1D→1T', contrastante com os resultados obtidos para os nanoflocos Mo₆S₁₂ isolados. A natureza da interação MoS₂/Gr implica que as mudanças de estrutura eletrônica próxima às VBMs e CBMs para nanoflocos de tamanho $n \geq 6$ seja apenas a da distorção da rede e não advindas do acoplamento de níveis eletrônicos entre nanoflocos e a monocamada de Gr. Por outro lado, para $n = 1$ observa-se a indução de estados de gap, uma vez que o suporte é realizado através da interação Mo/Gr, a qual também está presente no caso Mo₄S₈/Gr, do qual também resulta contribuição dos níveis do nanofloco para a VBM e VBM do sistema adsorvido. Este contraste se deve ao fato de que os átomos de C e S possuem eletronegatividades próximas e o custo energético para a re-hibridização destas espécies é elevado. Por outro lado, a interação entre os orbitais Mo- d_{z^2} , $-d_{x^2-y^2}$ e C- sp^2 fora do plano da monocamada de Gr é responsável pelos resultados para $n = 1, 4$.

6.1 Artigos do Aluno

Abaixo segue-se a lista de artigos nos quais o candidato ao doutorado participou como primeiro autor ou colaborador, divididos por períodos e seus respectivos status.

6.1.1 Artigo Publicado no Mestrado

- Csók, Z.; Szuroczki, P.; Kollár, L.; Ngo, H. M.; Ledoux-Rak, I.; **Caturello, N. A. M. S.**; Albuquerque, R. Q. J. Intramolecular Cooperative Effects in Multichromophoric Cavitands Exhibiting Nonlinear Optical Properties. *J. Phys. Chem. C* 119, 12608–12615 (2015).

6.1.2 Artigos Publicados no Doutorado

- Costa-Amaral, R.; Forhat, A.; **Caturello, N. A. M. S.**; Da Silva, J. L. F. Unveiling the Adsorption Properties of 3d, 4d, and 5d Metal Adatoms on the MoS₂ Monolayer: A DFT-D3 Investigation. *Surf. Sci.*, 121700 (2020).
- Da Silva, A. C. H.; **Caturello, N. A. M. S.**; Besse, R.; Lima, M. P.; Da Silva, J. L. F. Edge, Size, and Shape Effects on WS₂, WSe₂, and WTe₂ Nanoflake Stability: Design Principles from an Ab Initio Investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21(41), 23076–23084 (2019).
- **Caturello, N. A. M. S.**; Besse, R.; Da Silva, A. C. H.; Guedes-Sobrinho, D.; Lima, M. P.; Da Silva, J. L. F. Ab Initio Investigation of Atomistic Insights into the Nanoflake Formation of Transition-Metal Dichalcogenides: The Examples of MoS₂, MoSe₂, and MoTe₂. *J. Phys. Chem. C* 122, 27059–27069 (2018).
- Besse, R.; **Caturello, N. A. M. S.**; Bastos, C. M. O.; Guedes-Sobrinho, D.; Lima, M. P.; Sipahi, G. M.; Da Silva, J. L. F. Size Induced Phase Evolution of MoSe₂ Nanoflakes Revealed by Density Functional Theory. *J. Phys. Chem C* 122, 20483–20488 (2018).
- Nagymihály, Z.; **Caturello, N. A. M. S.**; Takátsy, A.; Aragay, G.; Kollár, L.; Albuquerque, R. Q.; Csók, Z. Palladium-Mediated Catalysis Leads to Intramolecular Narcissistic Self-Sorting on a Cavitand Platform. *J. Org. Chem.* 82, 390–396 (2017).
- **Caturello, N. A. M. S.**; Csók, Z.; Fernández, G.; Albuquerque, R. Q. Influence of Metal, Ligand and Solvent on Supramolecular Polymerizations with Transition-Metal Compounds: A Theoretical Study. *Chem. Eur. J.* 22, 17681–17689 (2016).

6.1.3 Artigo Submetido

- **Caturello, N. A. M S.**; Besse, R.; Silveira, J. R. V.; Lima, M. P.; Da Silva, J. L. F. First-Principles Insights into the Role of Edges in the Binding Mechanisms of Au₄ Clusters on MoSe₂ Nanoflakes.

6.1.4 Artigos em Preparação

- **Caturello, N. A. M S.**; Silveira, F. R. V.; Da Silva, J. F. L. Atomistic Insights into the Stabilization and Binding Mechanisms of MoS₂ Nanoflakes Supported on Graphene from an *ab initio* Investigation.
- Silveira, J. F. R. V.; **Caturello, N. A. M S.**; Da Silva, J. L. F. MoSSe/WSSe Multilayered Vertical van der Waals Heterostructures for Photovoltaic Applications.

APÊNDICE A – FORMALISMO MATEMÁTICO

A.1 Teoremas de Hohenberg–Kohn

O arcabouço teórico da DFT se baseia em dois teoremas, chamados de teoremas de Hohenberg–Kohn. [131] O primeiro teorema é enunciado como se segue:

Teorema 1: *Existe uma correspondência unívoca entre a densidade $\rho_0(r)$ do estado fundamental e o potencial externo gerado pelos núcleos, V_{ext} , para qualquer sistema.*

Pode-se provar o primeiro teorema através da suposição de que existem dois potenciais externos possíveis para um mesmo ρ_0 , o que equivale dizer que duas configurações nucleares distintas podem dar origem à mesma densidade de carga. A partir de cada configuração é possível que se construa dois hamiltonianos distintos com duas funções de onda associadas a eles que da mesma forma são distintas como soluções de duas equações de auto-valor que resultam na mesma densidade de carga para ambos os sistemas. Isto é:

$$\Psi \Rightarrow V_{ext} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \rho_0(\mathbf{r}) \Leftarrow \hat{H}' \Leftarrow V'_{ext} \Leftarrow \Psi' , \quad (\text{A.1})$$

Utilizando-se o princípio variacional, tem-se que $E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, enquanto que $E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$, implicando que

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext} - V'_{ext}] d\mathbf{r} , \\ E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext} - V'_{ext}] d\mathbf{r} , \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Pode-se somar as duas equações para se obter que:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 . \quad (\text{A.3})$$

da qual resulta um absurdo. Portanto, o primeiro teorema de Hohenberg–Kohn estabelece que a energia do estado fundamental é um funcional unívoco da densidade do estado fundamental, de onde se implica que há uma relação unívoca entre a densidade do estado fundamental e a configuração eletrônica associada a este estado, uma vez que a densidade eletrônica do estado fundamental possui relação unívoca com seu potencial externo associado. O segundo teorema de Hohenberg–Kohn é escrito como:

Teorema 2: *A energia do estado fundamental pode ser calculada, em princípio, de modo exato, através da utilização do método variacional envolvendo a densidade eletrônica.*

A energia do estado fundamental é possível através da obtenção da densidade eletrônica do estado fundamental. Considerando-se as funções de onda Ψ possíveis para obtenção da densidade eletrônica, tem-se que:

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})] + \int V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} . \quad (\text{A.4})$$

na qual o termo $F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})]$ é chamado de funcional universal de Hohenberg–Kohn, uma vez que ele é válido para todo sistema composto por N elétrons. Com a determinação da forma exata de $F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})]$ é possível que se aplique este método a qualquer sistema no estado fundamental. O segundo termo é o potencial externo definido pelas posições nucleares. Com a consideração do princípio variacional do Teorema 2, a partir de uma densidade tentativa $\rho(\mathbf{r})$, tem-se que:

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \geq F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})] + \int V_{ext}[\rho_0(\mathbf{r})] d\mathbf{r} , \quad (\text{A.5})$$

A relação de A.5 implica que $E_0[\rho(\mathbf{r})] \geq E_0[\rho_0(\mathbf{r})]$, demonstrando a aplicabilidade do princípio variacional no cálculo da densidade eletrônica do sistema no seu estado fundamental. A minimização do funcional de energia é passível de ser feita através do método de multiplicadores de Lagrange (v), com a restrição da manutenção do número total de elétrons, N :

$$\delta \left\{ E_0[\rho(\mathbf{r})] - \epsilon \left(\int V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 , \quad (\text{A.6})$$

na qual se substitui o funcional encontrado em A.4 para a obtenção de:

$$\frac{\delta E_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon , \quad (\text{A.7})$$

na qual se observa que ϵ tem a definição de variação da energia com a densidade de carga, o que justifica sua interpretação como o potencial químico do sistema.

A relação estabelecida pelos teoremas de Hohenberg–Kohn fornece a relação matemática exata para o uso da densidade eletrônica para o cálculo de propriedades de um sistema microscópico utilizando a densidade eletrônica como variável fundamental, fazendo com que ela seja de fundamental importância no formalismo da mecânica quântica. No entanto, a forma explícita do funcional $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ para o estado fundamental não foi possível de ser determinada em um primeiro momento, o que demandou o trabalho posterior realizado por Kohn e Sham. [132]

A.2 Formalismo de Kohn–Sham

No formalismo de Kohn–Sham, a energia total do sistema é particionada da seguinte forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] . \quad (\text{A.8})$$

O primeiro termo à direita da equação acima é o termo de energia cinética do sistema não-interagente; o segundo termo é o funcional externo gerado pelos núcleos; o terceiro termo, a energia de interação elétron-elétron; o quarto, a energia de troca-correlação. A densidade eletrônica é calculada através do conjunto de funções de onda, os orbitais de Kohn–Sham, da seguinte maneira:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} f_i |\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2, \quad \rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \forall \quad \mathbf{r}, \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = M \quad , \quad (\text{A.9})$$

na qual se considera a restrição de número total de elétrons N . A energia cinética do sistema não-interagente é escrita como:

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^M \int \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad . \quad (\text{A.10})$$

Desta forma, o funcional de energia total é escrito de forma explícita como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \sum_{\alpha} \int \frac{-Z_{\alpha} \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad , \quad (\text{A.11})$$

que é minimizada pelo método de multiplicadores de Lagrange, na qual:

$$\delta_{ij} = \int \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r}) \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad , \quad (\text{A.12})$$

seguindo a condição de delta de Kronecker. O termo ϵ_{ij} é o multiplicador de Lagrange correspondente à restrição δ_{ij} , que é a ortonormalidade dos orbitais $\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ de Kohn-Sham. O processo de minimização da lagrangiana em relação à densidade resulta em:

$$\frac{\delta \Gamma[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r})} = \frac{\delta \Gamma[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r})} \quad , \quad (\text{A.13})$$

na qual:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r})} &= \frac{\partial}{\partial \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r})} \left[\int \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r}) \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r})} \left[\int \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \\ &\Rightarrow \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r})} = \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad , \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

que tem

$$\frac{\delta \Gamma[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r})} = \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \frac{\delta \Gamma[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (\text{A.15})$$

como condição de minimização. Aplicando-se a definição de energia total derivada do particionamento de Kohn–Sham, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Gamma[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} [T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]] \\ &\quad - \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \left(\int \phi_j^{*\text{KS}}(\mathbf{r}) \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right) \right] \quad , \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

que depois de ter seus termos da primeira derivada mostrados de maneira explícita e os termos da segunda derivada chamados de $\tilde{Q}$ é escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \rho(\mathbf{r})} \left[\sum_{i=1}^N \int \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) &+ \frac{\partial}{\partial \rho(\mathbf{r})} \left[\sum_{\alpha} \int \frac{-Z_{\alpha} \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \right] \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{\partial}{\partial \rho(\mathbf{r})} \left[\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \right] \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) + \frac{\partial}{\partial \rho(\mathbf{r})} [E_{xc}] \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) - \tilde{Q} = 0 \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

A minimização dos três primeiros termos da equação acima, que, nominalmente, são os termos de energia cinética do elétrons do sistema não-interagente, o termo de interação elétron-núcleo e o termo de interação elétron-elétron, leva à minimização do potencial efetivo do sistema, descrição que corresponde a um sistema de elétrons não-interagentes que se movem sob ação de um campo externo, e é escrito como:

$$v_{efe}^{\text{KS}} = V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{xc} \quad , \quad \text{na qual} \quad v_{xc} = \frac{E[\rho(\mathbf{r})]}{\rho(\mathbf{r})} \quad . \quad (\text{A.18})$$

Estas definições permitem que a derivada com a qual se trabalha nesta seção seja escrita como:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{efe}^{\text{KS}} \right] \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) - \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \left(\int \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r}) \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right) \right] \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = 0 \quad . \quad (\text{A.19})$$

O primeiro termo da equação acima corresponde a um dos termos da equação de Kohn-Sham. O valor deste termo é obtido a partir do tratamento do termo $\int \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r}) \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \int \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r}) \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \epsilon_{ij} \quad . \quad (\text{A.20})$$

Tem-se que:

$$\frac{\delta \Gamma[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{efe}^{\text{KS}} \right] \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = 0 \quad . \quad (\text{A.21})$$

Para um sistema de N elétrons, a utilização das N funções de onda associadas às energias mais baixas para o sistema de partículas não-interagentes faz ser possível a obtenção da seguinte equação de auto-valor:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\rho(\mathbf{r})} + v_{xc} \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \hat{v}_{efe}^{KS} \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad , \quad (\text{A.22})$$

que descreve um sistema de elétrons não-interagentes se movimentando sob ação de um potencial externo $\hat{v}_{efe}^{KS}$. E a densidade eletrônica é obtida através dos orbitais de Kohn-Sham:

$$\rho(\mathbf{r}) = |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 \quad . \quad (\text{A.23})$$

De cuja multiplicação por $\phi_i^{*KS}(\mathbf{r})$ e a integração desta multiplicação por todos os estados provê:

$$\sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{efe}^{KS} | \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \rangle = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{efe}^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^M \epsilon_i \quad , \quad (\text{A.24})$$

que, em termos de $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ e com a explicitação de v_{efe}^{KS} , é reescrita como:

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^M \epsilon_i - \int V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int v_{xc} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad , \quad (\text{A.25})$$

o que permite que o funcional de energia total seja escrito como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^M \epsilon_i - \int V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad . \quad (\text{A.26})$$

A.3 Teorema de Hellmann-Feynman

Uma vez que a distribuição espacial dos elétrons tem sido determinada pela solução da equação de Schrödinger, todas as forças do sistema podem ser calculadas utilizando-se eletrostática clássica.

Considera-se um hamiltoniano que tem dependência em relação a algum parâmetro λ , sendo, portanto, escrito como $\hat{H}(\lambda)$ e que tem como auto-valor associado $E(\lambda)$. Desta forma:

$$H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle \quad , \quad (\text{A.27})$$

e assumindo que $\psi(\lambda)$ é normalizada, de forma que

$$\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = 1 \quad . \quad (\text{A.28})$$

O teorema de Hellmann-Feynman afirma o seguinte:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \langle \psi(\lambda) | \frac{dH}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle \quad . \quad (\text{A.29})$$

Para a prova deste teorema se começa com o fato de que:

$$E(\lambda) = \langle \psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle \quad , \quad (\text{A.30})$$

e diferenciando ambos os lados

$$\frac{dE}{d\lambda} = \langle \psi(\lambda) | \frac{dH}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle + \langle \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} | \hat{H}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle + \langle \psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} \rangle \quad , \quad (\text{A.31})$$

que resulta em:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\lambda} &= \langle \psi(\lambda) | \frac{dH}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle + E(\lambda) \langle \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle + E(\lambda) \langle \psi(\lambda) | \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} \rangle \\ &= \langle \psi(\lambda) | \frac{dH}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle + E(\lambda) \left[\langle \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle + \langle \psi(\lambda) | \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} \rangle \right] \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

Uma vez que se aplica a condição de normalização, $\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = 1$, tem-se que:

$$\langle \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle + \langle \psi(\lambda) | \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} \rangle = 0 \quad , \quad (\text{A.33})$$

o que implica que se torne:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \langle \psi(\lambda) | \frac{dH}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle \quad , \quad (\text{A.34})$$

que é o teorema de Hellmann-Feynman. Pode-se associar o parâmetro λ às coordenadas nucleares $\mathbf{R}_\alpha$, de forma que:

$$\mathbf{F}_\alpha = -\nabla E_{tot} = \langle \psi | \nabla_\alpha H(\mathbf{R}_\alpha) | \psi \rangle \quad . \quad (\text{A.35})$$

Cabe notar que se a função de onda que descreve o sistema depender das posições iônicas, o termo entre colchetes em não será nulo. Este termo de força é a força de Pulay.

A.4 Energia Total no FHI-aims

Uma vez que se trabalhou com metais de transição com número atômico maior que 30, também se adicionou aos cálculos de energias totais realizados com o FHI-aims a correção regular de ordem zero, *zeroth-order regular* – ZORA, como desenvolvida por van

Lenthe. [152] A versão utilizada é a modificação implementada no pacote, chamada de *atomic ZORA*, que traz a definição do funcional de energia cinética *all-electron* como:

$$T_s^{rel} = \frac{1}{2} \sum_{ijk,J}^M f_i c_{ij} c_{ik} [\langle \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) | \hat{t}_{at.ZORA} | \phi_k^{KS}(\mathbf{r}) \rangle + \langle \phi_k^{KS}(\mathbf{r}) | \hat{t}_{at.ZORA} | \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) \rangle], \quad (\text{A.36})$$

na qual o operador $\hat{t}_{at.ZORA}$ sofre a modificação de ter seu potencial completo substituído pelo potencial do átomo livre no sítio que este ocupa no sistema. Desta maneira são calculadas todas as soluções auto-consistentes para $|\phi_j^{KS}\rangle$ como definidas por $\hat{t}_{at.ZORA}|\phi_j^{KS}\rangle = v_j^{scal}|\phi_j^{KS}\rangle$, na qual o operador de energia cinética contando efeitos relativísticos e o termo de auto-valor v_l^{scal} para cada número quântico l são definidos por:

$$\hat{t}_{at.ZORA} = -\mathbf{p} \cdot \frac{c^2}{2c^2 - v_{free}^{J(i)}} \cdot \mathbf{p} \Rightarrow v_j^{scal} \frac{v_j^{at.ZORA}}{1 + \langle \phi_j^{KS} | \mathbf{p} \cdot \frac{c^2}{2c^2 - v_{free}^{J(i)}} \cdot \mathbf{p} | \phi_j^{KS} \rangle}, \quad (\text{A.37})$$

onde $v_{free}^{J(i)}$ é o potencial do átomo livre J , associado à função-base j , enquanto que v_l^{scal} são os valores escalados. A soma do espectro de valores de sem o tratamento relativístico é substituída pela soma de v_l^{scal} obtido no *atomic ZORA*. As diferenças de energia entre o formalismo do *atomic ZORA* e o método de potencial efetivo é de cerca de 0,1 meV por átomo, entretanto, com a vantagem de a implementação do *atomic ZORA* ser menos custosa computacionalmente. [149]

A energia eletrostática, E_{es} , descrita pelos potenciais de interação elétron-elétron, v_H , núcleo-elétron, v_α , e elétron-núcleo, v_α^{nuc} , têm no FHI-aims suas avaliações dependentes do método de particionamento de carga. O funcionamento deste método se baseia no particionamento da densidade eletrônica através de uma função de partição centrada nos átomos, seguindo o esquema de Delley, no qual se cria uma dependência da função de partição em relação à densidade eletrônica no caso livre e da posição do átomo no sistema. Assim, para que se calcule o potencial eletrostático é necessário que se realize um procedimento em três etapas, as quais são enumeradas como (i) utilizar a densidade de carga sobreposta entre os átomos para o cálculo das densidade eletrônicas sobre os átomos componentes do sistema através de $\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_\alpha \rho_{free}^\alpha(\mathbf{r})$; (ii) particionar $\delta\rho(\mathbf{r})$ entre as contribuições associadas aos átomos que compõem o sistema para a obtenção da densidade de multipolos, $\Delta\rho_{MP}$; (iii) calcular a densidade de multipolos através da soma das densidades de carga dos átomos livres através de $\Delta\rho_{MP}(\mathbf{r})Y_{l,m}$ relativo aos harmônicos esféricos envolvidos na partição. A energia eletrostática é calculada através de:

$$E_{es} = \int_V \left[\rho(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \rho^{MP}(\mathbf{r}) \right] v_H(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_\alpha Z_\alpha \left[v_\alpha^{free}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) + \sum_{\alpha \neq \beta} v_{nuc}^\alpha(\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta) \right], \quad (\text{A.38})$$

na qual o potencial de interação elétron-elétron é calculado através da densidade de multipolos, enquanto o potencial de interação núcleo-núcleo é tratado como um potencial clássico.

APÊNDICE B – PARÂMETROS DE CÁLCULO

A seção B.1 se dedica aos parâmetros de cálculo usados para os resultados obtidos para os nanoflocos de DMTs isolados e para o $\text{Au}_4/\text{MoSe}_2$. A seção B.2 se dedica aos parâmetros de cálculo para o MoS_2/Gr .

B.1 Sistemas Finitos

Nesta seção detalha-se os parâmetros de cálculo utilizados ao longo da presente tese. Reporta-se cada linha dos inputs e suas palavras-chave entre parênteses para cada tipo de sistema estudado, seguidas dos seus respectivos valores utilizados. Para sistemas finitos, os cálculos de pré-otimização estrutural, nos quais se aplicou funções-base *light-tier 1* para todas as espécies, utilizados foram os seguintes:

- Funcional de troca-correlação (*xc*) *pbe*
- Carga total do sistema (*charge*) 0.0
- Polarização de spin (*spin*) *none*
- Correção relativística (*relativistic*) *atomic_zora scalar*
- Momento eletrônico inicial (*default_initial_moment*) *hund*
- Parâmetro de alargamento (*occupation_type*) *gaussian* 0.001
- Algoritmo de mistura de densidade eletrônica (*mixer*) *pulay*
- Número de interações passadas para cada ciclo de Kohn–Sham (*n_max_pulay*) 8
- Parâmetro de mistura linear de interações passadas e atual (*charge_mix_param*) 0.1
- Critério de convergência SCF baseado na energia total (*sc_accuracy_etot*) 1.0×10^{-5}
- Critério de convergência SCF baseado nas forças (*sc_accuracy_forces*) 2.5×10^{-3}
- Critério de convergência para o ciclo SCF (*sc_accuracy_rho*) 1.0×10^{-1}
- Número máximo de passos SCF (*sc_iter_limit*) 500
- Algoritmo de otimização geométrica (*relax_geometry*) *trm* 2.5×10^{-1}
- Critério de aceitação de passo iônico de acordo com a diferença de energia entre o passo anterior e atual (*harmonic_length_scale*) 0.010

Para os cálculos de otimização finais, nas quais se utilizou funções-base *light-tier 2* para todas as espécies, foram utilizados os seguintes parâmetros de cálculo:

- Funcional de troca-correlação (*xc*) *pbe*
- Carga total do sistema (*charge*) 0.0
- Correção de TS *vdw_correction_hirshfeld*¹
- Polarização de spin (*spin*) *collinear*
- Correção relativística (*relativistic*) *atomic_zora scalar*
- Momento eletrônico inicial (*default_initial_moment*) *hund*
- Parâmetro de alargamento (*occupation_type*) *gaussian* 0.001
- Algoritmo de mistura de densidade eletrônica (*mixer*) *pulay*
- Número de interações passadas para cada ciclo de Kohn–Sham (*n_max_pulay*) 8
- Parâmetro de mistura linear de interações passadas e atual (*charge_mix_param*) 0.1
- Critério de convergência SCF baseado na energia total (*sc_accuracy_etot*) 1.0×10^{-5}
- Critério de convergência SCF baseado nas forças (*sc_accuracy_forces*) 2.5×10^{-3}
- Critério de convergência para o ciclo SCF (*sc_accuracy_rho*) 1.0×10^{-1}
- Número máximo de passos SCF (*sc_iter_limit*) 500
- Algoritmo de otimização geométrica (*relax_geometry*) *trm* 2.5×10^{-2}
- Critério de aceitação de passo iônico de acordo com a diferença de energia entre o passo anterior e atual (*harmonic_length_scale*) 0.010
- Cálculo das cargas de Hirshfeld *output_hirshfeld*

B.2 Sistemas Periódicos

Nos cálculos periódicos, utilizou-se os seguintes parâmetros de cálculo nas pré-otimizações, com as funções-base *light-tier 1* para todas as espécies:

- Funcional de troca-correlação (*xc*) *pbe*
- Correção de TS *vdw_correction_hirshfeld*

¹ Utilizado para os testes de convergência de funcional para os sistemas Au₄/MoSe₂.

- Carga total do sistema (*charge*) 0.0
- Polarização de spin (*spin*) *none*
- Correção relativística (*relativistic*) *atomic_zora scalar*
- Momento eletrônico inicial (*default_initial_moment*) *hund*
- Parâmetro de alargamento (*occupation_type*) *gaussian* 0.001
- Algoritmo de mistura de densidade eletrônica (*mixer*) *pulay*
- Número de interações passadas para cada ciclo de Kohn–Sham (*n_max_pulay*) 8
- Parâmetro de mistura linear de interações passadas e atual (*charge_mix_param*) 0.1
- Critério de convergência SCF baseado na energia total (*sc_accuracy_etot*) 1.0×10^{-6}
- Critério de convergência SCF baseado nas forças (*sc_accuracy_forces*) 2.5×10^{-2}
- Critério de convergência para o ciclo SCF (*sc_accuracy_rho*) 1.0×10^{-1}
- Número máximo de passos SCF (*sc_iter_limit*) 500
- Algoritmo de otimização geométrica (*relax_geometry*) *trm* 2.5×10^{-1}
- Critério de aceitação de passo iônico de acordo com a diferença de energia entre o passo anterior e atual (*harmonic_length_scale*) 0.010
- Configurações do *grid* **k** (*k_grid*) 1 1 1

Para as otimizações finais, os seguintes parâmetros de cálculo foram utilizados, utilizando-se as funções-base *light-tier 2* para todas as espécies atômicas:

- Funcional de troca-correlação (*xc*) *pbe*
- Correção de TS *vdw_correction_hirshfeld*
- Carga total do sistema (*charge*) 0.0
- Polarização de spin (*spin*) *none*
- Correção relativística (*relativistic*) *atomic_zora scalar*
- Momento eletrônico inicial (*default_initial_moment*) *hund*
- Parâmetro de alargamento (*occupation_type*) *gaussian* 0.001
- Algoritmo de mistura de densidade eletrônica (*mixer*) *pulay*

- Número de interações passadas para cada ciclo de Kohn–Sham (*n_max_pulay*) 8
- Parâmetro de mistura linear de interações passadas e atual (*charge_mix_param*) 0.1
- Critério de convergência SCF baseado na energia total (*sc_accuracy_etot*) 1.0×10^{-6}
- Critério de convergência SCF baseado nas forças (*sc_accuracy_forces*) 2.5×10^{-3}
- Critério de convergência para o ciclo SCF (*sc_accuracy_rho*) 1.0×10^{-1}
- Número máximo de passos SCF (*sc_iter_limit*) 500
- Algoritmo de otimização geométrica (*relax_geometry*) *trm* 2.5×10^{-2}
- Critério de aceitação de passo iônico de acordo com a diferença de energia entre o passo anterior e atual (*harmonic_length_scale*) 0.010
- Configurações do *grid* **k** (*k_grid*) 2 2 1
- Cálculo das cargas de Hirshfeld *output hirshfeld*

Os vetores de rede da supercélula retangular de Gr usados, assim como os dos sistemas adsorvidos, são:

<i>lattice_vector</i>	29,564 800	0,000 000	0,000 000
<i>lattice_vector</i>	0,000 000	25,603 800	0,000 000
<i>lattice_vector</i>	0,000 000	0,000 000	20,000 000

os quais são reportados no formato do arquivo **geometry.in** do FHI-aims, e que não foram modificados durante os cálculos de otimização geométrica por ter-se trabalhado com parâmetros de célula otimizados. Cabe salientar, no entanto, que as posições atômicas foram otimizadas, conforme visto pela *flag* do *relax_geometry*. Também é importante salientar que as distâncias entre as imagens em *z* foi mantida em 20,0 Å em todos os cálculos. Para os cálculos de PDOS, utilizou-se um parâmetro de alargamento de 0,1 eV para a *flag* do *output dos* com uma rede $6 \times 6 \times 1$ de pontos **k**.

APÊNDICE C – RESULTADOS ADICIONAIS: FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE NANOFLOCOS DE MoS₂, MoSe₂ E MoTe₂

C.1 Resultados de Propriedades Eletrônicas

A Figura 34 mostra os mesmos padrões de contribuições de orbitais *d* do Mo e *s* e *p* dos calcogênios. A razão disso é que, apesar da mudança de composições químicas, existem ligações de mesma natureza em todas as composições químicas estudadas. Os cálculos foram realizados utilizando-se o segundo nível de melhoramento das funções-base mínimas para todos os átomos do sistema (*light-tier 2*). A escolha destas funções-base foi feita após um teste de convergência com funções com melhoramentos posteriores. Este teste de convergência é mostrado na Figura 35.

C.2 Testes de Convergência de Funções-Base

Observa-se que em comparação com os outros níveis de melhoramento, o *light-tier2* fornece avaliações de energias relativas, fundamentais para este trabalho, comparáveis com conjuntos de funções-base de custo computacional superior. Nesta seção também complementa-se a discussão na seção de estabilidade de nanoflocos MoQ₂, Q = S, Se, Te relativa às mudanças estruturais após a relaxação. São exibidos três nanoflocos triangulares de Mo₁₅Q₃₀ pertencentes ao politipo 2H. A otimização destas estruturas levou os sistemas a exibirem dímeros de calcogênios de borda. Por outro lado, o Mo₁₅Te₃₀ exibiu reconstruções

Figura 34 – Densidade de estados projetada de todos os pGMCs dos MoQ_n, Q = S, Se, Te com $n = 1 - 16$. Adaptada de Caturello *et al.* [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.

Figura 35 – Teste de convergência de funções-base realizada para três nanoflocos de Mo_2Se_4 . Adaptada de Caturello *et al.* [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.

de borda mais intensas que suas contrapartes, além de mais intensas distorções fora do plano do nanofloco, uma característica marcante desta espécie, como delineado no capítulo 36.

C.3 Resultados de Dimerizações de Borda

Figura 36 – Formação de dímeros de Q de borda em nanoflocos triangulares de $n = 15$ para todas as espécies estudadas em 3. As palavras “antes” e “depois” se referem às configurações atômicas anterior e posteriormente às otimizações. Adaptada de Caturello *et al.* [3] com permissão. Copyright (2018) American Chemical Society.

APÊNDICE D – RESULTADOS ADICIONAIS: ADSORÇÃO DE CLUSTERS DE Au₄ SOBRE NANOFLOCOS DE MoSe₂

D.1 Testes de Erro de Sobreposição de Bases

A avaliação de energias de adsorção e interação são fundamentais no problema investigado no presente capítulo e, uma vez que foram utilizadas funções-base baseadas no formalismo NAO como implementado no FHI-aims, é necessário que se avalie o erro de sobreposição de base (*basis-set superposition error* – BSSE), [177] que são derivados do uso de número maior de funções de base nos sistemas adsorvidos em relação às suas contrapartes. Os resultados de energia considerando-se ou não *ghost-atoms* são comparados, de forma que a energia de superposição de base, E^{BSSE} , é dada por:

$$E^{BSSE} = E_{int}^{uncorr} - E_{int}^{corr} , \quad (D.1)$$

sendo os resultados sumarizados na Tabela 5. Observa-se que conforme o tamanho do nanofloco aumenta, menor BSSE associado, um resultado esperado, sendo que para todos os casos os valores de BSSE estão na ordem de dezenas de meV, fazendo com que a aplicação de *ghost-atoms* seja necessária para a obtenção de energias de interação e adsorção corretas.

Tabela 5 – Erros de energias de sobreposição de base para os sistemas mais estáveis para ambos os tamanhos de nanoflocos.

Sistema	Au ₄ /1T'-Mo ₁₆ S ₃₂	Au ₄ /2H-Mo ₁₆ S ₃₂	Au ₄ /1T'-Mo ₃₆ S ₇₂	Au ₄ /2H-Mo ₃₆ S ₇₂
E^{BSSE} (meV)	-62,7	-85,7	-53,1	-73,3

D.2 Resultados de Transferência de Carga

Cargas de Hirshfeld (e)

Figura 37 – Cargas de Hirshfeld (ΔQ_{hirsh}) para todos os isômeros de mais baixa energia para ambos os tamanhos de nanoflocos dos átomos na região de adsorção. Os átomos mapeados fora da região de adsorção foram destacados para demonstrar a invariância de ΔQ_{hirsh} nos átomos dos nanoflocos em relação ao processo de adsorção. Fonte: autoria própria. Artigo submetido.

Tabela 6 – ΔECN e Δd_{av} em %, distâncias Au–Mo e Mo–Se, d_{Au-Mo} e d_{Au-Se} , respectivamente, em Å, para isômeros Au₄/Mo₁₆Se₃₂ e suas respectivas ΔE_{tot} em eV.

ΔE_{tot}	Δd_{av}^{Mo}	Δd_{av}^{Se}	Δd_{av}^{Au}	ΔECN^{Mo}	ΔECN^{Se}	ΔECN^{Au}	d_{Au-Mo}	d_{Au-Se}
11,57	4,55	1,30	-3,64	3,60	-6,49	17,10	2,90	2,44
11,15	4,47	1,44	0,05	3,73	-5,46	35,16	2,78	2,43
11,10	4,45	1,41	-0,75	3,48	-4,65	26,45	2,82	2,43
10,99	4,42	1,37	-0,95	3,37	-4,77	22,48	2,79	2,43
10,89	4,41	1,17	-3,85	2,46	-5,82	5,29	2,80	2,43
10,52	4,41	1,34	0,64	3,35	-5,33	41,12	2,87	2,48
9,99	4,42	1,41	-3,12	2,99	-5,87	13,05	2,87	2,42
9,98	4,77	1,62	-2,72	4,87	-4,17	24,86	2,89	2,44
9,88	4,42	1,27	0,13	2,70	-6,52	36,99	2,78	2,42
9,79	4,48	1,40	2,03	3,76	-5,91	57,03	2,87	2,48
9,40	4,36	1,29	-0,71	1,87	-6,30	29,11	2,83	2,46
9,34	4,47	1,50	-3,65	3,48	-5,36	7,97	2,88	2,42
9,28	4,45	1,48	-0,33	3,21	-5,21	29,36	2,90	2,42
9,24	4,50	1,44	-3,16	3,40	-5,41	12,02	2,80	2,48
9,16	4,53	1,39	-2,25	4,03	-4,76	8,33	2,67	2,45
9,12	4,35	1,18	-5,16	3,37	-5,64	-11,01	2,75	2,45
9,06	4,38	1,32	-1,11	2,54	-5,84	21,49	2,92	2,42
8,94	4,38	1,39	-1,00	2,39	-4,53	24,30	2,87	2,48
8,92	4,38	1,27	-4,15	1,98	-5,62	6,25	2,92	2,41
8,91	4,42	1,32	-1,36	2,72	-5,74	19,73	2,98	2,42
8,91	4,23	1,23	-1,61	2,17	-5,91	10,56	2,77	2,44
8,88	4,37	1,40	-4,96	2,94	-5,52	-13,58	2,90	2,43
8,76	4,40	1,49	-0,16	3,23	-5,45	24,68	2,73	2,50
8,73	4,28	1,19	-3,68	1,42	-5,42	7,09	2,87	2,53
8,65	4,37	1,22	0,75	2,08	-5,86	35,49	2,93	2,44
8,62	4,21	1,22	-4,10	1,60	-5,75	0,75	2,99	2,43
8,50	4,23	1,18	-4,14	1,51	-6,11	1,18	2,93	2,43
8,35	4,10	0,80	-1,26	0,70	-7,44	11,29	4,38	2,46
8,33	4,31	1,31	-3,77	1,85	-5,38	8,22	2,96	2,47
8,12	4,11	0,90	-0,09	1,05	-6,39	36,80	4,28	2,44
8,08	4,29	1,44	-3,01	2,55	-5,76	1,62	2,86	2,49
8,06	4,28	1,20	-0,50	1,76	-4,81	25,99	3,04	2,44
7,53	4,22	1,19	-1,57	2,10	-5,59	11,05	4,38	2,42
7,47	5,67	1,49	-13,50	-3,90	-7,73	45,44	4,38	2,44
7,34	4,36	1,32	-0,32	3,04	-6,56	7,46	2,83	2,48
7,32	4,23	1,23	-0,91	2,47	-6,63	4,93	4,58	2,39
7,04	4,18	1,28	-0,91	2,04	-6,70	4,97	4,51	2,39
6,98	4,26	1,30	-3,86	2,44	-6,58	-11,22	4,07	2,47
6,84	5,61	2,99	-0,81	10,27	4,19	0,85	2,66	3,33
6,66	5,41	2,82	-3,12	8,43	2,91	-3,69	2,60	3,40

D.3 Resultados de Propriedades Estruturais

Tabela 7 – Continuação: ΔECN e Δd_{av} em %, distâncias Au–Mo e Mo–Se, d_{Au-Mo} e d_{Au-Se} , respectivamente, em Å, para isômeros $Au_4/Mo_{16}Se_{32}$ e suas respectivas ΔE_{tot} em eV.

ΔE_{tot}	Δd_{av}^{Mo}	Δd_{av}^{Se}	Δd_{av}^{Au}	ΔECN^{Mo}	ΔECN^{Se}	ΔECN^{Au}	d_{Au-Mo}	d_{Au-Se}
6,16	5,28	2,74	-3,08	7,08	2,57	-3,71	2,59	3,38
6,09	4,88	2,84	0,20	2,96	1,28	17,36	2,61	3,51
2,06	0,74	1,52	0,13	1,48	9,04	16,43	2,59	3,43
1,82	0,94	1,53	-2,40	2,80	9,25	12,42	2,72	2,48
1,71	0,78	1,62	0,52	1,59	10,06	22,24	2,57	2,78
1,70	1,08	2,00	-0,31	6,92	14,60	22,81	2,56	2,44
1,54	1,27	2,00	1,86	6,45	15,44	71,56	2,90	2,55
1,35	1,24	1,93	-2,90	4,88	17,83	23,59	3,95	2,47
1,34	0,89	1,48	-2,85	2,99	11,02	-0,95	2,55	3,93
1,33	1,54	2,56	1,12	9,56	16,67	26,73	2,62	2,84
1,29	1,37	2,30	-0,98	7,86	15,03	-0,46	2,65	3,30
1,28	1,04	2,00	-0,21	4,23	16,37	30,56	2,80	2,41
1,26	0,42	2,12	-2,26	-2,79	14,83	22,86	2,83	2,41
1,19	0,97	1,95	-0,03	3,35	15,54	45,10	2,91	2,45
1,19	0,72	2,27	-2,21	1,81	19,05	15,04	3,79	2,46
1,14	0,74	1,88	-1,98	-0,08	11,24	14,73	2,59	2,95
1,12	0,38	2,02	0,37	-1,85	13,92	28,91	2,61	2,76
1,06	1,00	2,05	-3,79	3,95	16,13	4,31	2,81	2,41
0,89	0,83	2,10	-1,12	2,42	13,13	20,00	3,79	2,44
0,87	0,53	2,12	-2,71	-0,79	14,49	25,71	2,96	2,58
0,76	0,38	2,11	-5,04	-1,86	13,11	-2,64	2,82	2,40
0,69	0,83	1,81	-1,45	2,84	15,33	8,27	4,07	2,40
0,65	1,24	2,35	-2,62	6,49	17,55	7,81	2,58	2,66
0,64	0,28	1,86	-2,28	-3,46	12,76	7,32	3,69	2,41
0,63	0,64	1,92	-0,25	-0,49	10,91	29,70	2,59	3,20
0,58	0,60	2,10	-3,57	1,31	13,50	11,74	4,04	2,43
0,44	0,64	2,22	-0,88	-0,27	16,27	32,24	2,95	2,39
0,42	0,98	2,50	-3,39	5,35	17,75	2,50	3,07	2,53
0,39	0,83	2,02	-4,38	2,48	14,32	-5,06	2,91	2,43
0,34	0,67	1,54	-2,23	0,27	13,76	25,63	2,78	2,47
0,32	0,77	2,72	-5,15	2,57	17,50	-5,04	3,90	2,45
0,30	0,49	1,74	-3,58	-1,39	12,70	0,30	3,11	2,52
0,30	0,23	2,19	-4,34	-3,31	13,11	-4,01	3,87	2,47
0,25	0,81	2,86	-3,83	2,51	19,69	13,20	3,87	2,45
0,19	0,41	1,74	-0,59	-1,65	11,82	4,66	4,15	2,46
0,18	0,91	2,60	-0,61	3,35	19,31	20,65	3,85	2,42
0,15	0,25	1,76	-0,42	-3,15	11,61	7,01	4,49	2,51
0,13	0,32	1,93	-3,82	-1,91	10,28	-13,12	4,23	2,46
0,12	0,31	2,03	-0,72	-1,82	11,04	5,99	4,06	2,46
0,00	0,46	2,20	-1,76	-2,01	11,13	11,53	3,29	2,43

Tabela 8 – ΔECN e Δd_{av} em %, distâncias Au–Mo e Mo–Se, d_{Au-Mo} e d_{Au-Se} , respectivamente, em Å, para todos os $Au_4/Mo_{36}Se_{72}$ e suas respectivas ΔE_{tot} em eV.

ΔE_{tot}	Δd_{av}^{Mo}	Δd_{av}^{Se}	Δd_{av}^{Au}	ΔECN^{Mo}	ΔECN^{Se}	ΔECN^{Au}	d_{Au-Mo}	d_{Au-Se}
15,31	4,72	-3,12	-13,26	7,31	5,58	-13,95	2,71	2,43
15,25	4,71	-3,68	-13,76	8,14	5,54	-13,89	2,84	2,47
14,20	4,73	-2,66	-12,86	7,22	5,32	-14,02	2,93	2,43
13,87	4,64	-3,47	-13,57	7,08	5,23	-13,87	2,92	2,48
12,06	4,56	-3,70	-13,77	6,33	4,86	-13,91	2,92	2,45
11,83	4,53	-3,60	-13,69	6,57	4,76	-14,02	4,37	2,45
11,80	4,41	-3,60	-13,68	6,63	3,19	-14,01	4,20	2,45
11,47	4,53	-3,65	-10,82	7,23	3,98	3,49	4,31	2,44
11,28	4,47	-3,65	-10,82	7,25	3,59	3,51	4,08	2,44
10,84	4,50	-3,67	-10,84	7,12	4,10	3,51	4,35	2,43
10,80	4,53	-2,67	-12,86	5,50	5,05	-14,05	2,95	2,43
10,70	4,74	-2,92	-13,08	6,83	3,97	-13,99	2,82	2,49
10,70	4,67	9,58	-2,05	2,78	8,32	-14,71	2,61	2,82
10,57	4,94	8,53	-2,98	2,15	9,68	-14,79	2,87	2,51
10,03	4,97	7,22	-0,90	1,83	8,80	2,49	4,00	2,43
8,88	5,17	7,87	-0,31	3,46	10,41	2,65	3,97	2,42
2,44	0,98	11,40	4,16	0,11	20,26	2,52	2,65	2,62
1,95	0,98	6,65	-0,28	1,42	20,31	2,66	3,96	2,42
1,87	0,94	6,52	-0,40	2,44	20,31	2,76	2,90	2,46
1,78	0,78	3,61	-3,12	-0,93	19,39	2,39	4,27	2,44
1,75	0,73	5,40	-1,44	1,35	19,21	2,62	4,43	2,43
1,61	1,04	7,78	0,78	-1,04	20,43	2,42	2,59	3,28
1,39	0,98	7,59	0,60	-1,19	19,78	2,37	2,59	3,31
1,04	1,28	6,28	-0,62	2,71	23,06	2,75	3,99	2,43
0,89	1,19	10,49	3,31	-1,16	22,47	2,48	2,60	3,38
0,71	0,98	6,35	-0,56	-0,39	18,99	2,53	3,87	2,47
0,35	1,15	10,17	3,02	-1,78	21,63	2,51	2,60	3,35
0,00	1,00	5,63	-1,23	-0,88	19,96	2,53	4,37	2,44

APÊNDICE E – RESULTADOS ADICIONAIS: NANOFLOCOS DE MoS₂ SUPORTADOS SOBRE GRAFENO

E.1 Cálculos com o *Reactive Force Field*

E.1.1 Algoritmo de Verlet

Uma vez que a tarefa de amostrar sistemas com grande número de átomos no caso finito ou com células unitárias extensas pode ser computacionalmente muito custosa através de cálculos ab-initio, existe a alternativa de se realizar tal amostragem através de cálculos baseados no formalismo da mecânica clássica, o qual descreve os potenciais interatômicos através de campos de força. Desta forma, os N núcleos do sistema são descritos de maneira clássica através da equação

$$\mathbf{F}(\{\mathbf{R}_i^N\}) = -\nabla V(\{\mathbf{R}_i\}) , \quad (\text{E.1})$$

na qual se considera como as forças atuando sobre o sistema igual ao negativo do gradiente do potencial de interação entre os componentes do sistema. É possível que se relacione a força resultante das interações interatômicas com as acelerações nucleares e suas posições através da segunda lei de Newton, escrita como

$$\sum_{i=1}^N F_i(\mathbf{R}_i^N) = \sum_{i=1}^N M_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i^N}{dt^2} = M_1 \frac{d^2 \mathbf{R}_1}{dt^2} + M_2 \frac{d^2 \mathbf{R}_2}{dt^2} + \dots + M_N \frac{d^2 \mathbf{R}_N}{dt^2} . \quad (\text{E.2})$$

A integração da equação de força encontra um número de prescrições literárias, dentre as quais o algoritmo de Verlet, um método de diferenças finitas. Este algoritmo funciona através da expansão das posições $\mathbf{R}_i$ de cada núcleo para os instantes $t + \Delta t$ e $t - \Delta t$ em séries de Taylor, truncando esta série a partir do quarto termo:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{R}_i(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{R}_i(t)}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{d^2 \mathbf{R}_i(t)}{dt^2} + \dots \\ \mathbf{R}_i(t - \Delta t) &= \mathbf{R}_i(t) - \Delta t \frac{d\mathbf{R}_i(t)}{dt} + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{d^2 \mathbf{R}_i(t)}{dt^2} - \dots , \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

que somadas são escritas como:

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_i(t - \Delta t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 + \dots , \quad (\text{E.4})$$

Para a expansão das diferenças de velocidades, a diferença $\mathbf{R}_i(t + \Delta t) - \mathbf{R}_i(t - \Delta t)$ é aplicada para o intervalo $2\Delta t$. Desta forma:

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) - \mathbf{R}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{v}_i(t)\Delta t , \quad (\text{E.5})$$

Figura 38 – Distribuição de energias das estruturas $(\text{MoS}_2)_n/\text{Gr}$, $n = 4, 6, 9, 12$, num16 otimizadas através do ReaxFF, utilizadas como estruturas pré-otimizadas para a relaxação através da DFT-PBE+TS. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.

que rende:

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{R}_i(t + \Delta t) - \mathbf{R}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}, \quad (\text{E.6})$$

nas quais se considera as velocidades em $t = 0$ geralmente, sendo que estas são geradas através da distribuição de Maxwell para dada temperatura. A ordem de erro do algoritmo de Verlet é de $(\Delta t)^4$ e para as velocidades este erro é de $(\Delta t)^3$. A expansão de velocidades é controlada pelo termostato utilizado no cálculo.

E.1.2 Função Potencial

O potencial utilizado na presente tese para os cálculos de dinâmica molecular (DM) é o potencial *Reactive Force Field* (ReaxFF), desenvolvido por van Duin *et al.*, [6, 7] que é adequado para avaliar quebras e formações de ligações, capacidade fundamental para a descrição correta de interações entre nanoflocos de DMTs e substratos. No ReaxFF o potencial de energia total do sistema é dado por

$$U^{\text{ReaxFF}} = U^{\text{lig}} + U^{\text{over}} + U^{\text{under}} + U^{\text{Pen.}} + U^{\text{VA}} + U^t + U^{\text{CE}} + U^{\text{vdW}} + U^{\text{Coulomb}}, \quad (\text{E.7})$$

na qual U^{lig} é a energia de ligação; U^{over} e U^{under} são energias de excesso e deficiência de coordenação, respectivamente; $U^{\text{Pen.}}$ é a energia de penalidade de ligação dupla no ângulo de valência; U^{VA} é a energia do ângulo de valência; U^t é a energia do ângulo de torsão; U^{CE} é a energia de conjugação; U^{vdW} é a energia de van der Waals e U^{Coulomb} é a energia de Coulomb.

No ReaxFF a ordem de ligação entre dois átomos i e j é obtida através da distância entre estes átomos r_{ij} , descritas na Equação E.8, sendo que as contribuições entre ligações σ e π são discernidas:

$$BO'_{ij} = BO'_{ij}{}^\sigma + BO'_{ij}{}^\pi + BO'_{ij}{}^{\pi\pi} = \sum_{\alpha} \exp \left[a_{ij}^{\alpha} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha}} \right)^{b_{ij}^{\alpha}} \right] \Delta_{ij}^{\alpha}, \quad a \in \{\sigma, \pi, \pi\pi\}, \quad (\text{E.8})$$

na qual o termo Δ_{ij}^α é um termo de correção que leva em conta efeitos de excesso e deficiência de coordenação, enquanto que os termos a_{ij} e b_{ij} são parâmetros de ligação empíricos. Os termos de correção de excesso e deficiência de coordenação são calculados levando em conta o número de elétrons de valência do átomo sendo descrito, Val_i , para a obtenção da ordem química corrigida, BO_{ij} :

$$\Delta'_i = -Val_i + \sum_{j=1}^{vizinhos} BO_{ij} . \quad (E.9)$$

Esta forma corretiva limita as ligações que cada átomo pode fazer ao número total de elétrons de valência deste átomo, considerando que ligações são feitas através da disposição de elétrons que anteriormente formavam pares de elétrons isolados.

Os potenciais de ligação são descritos no ReaxFF como:

$$U^{lig} = -D_e^\sigma \cdot BO_{ij}^\sigma \cdot \exp \left[p_{be,1} \left(1 - (BO_{ij}^\sigma)^{p_{be,2}} \right) \right] - D_e^\pi \cdot Bo_{ij}^\pi - D_e^{\pi\pi} \cdot Bo_{ij}^{\pi\pi} , \quad (E.10)$$

na qual os termos D_e^σ , D_e^π e $D_e^{\pi\pi}$ são as energias de dissociação para ligações simples, duplas e triplas para as partículas i e j , respectivamente; os termos $p_{be,1}$ e $p_{be,2}$ são parâmetros do campo de força. As interações de átomos não ligados no ReaxFF são aplicados a todos os pares atômicos, até mesmo naqueles nos quais existam átomos covalentemente ligados. Estes dois termos são os de potencial de van der Waals e Coulomb. As interações de van der Waals dependem de uma função de afunilamento (*taper-term*), como descrita por Vos Burchart, [178] que se lê como:

$$Tp = Tp_7 \cdot r_{ij}^7 + Tp_6 \cdot r_{ij}^6 + Tp_5 \cdot r_{ij}^5 + Tp_4 \cdot r_{ij}^4 + Tp_3 \cdot r_{ij}^3 + Tp_2 \cdot r_{ij}^2 + Tp_1 \cdot r_{ij} + Tp_0 , \quad (E.11)$$

na qual os *taper-terms* são escritos como:

$$\begin{aligned} Tp_7 &= \frac{20}{R_{cut}^7} \\ Tp_6 &= -\frac{70}{R_{cut}^6} \\ Tp_5 &= \frac{84}{R_{cut}^5} \\ Tp_4 &= -\frac{35}{R_{cut}^4} \\ Tp_3 &= 0 \\ Tp_2 &= 0 \\ Tp_1 &= 0 \\ Tp_0 &= 1 . \end{aligned} \quad (E.12)$$

nas quais o termo r_{cut} é um raio de corte empírico para interações não-covalentes. Para a descrição das interações de van der Waals, o ReaxFF utiliza o potencial de Morse,

$$U^{vdW} = Tp \cdot D_{ij} \cdot \left\{ \exp \left[\alpha_{ij} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdw}} \right) \right] - 2 \cdot \exp \left[\frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdw}} \right) \right] \right\} , \quad (\text{E.13})$$

nas quais se adiciona um termo de interação blindada, f_{13} , que previne a superestimação da repulsão entre as partículas i e j entre átomos ligados, numerados como 1 e 2, e átomos que dividem um ângulo de valência, numerados como 1 e 3.

O potencial de Coulomb utilizado no ReaxFF tem a seguinte forma:

$$U^{Coulomb} = Tp \cdot C \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{[r_{ij}^3 + (1/\gamma_{ij}^3)]^{1/3}} , \quad (\text{E.14})$$

na qual os termos γ_{ij} são termos de Coulomb, tabelados de acordo com o trabalho de Njo *et al* [179] que são modificados durante o processo de otimização por campo de força. As cargas atômicas no ReaxFF são calculadas através do método de *Electronegativity-equalization method* – EEM, [180] nos quais as cargas são calculadas de maneira iterativa, se baseando no princípio da equalização da eletronegatividade, o qual associa uma eletronegatividade e dureza para cada elemento. Em cada iteração se resolve um conjunto de N equações que buscam minimizar a energia total de acordo com as cargas atômicas

$$\frac{\delta E}{\delta q_i} = \chi_i + 2q_i\eta_i + C \cdot \sum_{j \neq i}^N \frac{q_j}{\left(r_{ij}^3 + \left(\frac{1}{\nu_{i,j}} \right)^3 \right)^{1/3}} , \quad \sum_{i=1}^N q_i = 0 , \quad (\text{E.15})$$

nas quais χ é a eletronegatividade; η é a dureza e ν é um parâmetro de blindagem para o i -ésimo átomo, parametrizado através de cálculos de DFT. A carga depende da geometria do sistema, o que faz com que as cargas das partículas componentes do sistema devam ser calculadas em cada passo do cálculo. A implementação computacional utilizada no presente trabalho é a do *Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* – LAMMPS. [8, 9]

Os valores de parâmetros estruturais obtidos através dos cálculos de dinâmica molecular realizados no LAMMPS utilizando os parâmetros de Yilmaz *et al.* [165] são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Comparação entre as propriedades estruturais obtidas através da DFT-PBE+TS [4, 5] como implementadas no pacote FHI-aims, cálculos de ReaxFF [6, 7] como implmentados no código LAMMPS [8, 9] e resultados experimentais.

Monocamada	Propriedade	ReaxFF	DFT-PBE+TS	Experimental
2H-MoS ₂	a_0 (Å)	3,184	3,177	3,18 [181]
1T'-MoS ₂	$d_{(100)}$ (Å)	5,582	5,702	5,72 [182]
	$d_{(010)}$ (Å)	3,094	2,753	2,79 [182]
Pristino-C ₂	a_0 (Å)	2,462	2,462	2,462 [183]

Desta maneira, os parâmetros estruturais obtidos através dos cálculos do ReaxFF estão de acordo com dados experimentais e obtidos através da DFT-PBE+TS. Os resultados de cálculos de energias totais obtidos através do ReaxFF são mostrados na Figura 38, da qual se retirou as estruturas mais representativas para os cálculos posteriores utilizando a DFT-PBE+TS.

E.2 Configurações Otimizadas

Figura 39 – Visões lateral e de topo de todas as estruturas otimizadas pela DFT-PBE+TS para todas as configurações $\text{Mo}_4\text{S}_8/\text{Gr}$ e suas respectivas energias relativas totais, ΔE_{tot} , em eV. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.

Figura 40 – Visões lateral e de topo de todas as estruturas otimizadas pela DFT-PBE+TS para todas as configurações $\text{Mo}_6\text{S}_{12}/\text{Gr}$ e suas respectivas energias relativas totais, ΔE_{tot} , em eV. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.

Figura 41 – Visões lateral e de topo de todas as estruturas otimizadas pela DFT-PBE+TS para todas as configurações $\text{Mo}_9\text{S}_{18}/\text{Gr}$ e suas respectivas energias relativas totais, ΔE_{tot} , em eV. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.

Figura 42 – Visões lateral e de topo de todas as estruturas otimizadas pela DFT-PBE+TS para todas as configurações $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}/\text{Gr}$ e suas respectivas energias relativas totais, ΔE_{tot} , em eV. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.

Figura 43 – Visões lateral e de topo de todas as estruturas otimizadas pela DFT-PBE+TS para todas as configurações $\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}/\text{Gr}$ e suas respectivas energias relativas totais, ΔE_{tot} , em eV. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.

E.3 Gr Limpo

Figura 44 – Isosuperfícies da a) VBM, b) CBM e c) densidade total de carga da supercélula retangular $(12 \times 6\sqrt{3})R60^\circ$ do Gr puro. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.

E.4 Funções-Trabalho

Tabela 10 – Valores de energia HOMO e LUMO para os nanoflocos $(\text{MoS}_2)_n$, $n = 1, 4, 6, 9, 12, 16$ relaxados em fase gasosa em os valores de CBM e VBM para a monocamada 2H-MoS₂. O valor da função-trabalho para a monocamada 1T'-MoS₂ é 5,84 eV.

System	HOMO (VBM)	LUMO (CBM)	$\Delta E_{diff}^{\text{HOMO-LUMO}}$
MoS ₂	-5,12	-4,42	0,69
Mo ₄ S ₈	-5,65	-4,93	0,72
Mo ₆ S ₁₂	-5,62	-5,30	0,32
Mo ₉ S ₁₈	-5,69	-5,12	0,57
Mo ₁₂ S ₂₄	-5,66	-5,26	0,40
Mo ₁₆ S ₃₂	-5,58	-5,33	0,26
2H-MoS ₂	-6,05	-4,28	1,76

Figura 45 – Valores de função-trabalho dos sistemas MoS_2/Gr organizados de acordo com tamanho do nanofloco adsorvido e sua morfologia comparados com o valor da função-trabalho do Gr limpo. Fonte: autoria própria. Artigo em preparação.

REFERÊNCIAS

- 1 CHHOWALLA, M.; SHIN, H. S.; EDA, G.; LI, L.-J.; LOH, K. P.; ZHANG, H. The Chemistry of Two-Dimensional Layered Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets. **Nature Chemistry**, Berlim, v. 5, n. 4, p. 263–275, apr 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nchem.1589>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 2 XU, H.; HAN, D.; BAO, Y.; CHENG, F.; DING, Z.; TAN, S. J. R.; LOH, K. P. Observation of gap opening in 1T' phase MoS₂ nanocrystals. **Nano Letters**, Washington D.C., v. 18, n. 8, p. 5085–5090, July 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01953>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 3 CATURELLO, N. A. M. S.; BESSE, R.; SILVA, A. C. H. D.; GUEDES-SOBRINHO, D.; LIMA, M. P.; DA SILVA, J. L. F. Ab Initio Investigation of Atomistic Insights into the Nanoflake Formation of Transition-Metal Dichalcogenides: The Examples of MoS₂, MoSe₂, and MoTe₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington D.C., v. 122, n. 47, p. 27059–27069, nov 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07127>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 4 TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate molecular van Der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 102, n. 7, p. 073005, Feb. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.102.073005>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 5 TKATCHENKO, A.; DISTASIO, R. A.; CAR, R.; SCHEFFLER, M. Accurate and efficient method for many-body van der Waals interactions. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 108, n. 23, p. 236402, June 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.108.236402>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 6 DUIN, A. C. T. van; DASGUPTA, S.; LORANT, F.; GODDARD, W. A. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington D.C., v. 105, n. 41, p. 9396–9409, Oct. 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp004368u>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 7 DUIN, A. C. T. van; STRACHAN, A.; STEWMAN, S.; ZHANG, Q.; XU, X.; GODDARD, W. A. ReaxFFSiOReactive force field for silicon and silicon oxide systems. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington D.C., v. 107, n. 19, p. 3803–3811, May 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp0276303>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 8 PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. **Journal of Computational Physics**, Amsterdã, v. 117, n. 1, p. 1–19, Mar. 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 9 AKTULGA, H.; FOGARTY, J.; PANDIT, S.; GRAMA, A. Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic techniques. **Parallel Computing**, Amsterdã, v. 38, n. 4-5, p. 245–259, Apr. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.parco.2011.08.005>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 10 PETERS, G. P.; ANDREW, R. M.; CANADELL, J. G.; FRIEDLINGSTEIN, P.; JACKSON, R. B.; KORSBAKKEN, J. I.; QUÉRÉ, C. L.; PEREGON, A.

Carbon dioxide emissions continue to grow amidst slowly emerging climate policies. **Nature Climate Change**, Berlim, v. 10, n. 1, p. 3–6, Dec. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41558-019-0659-6>. Acesso em: 23 jun. 2020.

11 KUMARAVEL, V.; BARTLETT, J.; PILLAI, S. C. Photoelectrochemical conversion of carbon dioxide (CO₂) into fuels and value-added products. **ACS Energy Letters**, Washington D.C., v. 5, n. 2, p. 486–519, Jan. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02585>. Acesso em: 23 jun. 2020.

12 COHEN, B.-E.; LI, Y.; MENG, Q.; ETGAR, L. Dion–Jacobson two-dimensional perovskite solar cells based on benzene dimethan ammonium cation. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington D.C., v. 19, n. 4, p. 2588–2597, Mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00387>. Acesso em: 23 jun. 2020.

13 DENG, X.; CHEN, X.; HUANG, Y.; XIAO, B.; DU, H. Two-dimensional GeP₃ as a high capacity anode material for non-lithium-ion batteries. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington D.C., v. 123, n. 8, p. 4721–4728, Feb. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11574>. Acesso em: 23 jun. 2020.

14 JARIWALA, D.; MARKS, T. J.; HERSAM, M. C. Mixed-dimensional van der waals heterostructures. **Nature Materials**, Berlim, v. 16, n. 2, p. 170–181, aug 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat4703>. Acesso em: 23 jun. 2020.

15 MAS-BALLESTÉ, R.; GÓMEZ-NAVARRO, C.; GÓMEZ-HERRERO, J.; ZAMORA, F. 2D materials: to graphene and beyond. **Nanoscale**, Londres, v. 3, n. 1, p. 20–30, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c0nr00323a>. Acesso em: 23 jun. 2020.

16 MANNIX, A. J.; KIRALY, B.; HERSAM, M. C.; GUISENGER, N. P. Synthesis and chemistry of elemental 2d materials. **Nature Reviews Chemistry**, Berlim, v. 1, n. 2, p. 1–14, Jan. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41570-016-0014>. Acesso em: 23 jun. 2020.

17 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, Washington D.C.: American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, Oct. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1102896>. Acesso em: 23 jun. 2020.

18 BLACKBURN, J. L.; ZHANG, H.; MYERS, A. R.; DUNKLIN, J. R.; COFFEY, D. C.; HIRSCH, R. N.; VIGIL-FOWLER, D.; YUN, S. J.; CHO, B. W.; LEE, Y. H.; MILLER, E. M.; RUMBLES, G.; REID, O. G. Measuring photoexcited free charge carriers in mono- to few-layer transition-metal dichalcogenides with steady-state microwave conductivity. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington D.C., v. 11, n. 1, p. 99–107, Dec. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b03117>. Acesso em: 23 jun. 2020.

19 DUNKLIN, J. R.; ROSE, A. H.; ZHANG, H.; MILLER, E. M.; LAGEMAAT, J. van de. Plasmonic hot hole transfer in gold nanoparticle-decorated transition metal dichalcogenide nanosheets. **ACS Photonics**, Washington D.C., v. 7, n. 1, p. 197–202, Dec. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.9b01393>. Acesso em: 23 jun. 2020.

- 20 NORTON, K.; KUNSTMANN, J.; PING, L.; RAKOWSKI, A.; WANG, C.; MARSDEN, A. J.; MURTAZA, G.; ZENG, N.; MCADAMS, S. J.; BISSETT, M. A.; HAIGH, S. J.; DERBY, B.; SEIFERT, G.; LEWIS, D. J. Synthetic 2-D lead tin sulfide nanosheets with tuneable optoelectronic properties from a potentially scalable reaction pathway. **Chemical Science**, Londres, v. 10, n. 4, p. 1035–1045, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8sc04018d>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 21 DU, Z.; YANG, S.; LI, S.; LOU, J.; ZHANG, S.; WANG, S.; LI, B.; GONG, Y.; SONG, L.; ZOU, X.; AJAYAN, P. M. Conversion of non-van der waals solids to 2D transition-metal chalcogenides. **Nature**, Berlim, v. 577, n. 7791, p. 492–496, Jan. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1904-x>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 22 LIU, H.; NEAL, A. T.; ZHU, Z.; LUO, Z.; XU, X.; TOMÁNEK, D.; YE, P. D. Phosphorene: An unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. **ACS Nano**, Washington D.C., v. 8, n. 4, p. 4033–4041, Mar. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn501226z>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 23 PACCHIONI, G. Cutting phosphorene nanoribbons. **Nature Reviews Materials**, Berlim, v. 4, n. 5, p. 291–291, Apr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0114-3>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 24 HU, W.; YANG, J. Two-dimensional van der waals heterojunctions for functional materials and devices. **Journal of Materials Chemistry C**, Londres, v. 5, n. 47, p. 12289–12297, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7tc04697a>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 25 PAN, A.; MA, X.; HUANG, S.; WU, Y.; JIA, M.; SHI, Y.; LIU, Y.; WANGYANG, P.; HE, L.; LIU, Y. CsPbBr₃ perovskite nanocrystal grown on MXene nanosheets for enhanced photoelectric detection and photocatalytic CO₂ reduction. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington D.C., v. 10, n. 21, p. 6590–6597, Oct. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02605>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 26 LI, L.; YU, Y.; YE, G. J.; GE, Q.; OU, X.; WU, H.; FENG, D.; CHEN, X. H.; ZHANG, Y. Black phosphorus field-effect transistors. **Nature Nanotechnology**, Berlim, v. 9, n. 5, p. 372–377, Mar. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.35>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 27 YANG, Y.; HOU, H.; ZOU, G.; SHI, W.; SHUAI, H.; LI, J.; JI, X. Electrochemical exfoliation of graphene-like two-dimensional nanomaterials. **Nanoscale**, Londres, v. 11, n. 1, p. 16–33, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8nr08227h>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 28 TANG, W.; TANG, S.; GUAN, X.; ZHANG, X.; XIANG, Q.; LUO, J. High-performance solid polymer electrolytes filled with vertically aligned 2D materials. **Advanced Functional Materials**, Hoboken, v. 29, n. 16, p. 1900648, Feb. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.201900648>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 29 JIN, B.; LIANG, F.; HU, Z.-Y.; WEI, P.; LIU, K.; HU, X.; TENDELOO, G. V.; LIN, Z.; LI, H.; ZHOU, X.; XIONG, Q.; ZHAI, T. Nonlayered CdSe flakes homojunctions. **Advanced Functional Materials**, Hoboken, p. 1908902, Jan. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.201908902>. Acesso em: 23 jun. 2020.

- 30 WU, G.; WANG, X.; CHEN, Y.; WU, S.; WU, B.; JIANG, Y.; SHEN, H.; LIN, T.; LIU, Q.; WANG, X.; ZHOU, P.; ZHANG, S.; HU, W.; MENG, X.; CHU, J.; WANG, J. MoTe₂ p–n homojunctions defined by ferroelectric polarization. **Advanced Materials**, Hoboken, p. 1907937, Feb. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201907937>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 31 EFTEKHARI, A. Low Voltage Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Amsterdã*, v. 7, p. 157–180, apr 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.009>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 32 LUXA, J.; MAZÁNEK, V.; PUMERA, M.; LAZAR, P.; SEDMIDUBSKÝ, D.; CALLISTI, M.; POLCAR, T.; SOFER, Z. 2H→1T phase engineering of layered tantalum disulfides in electrocatalysis: Oxygen reduction reaction. **Chemistry - A European Journal**, Hoboken, v. 23, n. 33, p. 8082–8091, may 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/chem.201701494>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 33 WU, K.; MA, H.; GAO, Y.; HU, W.; YANG, J. Highly-efficient heterojunction solar cells based on two-dimensional tellurene and transition metal dichalcogenides. **Journal of Materials Chemistry A**, Londres, v. 7, n. 13, p. 7430–7436, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9ta00280d>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 34 VOGEL, E. M.; ROBINSON, J. A. Two-Dimensional Layered Transition-Metal Dichalcogenides for Versatile Properties and Applications. **MRS Bulletin**, Cambridge University Press (CUP), v. 40, n. 07, p. 558–563, jul 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.120>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 35 POLLMANN, E.; MORBEC, J. M.; MADAUSS, L.; BRÖCKERS, L.; KRATZER, P.; SCHLEBERGER, M. Molybdenum disulfide nanoflakes grown by chemical vapor deposition on graphite: Nucleation, orientation, and charge transfer. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington D.C., v. 124, n. 4, p. 2689–2697, Jan. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10120>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 36 MOLAS, M. R.; NOGAJEWSKI, K.; SLOBODENIUK, A. O.; BINDER, J.; BARTOS, M.; POTEMSKI, M. The optical response of monolayer, few-layer and bulk tungsten disulfide. **Nanoscale**, Londres, v. 9, n. 35, p. 13128–13141, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7nr04672c>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 37 RIVERA, P.; YU, H.; SEYLER, K. L.; WILSON, N. P.; YAO, W.; XU, X. Interlayer Valley Excitons in Heterobilayers of Transition Metal Dichalcogenides. **Nature Nanotechnology**, Berlim, v. 13, n. 11, p. 1004–1015, aug 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0193-0>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 38 SHI, W.; GUO, Y.; ZHANG, Z.; GUO, W. Flexoelectricity in monolayer transition metal dichalcogenides. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington D.C., n. 23, p. 6841–6846, nov 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b03325>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 39 CAI, H.; GUO, Y.; GAO, H.; GUO, W. Tribo-Piezoelectricity in Janus Transition Metal Dichalcogenide Bilayers: A First-Principles Study. **Nano Energy**, Amsterdã, v. 56, p. 33–39, feb 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.027>. Acesso em: 23 jun. 2020.

- 40 WANG, Q. H.; KALANTAR-ZADEH, K.; KIS, A.; COLEMAN, J. N.; STRANO, M. S. Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. **Nature Nanotechnology**, Berlim, v. 7, n. 11, p. 699–712, nov 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 41 JIAO, Y.; HAFEZ, A. M.; CAO, D.; MUKHOPADHYAY, A.; MA, Y.; ZHU, H. Metallic MoS₂ for high performance energy storage and energy conversion. **Small**, Hoboken, v. 14, n. 36, p. 1800640, jul 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/sml.201800640>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 42 FRANCIS, S. A.; VELAZQUEZ, J. M.; FERRER, I. M.; TORELLI, D. A.; GUEVARRA, D.; MCDOWELL, M. T.; SUN, K.; ZHOU, X.; SAADI, F. H.; JOHN, J.; RICHTER, M. H.; HYLER, F. P.; PAPADANTONAKIS, K. M.; BRUNSCHWIG, B. S.; LEWIS, N. S. Reduction of Aqueous CO₂ to 1-Propanol at MoS₂ Electrodes. **Chemistry of Materials**, Washington D.C., v. 30, n. 15, p. 4902–4908, jun 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04428>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 43 XU, F.; ZHU, B.; CHENG, B.; YU, J.; XU, J. 1D/2D TiO₂/MoS₂ Hybrid Nanostructures for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction. **Advanced Optical Materials**, Hoboken, v. 6, n. 23, p. 1800911, oct 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adom.201800911>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 44 VOIRY, D.; SALEHI, M.; SILVA, R.; FUJITA, T.; CHEN, M.; ASEFA, T.; SHENOY, V. B.; EDA, G.; CHHOWALLA, M. Conducting MoS₂ Nanosheets as Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction. **Nano Letters**, Washington D.C., v. 13, n. 12, p. 6222–6227, nov 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl403661s>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 45 YIN, Y.; HAN, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; XU, P.; YUAN, Q.; SAMAD, L.; WANG, X.; WANG, Y.; ZHANG, Z.; ZHANG, P.; CAO, X.; SONG, B.; JIN, S. Contributions of phase, sulfur vacancies, and edges to the hydrogen evolution reaction catalytic activity of porous molybdenum disulfide nanosheets. **Journal of the American Chemical Society**, Washington D.C., v. 138, n. 25, p. 7965–7972, jun 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b03714>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 46 MAK, K. F.; SHAN, J. Photonics and Optoelectronics of 2D Semiconductor Transition Metal Dichalcogenides. **Nature Photonics**, Berlim, v. 10, n. 4, p. 216–226, apr 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.282>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 47 MANZELI, S.; OVCHINNIKOV, D.; PASQUIER, D.; YAZYEV, O. V.; KIS, A. 2D Transition Metal Dichalcogenides. **Nature Reviews Materials**, Berlim, v. 2, n. 8, p. 17033–17047, jun 2017. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/natrevmats201733.pdf>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 48 EFTEKHARI, A. Tungsten Dichalcogenides (WS₂, WSe₂, and WTe₂): Materials Chemistry and Applications. **Journal of Materials Chemistry A**, Londres, v. 5, n. 35, p. 18299–18325, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7ta04268j>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 49 CHOI, C. L.; FENG, J.; LI, Y.; WU, J.; ZAK, A.; TENNE, R.; DAI, H. WS₂ Nanoflakes from Nanotubes for Electrocatalysis. **Nano Research**, Berlim, v. 6, n. 12, p.

921–928, oct 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12274-013-0369-8>. Acesso em: 23 jun. 2020.

50 CUI, P.; CHOI, J.-H.; CHEN, W.; ZENG, J.; SHIH, C.-K.; LI, Z.; ZHANG, Z. Contrasting Structural Reconstructions, Electronic Properties, and Magnetic Orderings along Different Edges of Zigzag Transition Metal Dichalcogenide Nanoribbons. **Nano Letters**, Washington D.C., v. 17, n. 2, p. 1097–1101, jan 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04638>. Acesso em: 23 jun. 2020.

51 KRETSCHMER, S.; KOMSA, H.-P.; BØGGILD, P.; KRASHENINNIKOV, A. V. Structural transformations in two-dimensional transition-metal dichalcogenide MoS₂ under an electron beam: Insights from first-principles calculations. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington D.C., v. 8, n. 13, p. 3061–3067, jun 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b01177>. Acesso em: 23 jun. 2020.

52 SINGH, A. K.; MATHEW, K.; ZHUANG, H. L.; HENNIG, R. G. Computational Screening of 2D Materials for Photocatalysis. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington D.C., v. 6, n. 6, p. 1087–1098, mar 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jz502646d>. Acesso em: 23 jun. 2020.

53 KIBSGAARD, J.; LAURITSEN, J. V.; LÆGSGAARD, E.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, H.; BESENBACHER, F. Cluster-Support Interactions and Morphology of MoS₂ Nanoclusters in a Graphite-Supported Hydrotreating Model Catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, Washington D.C., v. 128, n. 42, p. 13950–13958, oct 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja0651106>. Acesso em: 23 jun. 2020.

54 WEI, G.; CZAPLEWSKI, D. A.; LENFERINK, E. J.; STANEV, T. K.; JUNG, I. W.; STERN, N. P. Size-Tunable Lateral Confinement in Monolayer Semiconductors. **Scientific Reports**, Berlim, v. 7, n. 1, p. 3324, jun 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03594-z>. Acesso em: 23 jun. 2020.

55 MLINAR, V. Electronic and Optical Properties of Nanostructured MoS₂ Materials: Influence of Reduced Spatial Dimensions and Edge Effects. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Londres, v. 19, n. 24, p. 15891–15902, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7cp03229c>. Acesso em: 23 jun. 2020.

56 GARCIA, J. H.; CUMMINGS, A. W.; ROCHE, S. Spin hall effect and weak antilocalization in graphene/transition metal dichalcogenide heterostructures. **Nano Letters**, Washington D.C., v. 17, n. 8, p. 5078–5083, jul 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02364>. Acesso em: 23 jun. 2020.

57 WANG, Z.; ZHAO, L.; MAK, K. F.; SHAN, J. Probing the Spin-Polarized Electronic Band Structure in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides by Optical Spectroscopy. **Nano Letters**, Washington D.C., v. 17, n. 2, p. 740–746, jan 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03855>. Acesso em: 23 jun. 2020.

58 LIN, Y.-C.; DUMCENCO, D. O.; HUANG, Y.-S.; SUENAGA, K. Atomic Mechanism of the Semiconducting-to-Metallic Phase Transition in Single-Layered MoS₂. **Nature Nanotechnology**, Berlim, v. 9, n. 5, p. 391–396, apr 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.64>. Acesso em: 23 jun. 2020.

- 59 YOO, Y.; DEGREGORIO, Z. P.; SU, Y.; KOESTER, S. J.; JOHNS, J. E. In-plane 2H-1T' MoTe₂ homojunctions synthesized by flux-controlled phase engineering. **Advanced Materials**, Hoboken, v. 29, n. 16, p. 1605461, feb 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201605461>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 60 CHIA, X.; PUMERA, M. Layered transition metal dichalcogenide electrochemistry: Journey across the periodic table. **Chemical Society Reviews**, Londres, v. 47, n. 15, p. 5602–5613, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7cs00846e>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 61 ZHOU, J.; LIN, J.; HUANG, X.; ZHOU, Y.; CHEN, Y.; XIA, J.; WANG, H.; XIE, Y.; YU, H.; LEI, J.; WU, D.; LIU, F.; FU, Q.; ZENG, Q.; HSU, C.-H.; YANG, C.; LU, L.; YU, T.; SHEN, Z.; LIN, H.; YAKOBSON, B. I.; LIU, Q.; SUENAGA, K.; LIU, G.; LIU, Z. A Library of Atomically Thin Metal Chalcogenides. **Nature**, Berlim, v. 556, n. 7701, p. 355–359, apr 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0008-3>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 62 CAIN, J. D.; SHI, F.; WU, J.; DRAVID, V. P. Growth Mechanism of Transition Metal Dichalcogenide Monolayers: The Role of Self-Seeding Fullerene Nuclei. **ACS Nano**, Washington D.C., v. 10, n. 5, p. 5440–5445, may 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b01705>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 63 HONG, S.; KRISHNAMOORTHY, A.; RAJAK, P.; TIWARI, S.; MISAWA, M.; SHIMOJO, F.; KALIA, R. K.; NAKANO, A.; VASHISHTA, P. Computational synthesis of MoS₂ layers by reactive molecular dynamics simulations: Initial sulfidation of MoO₃ surfaces. **Nano Letters**, Washington D.C., v. 17, n. 8, p. 4866–4872, jul 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01727>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 64 CHENG, F.; HU, Z.; XU, H.; SHAO, Y.; SU, J.; CHEN, Z.; JI, W.; LOH, K. P. Interface engineering of Au(111) for the growth of 1T'-MoSe₂. **ACS Nano**, Washington D.C., p. 2316–2323, Jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b09054>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 65 BESSE, R.; CATURELLO, N. A. M. S.; BASTOS, C. M. O.; GUEDES-SOBRINHO, D.; LIMA, M. P.; SIPAHI, G. M.; DA SILVA, J. L. F. Size-Induced Phase Evolution of MoSe₂ Nanoflakes Revealed by Density Functional Theory. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington D.C., v. 122, n. 35, p. 20483–20488, aug 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03254>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 66 WANG, S.; RONG, Y.; FAN, Y.; PACIOS, M.; BHASKARAN, H.; HE, K.; WARNER, J. H. Shape evolution of monolayer MoS₂ crystals grown by chemical vapor deposition. **Chemistry of Materials**, Washington D.C., v. 26, n. 22, p. 6371–6379, Nov. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm5025662>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 67 CAO, D.; SHEN, T.; LIANG, P.; CHEN, X.; SHU, H. Role of chemical potential in flake shape and edge properties of monolayer MoS₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington D.C., v. 119, n. 8, p. 4294–4301, Feb. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp5097713>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 68 HELVEG, S.; LAURITSEN, J. V.; LÆGSGAARD, E.; STENSGAARD, I.; NØRSKOV, J. K.; CLAUSEN, B. S.; TOPSØE, H.; BESENBACHER, F. Atomic-Scale Structure of Single-Layer MoS₂ Nanoclusters. **Physical Review Letters**, College Park,

v. 84, n. 5, p. 951–954, jan 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.84.951>. Acesso em: 23 jun. 2020.

69 SILVA, A. C. H. D.; CATURELLO, N. A. M. S.; BESSE, R.; LIMA, M. P.; DA SILVA, J. L. F. Edge, size, and shape effects on WS₂, WSe₂, and WTe₂ nanoflake stability: Design principles from an ab initio investigation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Londres, v. 21, n. 41, p. 23076–23084, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9cp03698a>. Acesso em: 23 jun. 2020.

70 KERTESZ, M.; HOFFMANN, R. Octahedral vs. trigonal-prismatic coordination and clustering in transition-metal dichalcogenides. **Journal of the American Chemical Society**, Washington D.C., v. 106, n. 12, p. 3453–3460, June 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00324a012>. Acesso em: 23 jun. 2020.

71 HASHEMI, Z.; RAFIEZADEH, S.; HAFIZI, R.; HASHEMIFAR, S. J.; AKBARZADEH, H. First-Principles Study of MoS₂ and MoSe₂ Nanoclusters in the Framework of Evolutionary Algorithm and Density Functional Theory. **Chemical Physics Letters**, Amsterdã, v. 698, p. 41–50, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.03.008>. Acesso em: 23 jun. 2020.

72 OGANOV, A. R.; GLASS, C. W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications. **The Journal of Chemical Physics**, College Park, v. 124, n. 24, p. 244704, June 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.2210932>. Acesso em: 23 jun. 2020.

73 LYAKHOV, A. O.; OGANOV, A. R.; STOKES, H. T.; ZHU, Q. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX. **Computer Physics Communications**, Amsterdã, v. 184, n. 4, p. 1172–1182, Apr. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.12.009>. Acesso em: 23 jun. 2020.

74 KARTHIKEYAN, J.; KOMSA, H.-P.; BATZILL, M.; KRASHENINNIKOV, A. V. Which transition metal atoms can be embedded into two-dimensional molybdenum dichalcogenides and add magnetism? **Nano Letters**, Washington D.C., v. 19, n. 7, p. 4581–4587, June 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01555>. Acesso em: 23 jun. 2020.

75 OH, S.; LIM, J. Y.; IM, S.; CHOI, H. J. Stability, efficiency, and mechanism of n-type doping by hydrogen adatoms in two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 100, n. 8, p. 085416, Aug. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevb.100.085416>. Acesso em: 23 jun. 2020.

76 SHI, Y.; SONG, B.; SHAHBAZIAN-YASSAR, R.; ZHAO, J.; SAIDI, W. A. Experimentally validated structures of supported metal nanoclusters on MoS₂. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington D.C., v. 9, n. 11, p. 2972–2978, May 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b01233>. Acesso em: 23 jun. 2020.

77 CACIUC, V.; ATODIRESEI, N.; BLÜGEL, S. Ab initio study of magnetic nanopatterning of a hybrid transition metal dichalcogenides/Ir(111) system via magnetic clusters. **American Physical Society**, v. 3, n. 9, p. 094002, Sept. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.3.094002>. Acesso em: 23 jun. 2020.

- 78 BURMAN, D.; SANTRA, S.; PRAMANIK, P.; GUHA, P. K. Pt decorated MoS₂ nanoflakes for ultrasensitive resistive humidity sensor. **Nanotechnology**, Bristol: IOP Publishing, v. 29, n. 11, p. 115504, 2018. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/aaa79d/meta>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 79 CHEN, W. Y.; YEN, C.-C.; XUE, S.; WANG, H.; STANCIU, L. A. Surface functionalization of layered molybdenum disulfide for the selective detection of volatile organic compounds at room temperature. Washington D.C., v. 11, n. 37, p. 34135–34143, Aug. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13827>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 80 SOHN, A.; MOON, H.; KIM, J.; SEO, M.; MIN, K.-A.; LEE, S. W.; YOON, S.; HONG, S.; KIM, D.-W. Band alignment at au/MoS₂ contacts: Thickness dependence of exfoliated flakes. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington D.C., v. 121, n. 40, p. 22517–22522, Sept. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07511>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 81 SOLANKI, S.; SONI, A.; PANDEY, M. K.; BIRADAR, A.; SUMANA, G. Langmuir–blodgett nanoassemblies of the MoS₂–au composite at the air–water interface for dengue detection. Washington D.C., v. 10, n. 3, p. 3020–3028, Jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14391>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 82 TAN, C.; ZHANG, H. Epitaxial growth of hetero-nanostructures based on ultrathin two-dimensional nanosheets. **Journal of the American Chemical Society**, Washington D.C., v. 137, n. 38, p. 12162–12174, sep 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03590>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 83 LIN, M.; WU, D.; ZHOU, Y.; HUANG, W.; JIANG, W.; ZHENG, W.; ZHAO, S.; JIN, C.; GUO, Y.; PENG, H.; LIU, Z. Controlled growth of atomically thin In₂Se₃ flakes by van der waals epitaxy. **Journal of the American Chemical Society**, Washington D.C., v. 135, n. 36, p. 13274–13277, Aug. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja406351u>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 84 YANG, W.; KAWAI, H.; BOSMAN, M.; TANG, B.; CHAI, J.; TAY, W. L.; YANG, J.; SENG, H. L.; ZHU, H.; GONG, H.; LIU, H.; GOH, K. E. J.; WANG, S.; CHI, D. Interlayer interactions in 2d WS₂/MoS₂ heterostructures monolithically grown by in situ physical vapor deposition. **Nanoscale**, Londres, v. 10, n. 48, p. 22927–22936, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8nr07498d>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 85 HUANG, C.; WU, S.; SANCHEZ, A. M.; PETERS, J. J. P.; BEANLAND, R.; ROSS, J. S.; RIVERA, P.; YAO, W.; COBDEN, D. H.; XU, X. Lateral heterojunctions within monolayer MoSe₂–WSe₂ semiconductors. **Nature Materials**, Berlim, v. 13, n. 12, p. 1096–1101, Aug. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat4064>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 86 LONG, X.; QIU, W.; WANG, Z.; WANG, Y.; YANG, S. Recent advances in transition metal–based catalysts with heterointerfaces for energy conversion and storage. **Materials Today Chemistry**, Amsterdã, v. 11, p. 16–28, Mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.09.003>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 87 KANG, J.; LIU, W.; SARKAR, D.; JENA, D.; BANERJEE, K. Computational study of metal contacts to monolayer transition-metal dichalcogenide semiconductors. **Physical**

Review X, American Physical Society, v. 4, n. 3, p. 031005, July 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevx.4.031005>. Acesso em: 23 jun. 2020.

88 LI, Y.; MAJEWSKI, M. B.; ISLAM, S. M.; HAO, S.; MURTHY, A. A.; DISTEFANO, J. G.; HANSON, E. D.; XU, Y.; WOLVERTON, C.; KANATZIDIS, M. G.; WASIELEWSKI, M. R.; CHEN, X.; DRAVID, V. P. Morphological engineering of winged $\text{Au}@ \text{MoS}_2$ heterostructures for electrocatalytic hydrogen evolution. **Nano Letters**, Washington D.C., v. 18, n. 11, p. 7104–7110, Oct. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03109>. Acesso em: 23 jun. 2020.

89 WANG, Z.; WANG, X.; ZHU, X.; LV, J.; ZHANG, J.; ZHU, Q.; DAI, Z. Fabrication of non-destructive and enhanced electrochemiluminescence interface for reusable detection of cell-released dopamine. **Sensors and Actuators B**, Amsterdã, v. 285, p. 438–444, Apr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.087>. Acesso em: 23 jun. 2020.

90 LEE, S.; PARK, J.; YUN, Y.; LEE, J.; HEO, J. Enhanced photoresponsivity of multilayer MoS_2 phototransistor using localized Au schottky junction formed by spherical-lens photolithography. **Advanced Materials Interfaces**, Hoboken, v. 6, n. 8, p. 1900053, Mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/admi.201900053>. Acesso em: 23 jun. 2020.

91 LAN, Y.; HU, C.; DENG, H.; SUN, L.; YUAN, S.; WANG, J.; YU, X.; YANG, X.; ZHOU, Y.; SONG, H.; HUANG, X. MoO_x/Au schottky-gated field-effect transistors and their fast inverters. **Advanced Electronic Materials**, Hoboken, v. 5, n. 8, p. 1900086, June 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aelm.201900086>. Acesso em: 23 jun. 2020.

92 TAN, H.; FAN, Y.; ZHOU, Y.; CHEN, Q.; XU, W.; WARNER, J. H. Ultrathin 2D photodetectors utilizing chemical vapor deposition grown WS_2 with graphene electrodes. **ACS Nano**, Washington D.C., v. 10, n. 8, p. 7866–7873, July 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03722>. Acesso em: 23 jun. 2020.

93 YEH, C.-H.; CHEN, H.-C.; LIN, H.-C.; LIN, Y.-C.; LIANG, Z.-Y.; CHOU, M.-Y.; SUENAGA, K.; CHIU, P.-W. Ultrafast monolayer $\text{In}/\text{Gr}-\text{WS}_2-\text{Gr}$ hybrid photodetectors with high gain. **ACS Nano**, Washington D.C., v. 13, n. 3, p. 3269–3279, Feb. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09032>. Acesso em: 23 jun. 2020.

94 GONG, C.; HUANG, C.; MILLER, J.; CHENG, L.; HAO, Y.; COBDEN, D.; KIM, J.; RUOFF, R. S.; WALLACE, R. M.; CHO, K.; XU, X.; CHABAL, Y. J. Metal contacts on physical vapor deposited monolayer MoS_2 . **ACS Nano**, Washington D.C., v. 7, n. 12, p. 11350–11357, Nov. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn4052138>. Acesso em: 23 jun. 2020.

95 SONG, B.; HE, K.; YUAN, Y.; SHARIFI-ASL, S.; CHENG, M.; LU, J.; SAIDI, W. A.; SHAHBAZIAN-YASSAR, R. In situ study of nucleation and growth dynamics of Au nanoparticles on MoS_2 nanoflakes. **Nanoscale**, Londres, v. 10, n. 33, p. 15809–15818, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8nr03519a>. Acesso em: 23 jun. 2020.

96 SONG, Y.-F.; MCMILLAN, N.; LONG, D.-L.; KANE, S.; MALM, J.; RIEHLE, M. O.; PRADEEP, C. P.; GADEGAARD, N.; CRONIN, L. Micropatterned surfaces with covalently grafted unsymmetrical polyoxometalate-hybrid clusters lead to selective cell

adhesion. **Journal of the American Chemical Society**, Washington D.C., v. 131, n. 4, p. 1340–1341, Feb. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja807091v>. Acesso em: 23 jun. 2020.

97 HONG, W.; LI, H.; LIU, S.-X.; FU, Y.; LI, J.; KALIGINEDI, V.; DECURTINS, S.; WANDLOWSKI, T. Trimethylsilyl-terminated oligo(phenylene ethynylene)s: An approach to single-molecule junctions with covalent Au–C σ -bonds. **Journal of the American Chemical Society**, Washington D.C., v. 134, n. 47, p. 19425–19431, Nov. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja307544w>. Acesso em: 23 jun. 2020.

98 SAIDI, W. A. Trends in the adsorption and growth morphology of metals on the MoS₂ (001) surface. **Crystal Growth & Design**, Washington D.C., v. 15, n. 7, p. 3190–3200, June 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00269>. Acesso em: 23 jun. 2020.

99 PORTER, L. A.; CHOI, H. C.; RIBBE, A. E.; BURIK, J. M. Controlled electroless deposition of noble metal nanoparticle films on germanium surfaces. **Nano Letters**, Washington D.C., v. 2, n. 10, p. 1067–1071, Oct. 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl025677u>. Acesso em: 23 jun. 2020.

100 SAYED, S. Y.; WANG, F.; MALAC, M.; MELDRUM, A.; EGERTON, R. F.; BURIK, J. M. Heteroepitaxial growth of gold nanostructures on silicon by galvanic displacement. **ACS Nano**, Washington D.C., v. 3, n. 9, p. 2809–2817, Aug. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn900685a>. Acesso em: 23 jun. 2020.

101 GONG, C.; COLOMBO, L.; WALLACE, R. M.; CHO, K. The unusual mechanism of partial fermi level pinning at metal–MoS₂ interfaces. **Nano Letters**, Washington D.C., v. 14, n. 4, p. 1714–1720, Mar. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl403465v>. Acesso em: 23 jun. 2020.

102 LIU, L.; XU, N.; ZHANG, Y.; ZHAO, P.; CHEN, H.; DENG, S. Van der waals bipolar junction transistor using vertically stacked two-dimensional atomic crystals. **Advanced Functional Materials**, Hoboken, v. 29, n. 17, p. 1807893, Feb. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.201807893>. Acesso em: 23 jun. 2020.

103 MAO, R.; KONG, B. D.; KIM, K. W. Thermal transport properties of metal/MoS₂ interfaces from first principles. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 116, n. 3, p. 034302, July 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4890347>. Acesso em: 23 jun. 2020.

104 BAMPOULIS, P.; BREMEN, R. van; YAO, Q.; POELSEMA, B.; ZANDVLIET, H. J. W.; SOTTHEWES, K. Defect dominated charge transport and fermi level pinning in MoS₂/metal contacts. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington D.C., v. 9, n. 22, p. 19278–19286, May 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02739>. Acesso em: 23 jun. 2020.

105 ZHANG, H.; ZHU, J.; ZHANG, H.; ZHANG, J.; ZHANG, Y.; LU, Z.-H. The structural, electronic and catalytic properties of Au_n ($n = 1 - 4$) nanoclusters on monolayer MoS₂. **RSC Advances**, Londres, v. 7, n. 67, p. 42529–42540, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7ra07591j>. Acesso em: 23 jun. 2020.

- 106 JU, W.; LI, T.; SU, X.; LI, H.; LI, X.; MA, D. Au cluster adsorption on perfect and defective MoS₂ monolayers: Structural and electronic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Londres, v. 19, n. 31, p. 20735–20748, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7cp03062b>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 107 RADISAVLJEVIC, B.; RADENOVIC, A.; BRIVIO, J.; GIACOMETTI, V.; KIS, A. Single-layer MoS₂ transistors. **Nature Nanotechnology**, Berlim, v. 6, n. 3, p. 147–150, Jan. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 108 LEE, I.; KIM, J. N.; KANG, W. T.; SHIN, Y. S.; LEE, B. H.; YU, W. J. Schottky barrier variable graphene/multilayer-MoS₂ heterojunction transistor used to overcome short channel effects. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington D.C., v. 12, n. 2, p. 2854–2861, Dec. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18577>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 109 ZHANG, W.; CHUU, C.-P.; HUANG, J.-K.; CHEN, C.-H.; TSAI, M.-L.; CHANG, Y.-H.; LIANG, C.-T.; CHEN, Y.-Z.; CHUEH, Y.-L.; HE, J.-H.; CHOU, M.-Y.; LI, L.-J. Ultrahigh-gain photodetectors based on atomically thin graphene-MoS₂ heterostructures. **Scientific Reports**, Berlim, v. 4, n. 1, p. 3826, Jan. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep03826>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 110 CHEN, C.; FENG, Z.; FENG, Y.; YUE, Y.; QIN, C.; ZHANG, D.; FENG, W. Large-scale synthesis of a uniform film of bilayer MoS₂ on graphene for 2D heterostructure phototransistors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, Washington D.C., v. 8, n. 29, p. 19004–19011, July 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00751>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 111 WANG, H.; TRAN, D.; QIAN, J.; DING, F.; LOSIC, D. MoS₂/graphene composites as promising materials for energy storage and conversion applications. **Advanced Materials Interface**, Hoboken, v. 6, n. 20, p. 1900915, Sept. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/admi.201900915>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 112 ZHANG, X.; YANG, H.; HOU, W.; ZHENG, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, R.; DENG, C.; ZHANG, X.; QIN, S. Twist-angle modulation of exciton absorption in MoS₂/graphene heterojunctions. **Applied Physics Letters**, College Park, v. 115, n. 18, p. 181901, Oct. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.5116325>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 113 PHAM, T.; RAMNANI, P.; VILLARREAL, C. C.; LOPEZ, J.; DAS, P.; LEE, I.; NEUPANE, M. R.; RHEEM, Y.; MULCHANDANI, A. MoS₂-graphene heterostructures as efficient organic compounds sensing 2D materials. **Carbon**, Amsterdã, v. 142, p. 504–512, Feb. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.079>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 114 HONG, H. S.; PHUONG, N. H.; HUONG, N. T.; NAM, N. H.; HUE, N. T. Highly sensitive and low detection limit of resistive NO₂ gas sensor based on a MoS₂/graphene two-dimensional heterostructures. **Applied Surface Science**, Amsterã, v. 492, p. 449–454, Oct. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.230>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 115 DAVID, A.; RAKYTA, P.; KORMÁNYOS, A.; BURKARD, G. Induced spin-orbit coupling in twisted graphene–transition metal dichalcogenide heterobilayers: Twistronics

meets spintronics. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 100, n. 8, p. 085412, Aug. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevb.100.085412>. Acesso em: 23 jun. 2020.

116 ZHU, S.; POCHET, P.; JOHNSON, H. T. Controlling rotation of two-dimensional material flakes. **ACS Nano**, Washington D.C., v. 13, n. 6, p. 6925–6931, May 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b01794>. Acesso em: 23 jun. 2020.

117 ARTYUKHOV, V. I.; HU, Z.; ZHANG, Z.; YAKOBSON, B. I. Topochemistry of Bowtie- and Star-Shaped Metal Dichalcogenide Nanoisland Formation. **Nano Letters**, Washington D.C., v. 16, n. 6, p. 3696–3702, may 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00986>. Acesso em: 23 jun. 2020.

118 JAVAID, M.; DRUMM, D. W.; RUSSO, S. P.; GREENTREE, A. D. A study of size-dependent properties of MoS₂ monolayer nanoflakes using density-functional theory. **Scientific Reports**, Berlim, v. 7, n. 1, p. 9775 – 9785, Aug. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09305-y>. Acesso em: 23 jun. 2020.

119 CHEN, W.; GU, J.; LIU, Q.; LUO, R.; YAO, L.; SUN, B.; ZHANG, W.; SU, H.; CHEN, B.; LIU, P.; ZHANG, D. Quantum Dots of 1T Phase Transitional Metal Dichalcogenides Generated via Electrochemical Li Intercalation. **ACS Nano**, Washington D.C., v. 12, n. 1, p. 308–316, dec 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06364>. Acesso em: 23 jun. 2020.

120 LIU, X.; BALLA, I.; BERGERON, H.; CAMPBELL, G. P.; BEDZYK, M. J.; HERSAM, M. C. Rotationally commensurate growth of MoS₂ on epitaxial graphene. **ACS Nano**, Washington D.C., v. 10, n. 1, p. 1067–1075, Nov. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06398>. Acesso em: 23 jun. 2020.

121 DI FELICE, D.; ABAD, E.; GONZÁLEZ, C.; SMOGUNOV, A.; DAPPE, Y. J. Angle dependence of the local electronic properties of the graphene/MoS₂ interface determined by ab initio calculations. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 50, n. 17, p. 17LT02, Mar. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa64fe>. Acesso em: 23 jun. 2020.

122 SHI, J.; ZHOU, X.; HAN, G.-F.; LIU, M.; MA, D.; SUN, J.; LI, C.; JI, Q.; ZHANG, Y.; SONG, X.; LANG, X.-Y.; JIANG, Q.; LIU, Z.; ZHANG, Y. Narrow-gap quantum wires arising from the edges of monolayer MoS₂ synthesized on graphene. **Advanced Materials Interface**, Hoboken, v. 3, n. 17, p. 1600332, July 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/admi.201600332>. Acesso em: 23 jun. 2020.

123 PAULING, L. **The Nature of the Chemical Bond**. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1960. v. 260.

124 SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **Physical Review**, American Physical Society, v. 28, n. 6, p. 1049–1070, Dec. 1926. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrev.28.1049>. Acesso em: 23 jun. 2020.

125 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annals of Physics**, Hoboken, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>. Acesso em: 23 jun. 2020.

- 126 REIMERS, J. R.; MCKEMMISH, L. K.; MCKENZIE, R. H.; HUSH, N. S. Non-adiabatic effects in thermochemistry, spectroscopy and kinetics: the general importance of all three born–oppenheimer breakdown corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Londres, v. 17, n. 38, p. 24641–24665, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5cp02238j>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 127 GOLDSMITH, Z. K.; LAM, Y. C.; SOUDACKOV, A. V.; HAMMES-SCHIFFER, S. Proton discharge on a gold electrode from triethylammonium in acetonitrile: Theoretical modeling of potential-dependent kinetic isotope effects. **Journal of the American Chemical Society**, Washington D.C., v. 141, n. 2, p. 1084–1090, Dec. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11826>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 128 DIRAC, P. A. M. On the theory of quantum mechanics. **Proceedings of the Royal Society of London A**, Londres, v. 112, n. 762, p. 661–677, Oct. 1926. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rspa.1926.0133>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 129 LESTRANGE, P. J.; HOFFMANN, M. R.; LI, X. Time-dependent configuration interaction using the graphical unitary group approach: Nonlinear electric properties. In: **Novel Electronic Structure Theory: General Innovations and Strongly Correlated Systems**. Amsterdã, 2018. p. 295–313. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/bs.aiq.2017.06.003>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 130 ARGAMAN, N.; MAKOV, G. Density functional theory: An introduction. **American Journal of Physics**, American Association of Physics Teachers (AAPT), v. 68, n. 1, p. 69–79, Jan. 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1119/1.19375>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 131 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, American Physical Society, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, Nov. 1964. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 132 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, American Physical Society, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, Nov. 1965. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 133 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, June 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevb.45.13244>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 134 PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **The Journal of Chemical Physics**, College Park, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, 1996. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.472933>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 135 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, College Park, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, oct 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>. Acesso em: 23 jun. 2020.

- 136 ZABIHI, A.; INCERTI, S.; FRANCIS, Z.; FOROZANI, G.; SEMSARHA, F.; MOSLEHI, A.; REZAEIAN, P.; BERNAL, M. A. Computational approach to determine the relative biological effectiveness of fast neutrons using the Geant4-DNA toolkit and a DNA atomic model from the protein data bank. **Physical Review E**, American Physical Society, v. 99, n. 5, p. 052404, May 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physreve.99.052404>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 137 GATTO, E.; KUBITZKY, S.; SCHRIEVER, M.; CESARONI, S.; MAZZUCA, C.; MARAFON, G.; VENANZI, M.; DE ZOTTI, M. Building supramolecular DNA-inspired nanowires on gold surfaces: From 2D to 3D. **Angewandte Chemie International Edition**, Hoboken, v. 58, n. 22, p. 7308–7312, Apr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201901683>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 138 SUN, N.; WU, A.; YU, Y.; GAO, X.; ZHENG, L. Polyoxometalate-based photochromic supramolecular hydrogels with highly ordered spherical and cylindrical micellar nanostructures. **Chemistry - A European Journal**, Hoboken, v. 25, n. 24, p. 6203–6211, Apr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/chem.201900478>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 139 THURN, H.; HOFFMANN, H. Evidence of sticky contacts between wormlike micelles in viscoelastic surfactant solutions. **Langmuir**, Washington D.C., v. 35, n. 37, p. 12192–12204, Aug. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02120>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 140 VOLOKITIN, A. I.; PERSSON, B. N. J. Quantum field theory of van der waals friction. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 74, n. 20, p. 205413, Nov. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevb.74.205413>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 141 DISTASIO, R. A.; LILIENFELD, O. A. von; TKATCHENKO, A. Collective many-body van der waals interactions in molecular systems. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 109, n. 37, p. 14791–14795, Aug. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.1208121109>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 142 GRIMME, S. Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jcc.20078>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 143 _____. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 144 GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-d) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of Chemical Physics**, College Park, v. 132, n. 15, p. 154104, Apr. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3382344>. Acesso em: 23 jun. 2020.

- 145 GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, Mar. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 146 SCHWARZ, K.; BLAHA, P.; MADSEN, G. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences. **Computer Physics Communications**, Amsterdã, v. 147, n. 1-2, p. 71–76, Aug. 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0010-4655\(02\)00206-0](https://doi.org/10.1016/s0010-4655(02)00206-0). Acesso em: 23 jun. 2020.
- 147 DELLEY, B. DMol, a standard tool for density functional calculations: Review and advances. In: **Journal of Theoretical and Computational Chemistry**. Amsterdã, 1995. p. 221–254. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s1380-7323\(05\)80037-8](https://doi.org/10.1016/s1380-7323(05)80037-8). Acesso em: 23 jun. 2020.
- 148 GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCCIONI, M.; DABO, I.; CORSO, A. D.; GIRONCOLI, S. D.; FABRIS, S.; FRATESI, G.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U.; GOUGOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; MARTIN-SAMOS, L.; MARZARI, N.; MAURI, F.; MAZZARELLO, R.; PAOLINI, S.; PASQUARELLO, A.; PAULATTO, L.; SBRACCIA, C.; SCANDOLO, S.; SCLAUZERO, G.; SEITSONEN, A. P.; SMOGUNOV, A.; UMARI, P.; WENTZCOVITCH, R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: condensed matter**, Bristol, v. 21, n. 39, p. 395502, Sept. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 149 BLUM, V.; GEHRKE, R.; HANKE, F.; HAVU, P.; HAVU, V.; REN, X.; REUTER, K.; SCHEFFLER, M. Ab Initio Molecular Simulations With Numeric Atom-Centered Orbitals. **Computer Physics Communications**, Amsterdã, v. 180, n. 11, p. 2175–2196, nov 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.06.022>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 150 GEHRKE, R.; REUTER, K. Assessing the Efficiency of First-Principles Basin-Hopping Sampling. **Physical Review B**, College Park, v. 79, n. 8, p. 085412, feb 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevb.79.085412>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 151 CHEN, M.; DIXON, D. A. Tree Growth—Hybrid Genetic Algorithm for Predicting the Structure of Small $(\text{TiO}_2)_n$, $n = 2 - 13$, Nanoclusters. **Journal of Chemical Theory and Computation**, Washington D.C., v. 9, n. 7, p. 3189–3200, jun 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ct400105c>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 152 LENTHE, E. van; SNIJDERS, J. G.; BAERENDS, E. J. The Zero-Order Regular Approximation for Relativistic Effects: The Effect of Spin–Orbit Coupling in Closed Shell Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, College Park, v. 105, n. 15, p. 6505–6516, oct 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.472460>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 153 GUEDES-SOBRINHO, D.; NOMIYAMA, R. K.; CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; Da Silva, J. L. F. Structure, Electronic, and Magnetic Properties of Binary

Pt_nTM_{55-n} (TM = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Nanoclusters: A Density Functional Theory Investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington D.C., v. 119, n. 27, p. 15669–15679, jun 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02242>. Acesso em: 23 jun. 2020.

154 DA SILVA, J. L. F. Effective Coordination Concept Applied for Phase Change (GeTe)_m(Sb₂Te₃)_n Compounds. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 109, n. 2, p. 023502, jan 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3533422>. Acesso em: 23 jun. 2020.

155 BATISTA, K. E. A.; Da Silva, J. L. F.; PIOTROWSKI, M. J. Ab Initio Investigation of the Role of Atomic Radius in the Structural Formation of Pt_nTM_{55-n} (TM = Y, Zr, Nb, Mo, and Tc) Nanoclusters. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington D.C., v. 122, n. 13, p. 7444–7454, mar 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05714>. Acesso em: 23 jun. 2020.

156 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, International Union of Crystallography (IUCr), v. 32, n. 5, p. 751–767, Sept. 1976. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>. Acesso em: 23 jun. 2020.

157 HOPPE, R. The coordination number– an “inorganic chameleon”. **Angewandte Chemie International Edition**, Hoboken, v. 9, n. 1, p. 25–34, jan 1970. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.197000251>. Acesso em: 23 jun. 2020.

158 CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. F. Evolution of the Structural, Energetic, and Electronic Properties of the 3d, 4d, and 5d Transition-Metal clusters (30 TM_n Systems for n = 2 – 15): A Density Functional Theory Investigation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Londres, v. 19, n. 23, p. 15484–15502, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7cp02240a>. Acesso em: 23 jun. 2020.

159 BASTOS, C. M. O.; BESSE, R.; SILVA, J. L. F. D.; SIPAHI, G. M. Ab initio investigation of structural stability and exfoliation energies in transition metal dichalcogenides based on ti-, v-, and mo-group elements. *American Physical Society*, v. 3, n. 4, p. 044002, Apr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.3.044002>. Acesso em: 23 jun. 2020.

160 ZHAI, H.; ALEXANDROVA, A. N. Fluxionality of Catalytic Clusters: When It Matters and How to Address It. **ACS Catalysis**, Washington D.C., v. 7, n. 3, p. 1905–1911, feb 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03243>. Acesso em: 23 jun. 2020.

161 ZIBORDI-BESSE, L.; SEMINOVSKI, Y.; ROSALINO, I.; GUEDES-SOBRINHO, D.; SILVA, J. L. F. D. Physical and chemical properties of unsupported (MO₂)_n clusters for M = ti, zr, or ce and n = 1–15: A density functional theory study combined with the tree-growth scheme and euclidean similarity distance algorithm. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington D.C., v. 122, n. 48, p. 27702–27712, nov 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08299>. Acesso em: 23 jun. 2020.

162 HIRSHFELD, F. L. Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities. **Theoretica Chimica Acta**, Berlin America, v. 44, n. 2, p. 129–138, 1977. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/bf00549096>. Acesso em: 23 jun. 2020.

- 163 WANG, L.-S. Covalent gold. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Londres, v. 12, n. 31, p. 8694–8705, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c003886e>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 164 PUIGDOLLERS, A. R.; ILLAS, F.; PACCHIONI, G. Effect of nanostructuring on the reactivity of zirconia: A DFT-u study of Au atom adsorption. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington D.C., v. 120, n. 31, p. 17604–17612, July 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05685>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 165 YILMAZ, D. E.; LOTFI, R.; ASHRAF, C.; HONG, S.; DUIN, A. C. van. Defect design of two-dimensional MoS₂ structures by using a graphene layer and potato stamp concept. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington D.C., v. 122, n. 22, p. 11911–11917, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02991>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 166 LAURITSEN, J. V.; KIBSGAARD, J.; HELVEG, S.; TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; LÆGSGAARD, E.; BESENBACHER, F. Size-Dependent Structure of MoS₂ Nanocrystals. **Nature Nanotechnology**, Berlim, v. 2, n. 1, p. 53–58, jan 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2006.171>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 167 PIERUCCI, D.; HENCK, H.; AVILA, J.; BALAN, A.; NAYLOR, C. H.; PATRIARCHE, G.; DAPPE, Y. J.; SILLY, M. G.; SIROTTI, F.; JOHNSON, A. T. C.; ASENSIO, M. C.; OUEGH, A. Band alignment and minigaps in monolayer MoS₂-graphene van der waals heterostructures. **Nano Letters**, Washington D.C., v. 16, n. 7, p. 4054–4061, June 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00609>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 168 FEI, L.; XU, M.; JIANG, J.; NG, S. M.; SHU, L.; SUN, L.; XIE, K.; HUANG, H.; LEUNG, C. W.; MAK, C. L.; WANG, Y. Three-dimensional macroporous graphene monoliths with entrapped MoS₂ nanoflakes from single-step synthesis for high-performance sodium-ion batteries. **RSC Advances**, Londres, v. 8, n. 5, p. 2477–2484, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7ra12617d>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 169 NAKADA, K.; ISHII, A. Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation. **Solid State Communications**, Amsterdã, v. 151, n. 1, p. 13–16, Jan. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.10.036>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 170 YAN, R.; ZHANG, Q.; LI, W.; CALIZO, I.; SHEN, T.; RICHTER, C. A.; HIGHT-WALKER, A. R.; LIANG, X.; SEABAUGH, A.; JENA, D.; XING, H. G.; GUNDLACH, D. J.; NGUYEN, N. V. Determination of graphene work function and graphene-insulator-semiconductor band alignment by internal photoemission spectroscopy. **Applied Physics Letters**, Londres, v. 101, n. 2, p. 022105, July 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4734955>.
- 171 SHI, Y.; KIM, K. K.; REINA, A.; HOFMANN, M.; LI, L.-J.; KONG, J. Work function engineering of graphene electrode via chemical doping. **ACS Nano**, Washington D.C., v. 4, n. 5, p. 2689–2694, Apr. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn1005478>.
- 172 RÊGO, C. R. C.; TERESHCHUK, P.; OLIVEIRA, L. N.; SILVA, J. L. F. D. Graphene-supported small transition-metal clusters: A density functional theory investigation within van der Waals corrections. **Physical Review B**, College Park, v. 95, n. 23, p. 235422, June 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevb.95.235422>. Acesso em: 23 jun. 2020.

- 173 LEE, J.-H.; CHOI, Y.-K.; KIM, H.-J.; SCHEICHER, R. H.; CHO, J.-H. Physisorption of DNA nucleobases on h-BN and graphene: vdW-corrected DFT calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington D.C., v. 117, n. 26, p. 13435–13441, June 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp402403f>.
- 174 CHAN, K. T.; NEATON, J. B.; COHEN, M. L. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. **Physical Review B**, College Park, v. 77, n. 23, p. 235430, June 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevb.77.235430>.
- 175 CABRAL, L.; SABINO, F. P.; LIMA, M. P.; MARQUES, G. E.; LOPEZ-RICHARD, V.; SILVA, J. L. F. D. Azobenzene adsorption on the MoS₂(0001) surface: A density functional investigation within van der waals corrections. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington D.C. (ACS), v. 122, n. 33, p. 18895–18901, July 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03068>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 176 PAPAGNO, M.; RUSPONI, S.; SHEVERDYAEVA, P. M.; VLAIC, S.; ETZKORN, M.; PACILÉ, D.; MORAS, P.; CARBONE, C.; BRUNE, H. Large band gap opening between graphene dirac cones induced by Na adsorption onto an Ir superlattice. **ACS Nano**, Washington D.C. (ACS), v. 6, n. 1, p. 199–204, Dec. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn203841q>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 177 GOLDSMITH, B. R.; FLORIAN, J.; LIU, J.-X.; GRUENE, P.; LYON, J. T.; RAYNER, D. M.; FIELICKE, A.; SCHEFFLER, M.; GHIRINGHELLI, L. M. Two-to-three dimensional transition in neutral gold clusters: The crucial role of van der waals interactions and temperature. **Physical Review Materials**, College Park, v. 3, n. 1, p. 016002, Jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.3.016002>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 178 BURCHART, E. de V.; VERHEIJ, V.; BEKKUM, H. van; GRAAF, B. van de. A consistent molecular mechanics force field for all-silica zeolites. **Zeolites**, Amsterdã, v. 12, n. 2, p. 183–189, Feb. 1992. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(92\)90082-z](https://doi.org/10.1016/0144-2449(92)90082-z). Acesso em: 23 jun. 2020.
- 179 NJO, S. L.; FAN, J.; GRAAF, B. van de. Extending and simplifying the electronegativity equalization method. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdã, v. 134, n. 1-3, p. 79–88, Sept. 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s1381-1169\(98\)00024-7](https://doi.org/10.1016/s1381-1169(98)00024-7). Acesso em: 23 jun. 2020.
- 180 MORTIER, W. J.; GHOSH, S. K.; SHANKAR, S. Electronegativity-equalization method for the calculation of atomic charges in molecules. **Journal of the American Chemical Society**, Washington D.C., v. 108, n. 15, p. 4315–4320, July 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00275a013>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 181 STEINHOFF, A.; KIM, J.-H.; JAHNKE, F.; RÖSNER, M.; KIM, D.-S.; LEE, C.; HAN, G. H.; JEONG, M. S.; WEHLING, T. O.; GIES, C. Efficient excitonic photoluminescence in direct and indirect band gap monolayer MoS₂. **Nano Letters**, Washington D.C., v. 15, n. 10, p. 6841–6847, Sept. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02719>. Acesso em: 23 jun. 2020.
- 182 YU, Y.; NAM, G.-H.; HE, Q.; WU, X.-J.; ZHANG, K.; YANG, Z.; CHEN, J.; MA, Q.; ZHAO, M.; LIU, Z.; RAN, F.-R.; WANG, X.; LI, H.; HUANG, X.; LI, B.; XIONG, Q.; ZHANG, Q.; LIU, Z.; GU, L.; DU, Y.; HUANG, W.; ZHANG, H. High phase-purity

1t'-MoS₂- and 1t'-MoSe₂-layered crystals. **Nature Chemistry**, Berlim, v. 10, n. 6, p. 638–643, Apr. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0035-6>. Acesso em: 23 jun. 2020.

183 ZHAO, Y. X.; SPAIN, I. L. X-ray diffraction data for graphite to 20 GPa. **Physical Review B**, v. 40, p. 993–997, 1989. Acesso em: 23 jun. 2020.