

Universidade Estadual Paulista
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais

Luiz Antonio Meneghetti Junior

Modelo *tight binding* da estrutura eletrônica
da monocamada de dissulfeto de molibdênio

Bauru
2022

Luiz Antonio Meneghetti Junior

Modelo *tight binding* da estrutura eletrônica da monocamada de dissulfeto de molibdênio

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do professor Dr. Alexys Bruno Alfonso.

Bauru
2022

M541m	<p>Meneghetti Junior, Luiz Antonio</p> <p>Modelo tight binding da estrutura eletrônica da monocamada de dissulfeto de molibdênio / Luiz Antonio Meneghetti Junior. -- Bauru, 2022</p> <p>186 p.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru</p> <p>Orientador: Alexys Bruno Alfonso</p> <p>1. Dicalcogeneto de metal de transição. 2. Estrutura eletrônica. 3. Tight binding. 4. Teoria do funcional da densidade. 5. Simetria. I. Título.</p>
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUIZ ANTONIO MENEGHETTI JUNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 14 dias do mês de dezembro do ano de 2022, às 10:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LUIZ ANTONIO MENEGHETTI JUNIOR, intitulada **Modelo tight binding da estrutura eletrônica da monocamada de dissulfeto de molibdênio**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO (Orientador - Participação Presencial) do Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ERNESTO AMADOR REYES GÓMEZ (Participação Virtual) do Instituto de Física / Universidad de Antioquia, Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO (Participação Virtual) da Coordenadoria de Curso de Engenharia de Produção / Instituto de Ciências e Engenharia de Itapeva Unesp. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo Presidente da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais e à minha irmã, por todo incentivo e companheirismo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alexys Bruno Alfonso, pela orientação, paciência e discussões que contribuíram para minha formação pessoal e profissional. Ao POSMAT, pela oportunidade, pelos ensinamentos nas disciplinas cursadas e pelo apoio.

Aos professores do Departamento de Física, Matemática, Química e Educação desta Faculdade de Ciências, por terem me oferecido um conhecimento base para a realização deste trabalho. Ao Prof. Dr. Américo Sheitiro Tabata e ao Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, por participarem na avaliação do meu Trabalho de Conclusão do Curso de Bacharelado em Física de Materiais, com questionamentos e sugestões para o melhor desenvolvimento da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff, por ter sido meu primeiro orientador durante a graduação e ter possibilitado dar os primeiros passos na pesquisa, assim como aos colegas desta época, Prof. Dr. Oswaldo Nunes Neto, Prof. Dr. Marcus Vinicius Gonçalves Vismara e ao Dr. Mirko Congiu, por me auxiliarem no desenvolvimento daquele projeto.

Ao Prof. Dr. Allan Victor Ribeiro e ao Prof. Dr. Augusto Batagin Neto, por terem participado no Exame de Qualificação sobre este trabalho e por terem contribuído com comentários e sugestões que resultaram em uma melhoria apreciável desta dissertação. Igualmente, ao Prof. Dr. Ernesto Amador Reyes Gómez e ao Prof. Dr. Augusto Batagin Neto, pela sua participação e suas críticas e sugestões na Defesa da Dissertação.

À UNIVESP, pelo apoio financeiro e por ter fornecido cursos e experiências sobre o Ensino à Distância.

Meneghetti Junior, L. A. **Modelo *tight binding* da estrutura eletrônica da monocamada de dissulfeto de molibdênio.** 186p. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2023.

RESUMO

A estrutura eletrônica da monocamada de dissulfeto de molibdênio é calculada e analisada. Este material bidimensional têm sido muito investigado na última década, visando o desenvolvimento de novas tecnologias. É utilizado o método *tight binding* com treze orbitais por cela unitária: os orbitais $4d$ do molibdênio e os orbitais $3s$ e $3p$ de cada átomo de enxofre. As principais novidades relativas a trabalhos similares na literatura são: (i) inclusão dos orbitais $3s$, (ii) consideração de sobreposições finitas entre orbitais de átomos vizinhos, (iii) uso de diferentes valores para as integrais de *hopping* entre átomos de enxofre coplanares ou em diferentes planos, (iv) obtenção de uma fórmula para o tensor da massa efetiva em pontos estacionários, (v) comprovação da isotropia das bandas de valência e condução perto das bordas do gap fundamental. Também se destacam (vi) a discussão detalhada das manifestações das simetrias da monocamada na estrutura eletrônica, (vii) a proposta de um acoplamento *sp* entre orbitais de cada átomo de enxofre e (viii) a construção das matrizes de energia e de sobreposição mediante blocos e produtos de matrizes.

De maneira auxiliar, é realizado um cálculo da mesma estrutura eletrônica mediante o código PWscf, que está baseado na teoria do funcional da densidade. Os cálculos numéricos pelo método *tight binding* são realizados com vinte ou com trinta parâmetros, que são ajustados aos resultados produzidos pelo PWscf, como mostram as bandas de energia e a densidade de estados. No caso dos trinta parâmetros há uma melhora significativa do acordo entre os métodos, em comparação com a literatura. O erro quadrático médio é menor que 0,15 eV. O formalismo e os códigos computacionais podem ser generalizados para considerar interações adicionais e para investigar outros materiais bidimensionais.

Palavras-chave: dicalcogenetos de metais de transição, estrutura eletrônica, *tight binding*, teoria do funcional da densidade, simetria.

Meneghetti Junior, L. A. **Tight-binding model of the electronic structure of a molybdenum disulfide monolayer.** 186p. Master's Degree Thesis (Graduate Program in Materials Science and Technology). UNESP, Bauru, 2023.

ABSTRACT

The electronic structure of the molybdenum disulfide monolayer is calculated and analyzed. This two-dimensional material has been heavily investigated in the last decade, aiming the development of new technologies. The tight-binding method considers thirteen orbitals per unit cell: the $4d$ orbitals of molybdenum and the $3s$ and $3p$ orbitals of each sulfur atom. The main novelties in comparison with similar works in the literature are: (i) inclusion of the $3s$ orbitals, (ii) consideration of finite overlaps between orbitals of neighboring atoms, (iii) use of different values for the in-plane and off-plane hopping integrals between sulfur atoms, (iv) obtaining a closed-form expression for the effective-mass tensor at stationary points, (v) proof of the isotropy of the valence and conduction bands near the edges of the fundamental gap. This work also contributes with (vi) a detailed discussion on the manifestations of the monolayer symmetries on the electron structure, (vii) a proposal of an sp coupling between the orbitals of each sulfur atom, and (viii) a construction of energy and overlap matrices by means of blocks and matrix products.

In addition, a calculation of the same electronic structure is performed by using the PWscf code, which is based on the density functional theory. The numerical calculations of tight-binding method are performed with either twenty and or thirty parameters that are adjusted to the bands produced by the density functional theory, as shown by the energy bands and the density of states. The results with thirty parameters display a significant improvement of the agreement between the methods, in comparison with the literature. The mean square error is less than 0.15 eV. The formalism and the computational codes can be generalized to consider additional interactions, and to investigate other two-dimensional materials.

Keywords: transition metal dichalcogenides, electronic structure, tight binding, density functional theory, symmetry.

Conteúdo

Conteúdo	vii
1 Introdução	17
2 Fundamentos teóricos	27
2.1 Função de onda eletrônica com spin	27
2.2 Orbitais em átomos/íons monoelétrônicos	28
2.3 Átomos e íons multieletrônicos	30
2.4 Estrutura cristalina	35
2.5 Rede recíproca e primeira zona de Brillouin	37
2.6 Estrutura eletrônica de cristais	38
2.7 Método <i>tight binding</i>	40
2.8 Pesos dos orbitais atômicos	44
2.9 Massa efetiva	45
2.9.1 Massa efetiva: abordagem semi-clássica	45
2.9.2 Isotropia e anisotropia da banda	47
2.10 Densidade de estados	49
3 Monocamada de MoS₂	51
3.1 Estrutura cristalina	51
3.2 Rede recíproca da monocamada de MoS ₂	52
3.3 Simetrias da monocamada de MoS ₂	55
3.3.1 Reflexão em relação ao plano $z = 0$	56
3.3.2 Rotação em 120° em torno do eixo z	57
3.3.3 Reflexão em relação ao plano $x = 0$	58

4	Equações do método <i>tight binding</i> para a monocamada de MoS₂	60
4.1	Método <i>tight binding</i>	60
4.2	Matrizes do método <i>tight binding</i>	62
4.2.1	Decomposição em blocos	62
4.2.2	Redução de número de integrais independentes por simetria	65
4.3	Redução das matrizes pela simetria	74
4.3.1	Reflexão em relação ao plano $z = 0$	76
4.3.2	Rotação de 120° em torno do eixo z	79
4.3.2.1	Simetria de rotação para o ponto Γ	81
4.3.2.2	Simetria de rotação para o ponto K	83
4.3.3	Reflexão em relação ao plano $x = 0$	85
4.3.4	Tripla simetria no ponto Γ	88
4.4	Massa efetiva no método tight-binding	89
5	Resultados numéricos e discussões	92
5.1	Aplicação da DFT à monocamada de MoS ₂	92
5.2	Valores de massa efetiva no ponto K	100
5.3	Ajuste dos parâmetros do modelo <i>tight binding</i>	103
5.4	Resultados do método <i>tight binding</i> e discussão	111
5.4.1	Bandas de energia	111
5.4.2	Valores da massa efetiva	115
5.4.3	Composição orbital das funções de Bloch	117
6	Conclusões	123
	Referências Bibliográficas	125
A	Aproximação monoeletrônica	133
B	Expansão de Hartree-Fock-Roothaan para os orbitais atômicos	136
C	Teoria do funcional da densidade	139
D	Matrizes de hopping com assimetria	143

E	Blocos das matrizes segundo a simetria	145
E.1	Ponto Γ	145
E.2	Ponto K	147
E.3	Ponto M	148
F	Gráficos 2D e 3D de cada banda	152
I	PWscf: input file do cálculo auto-consistente	156
II	PWscf: input file do cálculo das bandas	158
III	Quantum Espresso: input file do cálculo das projeções	160
IV	Quantum Espresso: output file do cálculo das projeções	161
V	Quantum Espresso: input file do cálculo da densidade de estados	185

Lista de Figuras

1.1	Tabela Periódica dos Elementos Químicos.	19
1.2	Minério de Molibdenita.	19
1.3	Vistas frontal e superior das formas polimórficas do MoS_2 em multicamadas. . .	21
1.4	Formas geométricas do MoS_2 , vistas na forma superior e lateral, com a constante de rede.	22
2.1	Parte radial de orbitais do átomo de enxofre: (a) $1s$, $2s$ e $3s$, (b) $2p$ e $3p$	31
2.2	Parte radial de orbitais do átomo de molibdênio: (a) $4d$, (b) $5s$	32
2.3	Superfícies de nível da função de onda dos orbitais (a) $3s$, (b) $3p_z$, (c) $3p_x$ e (d) $3p_y$ do átomo de enxofre, com a parte radial na forma de Slater. Em todos os casos a densidade de probabilidade é 1 % de seu valor máximo. A superfície azul (vermelha) corresponde a um valor positivo (negativo) da função.	33
2.4	Como na Figura 2.3, mas para os orbitais (a) $4d_{z^2}$, (b) $4d_{xz}$, (c) $4d_{yz}$, (d) $4d_{x^2-y^2}$ e (e) $4d_{xy}$ do átomo de molibdênio.	34
3.1	Representação gráfica da estrutura cristalina da monocamada de MoS_2 . Os átomos de enxofre e molibdênio são representados por bolinhas amarelas e verde-azuis, respectivamente. (a) Representação do plano dos átomos de Mo intercalado entre os planos de átomos de S, com espaçamento h . (b) Vista superior do plano de átomos de Mo, com destaque dos vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (c) Vista superior dos átomos de um plano de S, deslocados horizontalmente em relação aos átomos de Mo, segundo o vetor $\vec{\delta}$. (d) Vista superior dos átomos de Mo e do S, em que S_2 representa dois átomos de S alinhados.	53

3.2	Representação da estrutura cristalina 1H do MoS ₂ mediante maquete de bolinhas de isopor ligadas por palitos de madeira. As bolinhas amarelas representam os átomos de S e as bolinhas azuis representam os átomos de Mo. Do lado esquerdo está a vista superior e do lado direito, a frontal.	54
3.3	Representação gráfica da estrutura cristalina 1H da monocamada de MoS ₂ . Os átomos de S e Mo são representados por bolinhas amarelas e verde-azuis, respectivamente. (a) Representação tridimensional, incluindo os planos horizontais da Figura 3.1(a) e o plano vertical de simetria $x = 0$. (b) Vista frontal, ao longo do eixo x , com destaque para os vetores $\vec{\rho}_{\pm}$, (c) vista lateral, ao longo do eixo y e (d) vista superior, ao longo do eixo z	54
3.4	Primeira zona de Brillouin da monocamada do MoS ₂ destacada em verde-água. (a) Com os pontos Γ , K , M e o caminho destacado em azul, K' ponto simétrico a K destacado em preto os vetores da rede recíproca b_1 e b_2 em vermelho com uma linha pontilhada indicando o tamanho da cela. (b) Com os pontos Γ , Λ , K , T , M e Σ , destacados em azul, e o caminho triangular ao redor da região em amarelo.	55
4.1	Vizinhos considerados para cada átomo da cela unitária: (a) Átomo de Mo central e os 6 átomos de Mo mais próximos. (b) Átomo de Mo e os 3 átomos de S no plano superior. (c) Átomo de Mo e os 3 átomos de S no plano inferior. (d) Átomo de S no plano superior e os 3 átomos de Mo mais próximos. (e) Átomo de S no plano superior e os 6 átomos de S coplanares mais próximos. (f) Átomo de S no plano superior e átomo de S mais próximo no plano inferior. (g) Átomo de S no plano inferior e os 3 átomos de Mo mais próximos. (h) Átomo de S no plano inferior e átomo de S mais próximo no plano superior. (i) Átomo de S no plano inferior e os 6 átomos de S coplanares mais próximos.	65
4.2	Rotações do sistema de coordenadas cartesianas.	66
4.3	Acoplamento entre orbitais de átomos de S.	70
4.4	Acoplamento entre orbitais de átomos de Mo.	71
4.5	Acoplamento entre orbitais de átomos de S e Mo.	72
5.1	Duas monocamadas consecutivas da estrutura 3D auxiliar de MoS ₂ , com período c na direção vertical: (a) com $c = 7,8$ Å e (b) com $c = 15$ Å.	93

5.2	Dependência das integrais de sobreposição entre orbitais de átomos de S de monocamadas consecutivas com o parâmetro de rede c da estrutura 3D auxiliar de MoS ₂	94
5.3	Como na Figura 5.2, mas entre átomos de Mo de monocamadas consecutivas. . .	95
5.4	Como na Figura 5.2, mas entre átomos de S e Mo de monocamadas consecutivas. .	96
5.5	Bandas de energia da estrutura eletrônica da monocamada de MoS ₂ fornecida pelos cálculos DFT realizados mediante o PWscf. Os pontos azuis (vermelhos) são para funções de Bloch que são simétricas (antissimétricas) em relação ao plano $z = 0$	100
5.6	Densidade de estados eletrônicos da monocamada de MoS ₂ , obtida a partir do cálculo DFT auto-consistente realizado mediante o PWscf. O retângulo destaca o gap fundamental.	101
5.7	(a) Banda de valência (azul) aproximação quadrática (vermelho), (b) destaque em vermelho da borda da banda, (c) ampliação de (b) perto do ponto K	104
5.8	Como na Figura 5.7, mas para a banda de condução.	105
5.9	Ajuste quadrático da banda de valência, com o centro no ponto K , ao longo do segmento (a) $K - \Gamma$ e (b) $K - M$. As abscisas e ordenadas são $x = \vec{k} - K $ e $y = E_{\vec{k}} - E_K$, respectivamente.	105
5.10	Como na Figura 5.9, mas para a banda de condução.	106
5.11	Aproximações parabólicas das bandas de (a) condução e (b) valência, ao redor do ponto K para os valores de massa efetiva disponíveis na literatura e neste trabalho.	106
5.12	Relação entre cada integral de sobreposição S e o parâmetro irrestrito Z correspondente.	109
5.13	Bandas de energia da monocamada MoS ₂ obtidas mediante a configuração TBM-20 (com 20 parâmetros ajustáveis, desconsiderando a sobreposição). Os pontos representam os resultados da DFT na Figura 5.5, enquanto as linhas são para os cálculos TBM. Os elementos azuis (vermelhos) são para funções de Bloch que são simétricas (antissimétricas) em relação ao plano $z = 0$. Em (a) são mostradas as bandas sob investigação; em (b) está ampliada a região do gap fundamental. . .	113
5.14	Como na Figura 5.13, mas para a configuração TBM-30 (com 30 parâmetros ajustáveis e considerando a sobreposição).	113

5.15	Representação 3D das bandas de energia mostradas parcialmente na Figura 5.14.	114
5.16	Densidade de estados eletrônicos da monocamada de MoS ₂ , obtida a partir do TBM e comparação com resultados da DFT. (a) e (b) Densidade de estados simétricos e antissimétricos em relação ao plano $z = 0$. (c) Densidade de estados obtida mediante o TBM. (d) Sobreposição do painel (c) com a Figura 5.6.	115
5.17	Densidade de estados eletrônicos da monocamada de MoS ₂ , obtida a partir do TBM: (a) perto do topo da banda de valência, (b) perto do fundo da banda de condução, (c) perto das bordas do band gap.	117
5.18	Pesos dos orbitais atômicos de (a) Mo e (b) S obtidos mediante o TBM-30. Em (a) a intensidade da cor vermelha é dada pelo peso do orbital d_{z^2} , enquanto a intensidade de verde (azul) é o peso combinado dos orbitais d_{xz} e d_{yz} ($d_{x^2-y^2}$ e d_{xy}). Em (b) a intensidade da cor vermelha é dada pelo peso do orbital s , enquanto a intensidade do verde (azul) é proporcional ao peso (combinado) do(s) orbita(is) p_z (p_x e p_y).	118
5.19	Pesos dos orbitais atômicos de (a, c) Mo e (b, d) S nas funções de Bloch simétricas em relação ao plano $z = 0$. Em (a) a intensidade da cor vermelha é dada pelo peso do orbital d_{z^2} , enquanto a intensidade do azul é o peso combinado dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} . Em (b) a intensidade da cor vermelha é dada pelo peso do orbital s , enquanto a intensidade do verde (azul) é proporcional ao peso do(s) orbita(is) p_z (p_x e p_y). Em (c) e (d) os pesos estão deslocados para cima, segundo o índice da banda.	119
5.20	Como na Figura 5.19, mas para as funções de Bloch antissimétricas em relação ao plano $z = 0$. Em (a) a intensidade da cor verde é o peso combinado dos orbitais d_{xz} e d_{yz}	120
5.21	Simetrias das funções de Bloch obtidas na configuração TBM-30. Em (a) [(b)] as curvas correspondem aos resultados do TBM para funções de Bloch simétricas [antissimétricas] em relação ao plano $z = 0$ [ver Figura 5.14]. Os símbolos \bullet , \blacktriangle e \blacktriangledown correspondem aos autovalores 1, τ e τ^* do operador de rotação em 120°, em sentido anti-horário, em torno do eixo z , respectivamente.	121

5.22	Simetria das funções de Bloch obtidas pelo TBM-30 em relação ao plano $x = 0$. A intensidade da cor azul (vermelha) é proporcional ao peso combinado dos orbitais pares (ímpares) em relação a esse plano. Em (a, c) e (b, d) são mostradas as bandas simétricas e antissimétricas em relação ao plano $z = 0$, respectivamente. O painel (e) é a sobreposição dos painéis (a) e (b).	122
C.1	Diagrama da resolução auto-consistente das equações de Kohn-Sham.	142
F.1	Gráficos das bandas de energia da monocamada de MoS_2 correspondentes a funções de Bloch pares em relação ao plano $z = 0$	152
F.2	Curvas de nível das bandas de energia da monocamada de MoS_2 correspondentes a funções de Bloch pares em relação ao plano $z = 0$. As cores mais claras correspondem aos valores de energia maiores (ver Figura F.1).	153
F.3	Como na Figura F.1, mas para estados ímpares em relação ao plano $z = 0$	154
F.4	Como na Figura F.2, mas para estados ímpares em relação ao plano $z = 0$	155

Lista de Tabelas

1.1	Propriedades físicas da forma <i>bulk</i> do MoS ₂	20
5.1	Os valores de energia no ponto K e a classificação entre as funções de Bloch com a mesma simetria em relação a $z = 0$. Conforme dado pela terceira coluna, os estados são agrupados de acordo com sua simetria rotacional em torno do eixo z . Os índices v e c destacam o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, respectivamente.	97
5.2	Os valores de energia no ponto Γ com classificação das funções de Bloch segundo a simetria em relação ao plano $z = 0$. Na terceira coluna, os estados estão agrupados de acordo com a sua simetria de rotação em relação ao eixo z . O conjunto das funções base está dado na quarta coluna. A quinta e a sexta colunas fornecem o subespaço e o conjunto das funções base para simetria de reflexão em relação ao plano $x = 0$	98
5.3	Os valores de energia no ponto M com classificação das funções de Bloch segundo a simetria em relação ao plano $z = 0$. Conforme dado pela terceira coluna, os estados são agrupados de acordo com sua simetria de reflexão em relação ao plano $x = 0$	99
5.4	Valores e parâmetros do ajuste da massa efetiva de condução m_c^* ao redor do ponto K . Em cada caminho são utilizados N pontos, f_{\min} representa o erro quadrático médio e o $\delta m^*/m_e$ a incerteza do valor da massa efetiva.	102
5.5	Como na Tabela 5.4, mas para massa efetiva de valência m_v^*	103
5.6	Valores m_c^* e m_v^* da massa efetiva de condução e valência disponíveis na literatura e valores obtidos neste trabalho. Aqui m_e é a massa do elétron.	104
5.7	Valores das integrais de sobreposição calculadas para os orbitais de Slater dos átomos de Mo e S.	107

5.8	Os valores de energia nos pontos médios dos segmentos Λ , T e Σ e no centro geométrico da região triangular, $\Omega = (\Gamma + K + M)/3$, com classificação das funções de Bloch segundo a simetria em relação ao plano $z = 0$	108
5.9	Valores ajustados dos parâmetros do TBM: energias <i>on-site</i>	111
5.10	Valores ajustados dos parâmetros do TBM: energias de <i>hopping</i>	112
5.11	Valores ajustados dos parâmetros do TBM: integrais de sobreposição.	112
5.12	Valores de massa efetiva de condução e valência, no ponto K , obtidos pelos métodos DFT e TB. Aqui m_e é a massa do elétron.	116
B.1	Coeficientes e parâmetros da expansão de Hartree-Fock-Roothaan para os estados $1s$, $2s$ e $3s$ do átomo de enxofre.	136
B.2	Como da Tabela B.1, mas para os estados $2p$ e $3p$ do átomo de enxofre.	137
B.3	Como da Tabela B.1, mas para os estados $1s$, $2s$, $3s$, $4s$ e $5s$ do átomo de molibdênio.	137
B.4	Como da Tabela B.1, mas para os estados $2p$, $3p$ e $4p$ do átomo de molibdênio.	138
B.5	Como da Tabela B.1, mas para os estados $3d$ e $4d$ do átomo de molibdênio.	138

Capítulo 1

Introdução

Pesquisas recentes sugerem que os materiais bidimensionais têm sido investigados há mais de 150 anos.^{1,2} Nessa história se destaca o cálculo da estrutura eletrônica da monocamada do grafite que foi reportado por Wallace em 1947.³ Esse material é uma estrutura planar de átomos de carbono com arranjo *honeycomb* (favo-de-mel) que viria ser denominada de grafeno.⁴ A sua obtenção mediante exfoliação mecânica de um cristal de grafite, reportada por Novoselov et al.⁵ em 2004, chamou a atenção da comunidade acadêmica e tecnológica. Ele apresenta propriedades eletrônicas únicas, como o gap fundamental nulo com densidade de estados nula no nível de Fermi,⁶ assim como propriedades mecânicas, térmicas e de transporte diferenciadas, possibilitando a sua integração em dispositivos eletrônicos e ópticos, tais como diodos,⁷ transistores,⁸⁻¹¹ células solares^{12,13} e nanocompósitos para medicina.¹⁴

Outros materiais bidimensionais têm sido investigados, visando novas propriedades e aplicações tecnológicas. Há muitos desafios que vão da análise de estabilidade de suas estruturas à explicação e predição de diversas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, magnéticas, ópticas, químicas e de biocompatibilidade.¹⁵ Nesse sentido, tem-se a necessidade de se investigar combinações de materiais bidimensionais, formando heteroestruturas,^{16,17} e com outros materiais tridimensionais, unidimensionais e zero-dimensionais, incluindo moléculas e átomos, assim como a presença de vacâncias,¹⁸ impurezas,¹⁹ tensões, campos elétricos e magnéticos aplicados.²⁰

Além do grafeno, alguns materiais bidimensionais são formados por um único elemento químico. O siliceno e o germaneno, são arranjos atômicos não-planares. O interesse neles é bastante motivado pela sua compatibilidade com dispositivos baseados em silício ou

germânio cristalino tridimensional.²¹ O fosforeno, obtido em 2014 a partir do fósforo negro, tem encontrado aplicações em nanoeletrônica.²² O borofeno é promissor para a produção de dispositivos que armazenam energia.²³

Dentre os materiais bidimensionais binários, o seleneto de gálio tem sido aplicado na fabricação de transistores²⁴ e o nitreto de boro está sendo usado em emissores de radiação no ultravioleta longínquo e em lubrificantes anti-oxidantes.²⁵ Neste contexto, o presente trabalho é dedicado ao estudo teórico do dissulfeto de molibdênio, reconhecido pelo potencial para aplicações em células solares e transistores,^{9,13} fotodetectores e fototransistores.^{10,11} Com estrutura cristalina semelhante, o dissulfeto de tungstênio encontra aplicações, por exemplo, na fabricação de transistores. O acoplamento plasmon-fônon nesse material também têm sido investigado.²⁶

Há artigos recentes que destacam diversas aplicações do dissulfeto de molibdênio bidimensional, incluindo a fabricação de células solares,²⁷ de transistores para o desenvolvimento de dispositivos emissores de luz (LED) para o uso em displays,²⁸ desenvolvimento de eletrocatalisadores que aproveitam efeitos de variações de temperatura sobre este material,²⁹ utilização híbrida de sensores flexíveis e seletivos para a detecção de gases tóxicos,³⁰ acetaminofeno³¹ ou de outras substâncias farmacêuticas.³²

Os dissulfetos de molibdênio e de tungstênio pertencem à classe dos dicalcogenetos de metais de transição. São materiais que possuem a fórmula estequiométrica MX_2 . De um lado o M é um metal de transição que pertence ao grupo VIB da Tabela Periódica mostrada na Figura 1.1. Desta forma, M pode ser cromo (Cr), molibdênio (Mo) ou tungstênio (W). Do outro lado, X é um calcogênio do grupo VIA da Tabela Periódica, sendo tipicamente enxofre (S), selênio (Se) ou telúrio (Te).

Há relatos da pesquisa sobre o MoS_2 desde 1927,³³ motivadas pela aplicação como lubrificante (composto que reduz o atrito de eixos e peças). O composto é originário da molibdenita (ver Figura 1.2). Se trata de um minério encontrado nos Estados Unidos, Canadá, China, Peru, Chile, Rússia e outros países.³⁴ No Brasil o minério é encontrado em abundância em Currais Novos, no estado do Rio Grande do Norte. Em outros estados ele está associado com depósitos de tungstênio em skarnitos (Rio Grande do Norte e Paraíba), mineralizações com urânio (Minas Gerais e Santa Catarina), pegmatitos (encontrado no estado da Bahia), granitos (Santa Catarina, Rio Grande Do Sul e Roraima), depósitos epitermais (Pará) e em depósitos de cobre de Salobo e Breves (Pará).³⁴

Tabela 1.1: Propriedades físicas da forma *bulk* do MoS₂.

Propriedades	Valores
Cor	Cinza azulado / prata
Brilho	Metálico
Densidade	4,7 g/cm ³
Sistema cristalino	Hexagonal

Fonte: KING, H. M. Molybdenite. Geology.com, 2019. Disponível em: <https://geology.com/minerals/molybdenite.shtml>. Acesso em: 6 de novembro de 2019.

Algumas propriedades físicas da forma *bulk* (volumétrica, tridimensional) do MoS₂ estão listadas na Tabela 1.1. Adicionalmente, possui massa molar de 168,08 g/mol e um gap indireto de aproximadamente 1,2 eV.³⁵ apresentando uma absorção óptica apreciável no infravermelho.^{36,37} É um material diamagnético,^{36,38,39} mas pode virar ferromagnético na presença de dopagem e outros defeitos, tais como vacâncias.^{36,38,39}

Na forma de monocamada, o MoS₂ tem densidade⁴⁰ de 3.1×10^{-7} g/cm² e gap fundamental direto de aproximadamente 1,8 eV,³⁵ possui alto rendimento quântico de fotoluminescência (razão entre fótons absorvidos e emitidos),⁴¹ além de apresentar absorção óptica apreciável no espectro visível.^{36,42} Como na forma *bulk*, é diamagnético.^{36,38,39} Quando é dopado com Co,⁴³ Fe⁴⁴ ou na presença de defeitos estruturais,³⁸ passa a ser ferromagnético.^{38,39,45,46}

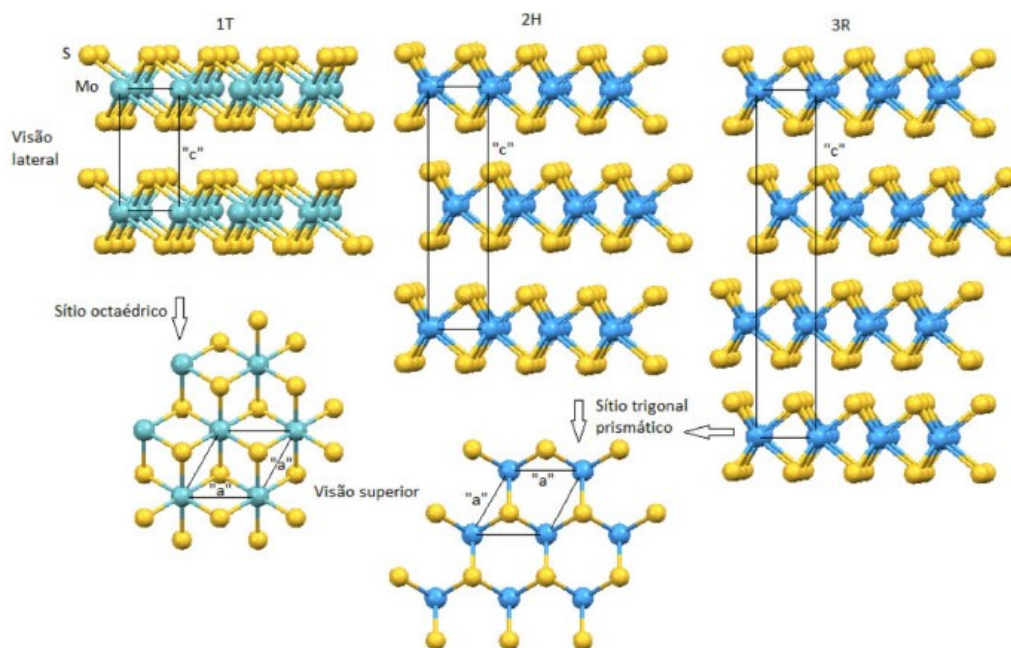
As monocamadas podem ser obtidas por esfoliação mecânica, ablação térmica por laser, preparação da fase líquida, esfoliação química e esfoliação por ultrassom.⁴² Há técnicas para caracterizar as monocamadas como microscopia óptica, microscopia de fluorescência, microscopia de força atômica, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X.^{36,47}

O MoS₂ em multicamadas adota três configurações: 1T, 2H e 3R (ver Figura 1.3). A forma 2H é a forma mais estudada, pois é facilmente extraída da molibdenita, e possui maior estabilidade ante variações de temperatura.^{36,48}

Já na forma bidimensional ele apresenta duas estruturas geométricas: 1H e 1T. Neste trabalho é estudada a estrutura eletrônica da forma 1H, com parâmetro de rede 3,16 Å. Os átomos de Mo ocupam sítios bipiramidais com vértices nos seis átomos de S mais próximos. Na vista superior, perpendicular ao plano de átomos de Mo, os planos de S se

sobreposição (ver lado esquerdo da Figura 1.4). Assim, mesmo não sendo uma estrutura planar, a estrutura aparenta ter um arranjo bidimensional do tipo *honeycomb*. Na fase 1T, os átomos de Mo ocupam sítios octaédricos. Na vista superior, não há alinhamento entre as camadas atômicas superior e inferior de S (ver lado direito da Figura 1.4).

Figura 1.3: Vistas frontal e superior das formas polimórficas do MoS₂ em multicamadas.



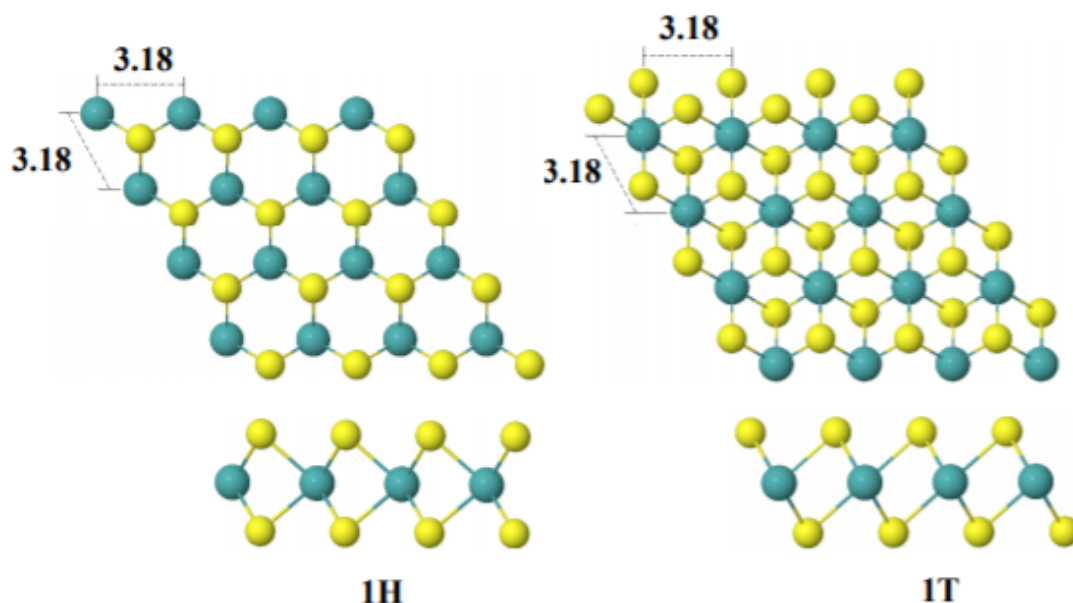
Fonte: Wypych, Fernando. Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente: doze anos depois. Química Nova. 2014, v. 37, n. 7, pp. 1220-1226.

A estrutura eletrônica dos novos materiais pode ser descrita através de métodos que diferem pelas aproximações introduzidas, sua complexidade, e seu tratamento matemático e computacional. A abordagem mais utilizada atualmente é a teoria do funcional da densidade⁴⁹⁻⁵³ (mais conhecida pelas siglas inglesas DFT para *Density Functional Theory*).

Entre os antecedentes históricos da DFT, se destacam os trabalhos de 1929-1930. Douglas Hartree tratou do cálculo dos estados estacionários de um sistema de vários elétrons. Vladimir Fock generalizou essas equações para incluir de forma mais sistemática o princípio de exclusão de Pauli. Assim foram deduzidas as equações de Hartree-Fock, que têm grande importância para a DFT.^{52,54}

No ano de 1964, Hohenberg e Kohn enunciaram os dois princípios fundamentais da DFT e, no ano seguinte, Kohn e Sham simplificaram e demonstraram esses princípios, que passaram a ser conhecidos como teoremas de Hohenberg-Kohn. Eles mostram que as energias relevantes são funcionais da densidade eletrônica.^{52,54,55} O Apêndice C está

Figura 1.4: Formas geométricas do MoS₂, vistas na forma superior e lateral, com a constante de rede.



Fonte: FAN, X.-L. et al. Site-specific catalytic activity in exfoliated MoS₂ single-layer polytypes for hydrogen evolution: basal plane and edges. J. Mater. Chem. A, v. 2, p. 20545–20551, 2014.

dedicado às principais ideias e equações da DFT.

Existem outras abordagens teóricas para investigação de novos materiais que merecem destaque, tais como o método *tight binding*.^{56–58} Se trata de uma alternativa baseada em orbitais atômicos, com menor custo computacional e que produz resultados em boa concordância com os de outros métodos teóricos e com dados experimentais.^{59–62} Na literatura em português é chamado método da ligação forte. Neste trabalho são usadas as siglas TBM, para a forma inglesa: *Tight Binding Method*.

A proposta do TBM, feita por F. Bloch em 1928, expressa as funções de onda eletrônicas num cristal como combinações lineares de orbitais atômicos localizados.⁶³ As siglas em inglês para essa expressão são LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Em 1954, Slater e Koster usaram critérios de simetria e algumas aproximações para expressar as integrais do método em termos de uma quantidade reduzida de parâmetros.⁶⁴ Dentre esses parâmetros se destacam as integrais que formam a representação matricial do operador hamiltoniano no conjunto de orbitais atômicos considerados. Elas são chamadas de integrais *on-site* e energias de *hopping*. As primeiras envolvem orbitais do mesmo sítio atômico e as segundas determinam as probabilidades do elétron pular entre sítios

atômicos.⁶⁵

Em 1974, Harrison e Ciraci redefiniram os parâmetros para aumentar a acurácia do método.⁶⁶ Em 1979, Froye e Harrison⁶⁷ ajustaram alguns coeficientes através de resultados obtidos por Chadi e Cohen.⁶⁸ Em 1981, Harrison propôs novos parâmetros mediante ajustes aos resultados do método de Hartree-Fock,⁶⁹ e os aplicou em seu trabalho de 1983 para calcular a energia, o comprimento e outras propriedades da ligação.⁷⁰ Por essas contribuições, Harrison tem lugar destacado no desenvolvimento do método *tight binding*.

Em 2018, Van den Bossche et al.⁷¹ propuseram a utilização de uma estratégia de otimização global para uma versão *tight binding* da DFT para investigar estruturas de carbono na forma *bulk*, dióxido de titânio, óxido de paládio e hidróxido de cálcio e hidróxido de paládio. Em 2021, Wang et al.⁷² reportaram a utilização de aprendizado de máquinas (*machine learning*) para a obtenção de parâmetros do TBM que reproduzem resultados *ab initio*, com precisão arbitrária.

Vários grupos de pesquisa têm disponibilizado códigos computacionais para a realização de cálculos TBM. Dentre eles se destacam o [Tight-Binding Package for Large-scale Simulation \(TBPLaS\)](#), desenvolvido na Universidade de Wuhan, China, e o [Python *tight binding* \(PythTB\)](#), elaborado na Universidade de Rutgers, USA e o pacote MathemaTB, implementado por Jacobse⁷³ no sistema computacional algébrico Mathematica.⁷⁴ Esses códigos não são usados nesta Dissertação, mas há interesse em fazê-lo em futuros trabalhos, visando comparações e aperfeiçoamentos. No Capítulo 2 há uma seção que apresenta as equações e ideias fundamentais do TBM.

Uma das informações que podem ser extraídas do cálculo da estrutura eletrônica é o tensor de massa efetiva.^{75,76} Através dele é possível analisar diversas propriedades como mobilidade de portadores, propriedades de transporte,⁷⁷ densidade de estados nas bordas das bandas,⁷⁸ rendimento de materiais termoelétricos⁷⁹ e estados de impurezas e de excitações em semicondutores.⁸⁰

A literatura contém uma série de trabalhos que utilizam a DFT e o TBM para investigar a estrutura eletrônica da monocamada MoS₂. Cappelutti et al.⁸¹ analisaram a monocamada e o material *bulk*. Eles utilizaram os orbitais 4*d* do Mo e 3*p* do S, totalizando 11 bandas de energia: sete bandas de valência e quatro bandas de condução. Os cálculos TBM foram ajustados aos valores obtidos por DFT, usando 11 parâmetros para a monocamada e 13 parâmetros para o *bulk*. Os valores de todos os parâmetros do *bulk* são

transferidos para a monocamada, exceto as duas integrais de *hopping* entre átomos S de diferentes camadas no *bulk*. Desta forma foi descrita a transição entre o gap fundamental direto da monocamada e band gap fundamental indireto do *bulk*.

Zahid et al.⁸² consideraram MoS₂ em três configurações: *bulk*, monocamada e bicamada. Para o TBM eles se basearam no método de Slater-Koster com orbitais sp^3d^5 não ortogonais, interações com os vizinhos mais próximos e acoplamento spin-órbita. Esse grupo reporta um excelente acordo entre o TBM e o método *ab initio*, mas não fornece suficientes detalhes teóricos, matemáticos ou computacionais. Para ajustar os parâmetros eles tiveram a colaboração da empresa NanoAcademic Technologies.⁸³

Rostami et al.⁸⁴ propuseram um hamiltoniano para descrever a estrutura de bandas da monocamada de MoS₂ e investigar os efeitos da aplicação de campo elétrico e magnético. Eles utilizaram apenas os cinco orbitais d do molibdênio e os três orbitais p do enxofre, e mostraram que aplicação de uma tensão perpendicular à monocamada modifica a sua estrutura eletrônica, inclusive o gap fundamental e as massas efetivas.

Liu et al.⁸⁵ propuseram um modelo *tight binding* para os dicalcogenetos de metais de transição com a superposição dos orbitais d_{z^2} , d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$ do molibdênio. Esses três orbitais contribuem para o topo da banda de valência e para o fundo da banda de condução. Eles fizeram ajustes do seu TBM aos resultados obtidos por DFT e reportaram boa concordância entre os métodos.

Ridolfi et al.⁸⁶ utilizaram os mesmos orbitais que Cappelutti et al.,⁸¹ ou seja, os orbitais $4d$ do Mo e $3p$ do S. Em seu cálculo, priorizaram as bandas próximas ao gap fundamental, que seriam dominadas pelos orbitais d do Mo. Com esta escolha eles obtiveram valores satisfatórios da largura do gap fundamental e das massas efetivas. No entanto, as bandas representadas pelos orbitais $3p$ do S foram apreciavelmente deslocadas para baixo. O artigo descrito faz parte da Tese de Doutorado da primeira autora, E. Ridolfi.⁸⁷ Essa pesquisa foi desenvolvida na Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil.

Tan, em sua dissertação,⁸⁸ ajustou os parâmetros do TBM a resultados experimentais e a resultados da DFT. Ele utilizou os orbitais $5s$, $5p$ e $4d$ do molibdênio e os orbitais $3s$ e $3p$ do enxofre, o que resultou num número grande de parâmetros. Além do MoS₂ ele investigou outros dicalcogenetos de metais de transição (MoTe₂, WSe₂, WTe₂), o fosforeno e outros materiais bidimensionais. Entretanto, não fornece detalhes suficientes sobre as matrizes do TBM, nem sobre o ajuste dos parâmetros.

Shahriari et al.⁸⁹ utilizaram o TBM, incluindo apenas os primeiros vizinhos de cada átomo e onze orbitais por cela unitária: cinco orbitais $4d$ do Mo e três orbitais p de cada S. Além de verificar a concordância com resultados da DFT, eles fazem uma análise da contribuição de cada orbital atômico para os estados eletrônicos das diferentes bandas de energia.

A presente Dissertação de Mestrado é consequência do interesse do autor pelos métodos teóricos na área de Ciência e Materiais e do interesse e experiência do orientador no tema de novos materiais bidimensionais como o grafeno.^{60,62} O projeto de pesquisa foi elaborado a partir de um projeto do orientador sobre os dicalcogenetos de metais de transição, o qual tinha sido incentivado pela sua interação com Prof. Dr. Humberto Rodríguez Gutiérrez^{90,91} da USF (Universidade do Sul da Florida, USA).

O objetivo deste trabalho é contribuir para uma compreensão mais completa da estrutura eletrônica da monocamada de MoS₂. Especificamente, a ideia é desenvolver e discutir detalhadamente um modelo *tight binding* com treze bandas que se ajuste satisfatoriamente a resultados obtidos pela DFT. Como descrito nos parágrafos anteriores, outros grupos de pesquisa têm reportado acordo limitado entre os resultados TBM e *ab initio*^{81,86,92} ou não têm detalhado e justificado suficientemente os procedimentos utilizados.^{82,88}

As novidades mais destacadas da pesquisa realizada são: (i) incluir do orbital $3s$ do S, (ii) considerar sobreposições finitas entre os orbitais atômicos de vizinhos mais próximos em cada sub-rede cristalina, (iii) permitir diferenças entre as integrais intra-plano e inter-planos entre orbitais de átomos de enxofre, (iv) ajustar de parâmetros para a obtenção de um bom acordo geral entre os métodos, (v) calcular analiticamente o tensor da massa efetiva e (vi) provar que as bandas de valência e de condução são isotrópicas perto das bordas do gap fundamental.

Os principais resultados do trabalho de pesquisa foram apresentados em dois eventos científicos: 1^a Reunião Técnica Virtual do POSMAT, UNESP, em 2020, e XIX Brazil MRS meeting (XIX SBPMat), em 2021. Também foi publicado o artigo “Thirteen-band Tight-binding Model for the MoS₂ Monolayer” na revista Materials Research⁹³ (DOI: [10.1590/1980-5373-MR-2021-0059](https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0059)).

A dissertação está organizada da seguinte forma. No Capítulo 2 são dados fundamentos teóricos referentes a átomos/íons monoelétrônicos e multieletrônicos, estrutura cristalina, rede recíproca, primeira Zona de Brillouin, estrutura eletrônica de cristais, método *tight*

binding, pesos dos orbitais atômicos, tensor de massa efetiva e densidade de estados. No Capítulo 3 é descrita a monocamada de MoS₂ e suas simetrias mais relevantes. No Capítulo 4 são apresentadas as equações da aplicação do TBM à monocamada de MoS₂. No Capítulo 5 são apresentados e discutidos resultados obtidos pela DFT e pelo TBM para a estrutura eletrônica da monocamada de MoS₂. No Capítulo 6 são ressaltadas as principais contribuições da pesquisa realizada e as suas perspectivas. Como complementos, o documento tem apêndices sobre a aproximação monoeletrônica, a teoria do funcional da densidade e outros detalhamentos teóricos, assim como anexos que reproduzem arquivos de entrada/saída do pacote Quantum Espresso utilizado nos cálculos baseados na DFT.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

No presente capítulo são apresentados os conceitos básicos e as principais equações que suportam a pesquisa realizada. O texto é uma adaptação de notas de aula da disciplina optativa “Estrutura Eletrônica de Materiais”, oferecida pelo orientador desta pesquisa no POSMAT,⁹⁴ com adições, aprimoramentos e aprofundamentos apreciáveis.

2.1 Função de onda eletrônica com spin

Como usualmente, neste texto é adotado o eixo cartesiano z na orientação vertical, apontando para cima. O operador da projeção vertical do spin é denotado por \hat{S}_z . Ele tem apenas dois autovalores, os quais são não-degenerados: $S_{m_s} = \hbar m_s$, em que \hbar é a constante de Planck reduzida, enquanto $m_s = \pm 1/2$ é o número quântico de spin. O valor positivo (negativo) corresponde ao spin para cima (baixo). Portanto, convém usar os símbolos \uparrow e \downarrow em lugar de $+1/2$ e $-1/2$, respectivamente. Os autovetores correspondentes a essas orientações de spin são ortogonais e serão denotados por α_{\uparrow} e α_{\downarrow} , de modo que

$$\alpha_{m_s}^{\dagger} \alpha_{m'_s} = \delta_{m_s, m'_s}. \quad (2.1)$$

Aqui δ representa o símbolo delta de Kronecker. Este adota o valor 1 para índices com valores iguais e valor 0 para índices com valores diferentes.

Cada estado do elétron pode ser representado por

$$\Phi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}, \uparrow) \alpha_{\uparrow} + \varphi(\vec{r}, \downarrow) \alpha_{\downarrow}. \quad (2.2)$$

Observamos que o conhecimento do estado eletrônico $\Phi(\vec{r})$ equivale a conhecer uma função complexa $\varphi(\xi)$, em que $\xi = (\vec{r}, \sigma)$, \vec{r} cobre o espaço tridimensional e $\sigma = \pm 1/2$.

Os coeficientes da combinação linear são funções da posição do elétron. Elas devem ser normalizadas de modo que $|\varphi(\vec{r}, \uparrow)|^2$ e $|\varphi(\vec{r}, \downarrow)|^2$ são as densidades de probabilidade de encontrar o elétron perto de \vec{r} com spin para cima e para baixo, respectivamente. Portanto, a densidade de probabilidade de encontrar o elétron próximo de \vec{r} , sem interessar a orientação do spin, é dada por

$$\Phi^\dagger(\vec{r}) \Phi(\vec{r}) = |\varphi(\vec{r}, \uparrow)|^2 + |\varphi(\vec{r}, \downarrow)|^2. \quad (2.3)$$

A condição de normalização tem a forma

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} \Phi^\dagger(\vec{r}) \Phi(\vec{r}) d^3r = \sum_{\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}} \iiint_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(\vec{r}, \sigma)|^2 d^3r = 1. \quad (2.4)$$

2.2 Orbitais em átomos/íons monoeletrônicos

Consideremos um átomo ou íon com núcleo de carga $Z q_e$, fixo à origem de coordenadas, em que Z denota o número de prótons e q_e , o valor absoluto da carga do elétron. Esta seção trata de átomos/íons hidrogenoides, isto é, com único elétron. Por exemplo, $Z = 1$ e $Z = 2$ correspondem ao átomo de hidrogênio e ao íon He^+ , respectivamente.

Desconsiderando as interações devidas aos spins nuclear e eletrônico, há uma base de estados estacionários da forma

$$\Phi_{m_s}(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}) \alpha_{m_s}. \quad (2.5)$$

A parte espacial satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}_{\text{at}} \varphi(\vec{r}) = \mathcal{E} \varphi(\vec{r}), \quad (2.6)$$

em que a energia \mathcal{E} não depende do número quântico de spin m_s . O operador hamiltoniano tem a forma

$$\hat{H}_{\text{at}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{at}}(r), \quad (2.7)$$

em que m_e é a massa do elétron e $r = |\vec{r}|$. A energia potencial de interação elétron-núcleo

tem a forma de Coulomb

$$V_{\text{at}}(r) = -\frac{Z k_C q_e^2}{r}, \quad (2.8)$$

onde $k_C = 1/(4\pi\epsilon_0)$, sendo ϵ_0 é a permissividade elétrica do vázio.

A simetria de rotação do potencial permite construir uma base de soluções em que o quadrado e a projeção vertical do momento angular estão bem definidos. Algebricamente, isto é garantido pela comutatividade dos operadores \hat{H}_{at} , \hat{L}^2 e \hat{L}_z . Os valores dessas magnitudes são dados por $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ e $L_z = m\hbar$. O número quântico orbital l toma os valores $0, 1, 2, \dots$, enquanto o número quântico magnético m toma os $2l+1$ valores inteiros de $-l$ até l .

Para obter os autovetores de \hat{H}_{at} , convém usar coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) . Aqui θ e ϕ são o ângulo polar medido em relação ao eixo z e o azimute medido em volta do eixo z , respectivamente. Os estados em que o elétron fica ligado ao núcleo têm a forma

$$\varphi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (2.9)$$

em que $Y_{l,m}$ denota os harmônicos esféricos e n é um número inteiro maior que l . A parte radial é da forma

$$R_{n,l}(r) = \left(\frac{2}{a_n}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)! 2n}} \left(\frac{2r}{a_n}\right)^l \exp\left(-\frac{r}{a_n}\right) L_{n-l-1}^{(2l+1)}\left(\frac{2r}{a_n}\right), \quad (2.10)$$

em que L denota os polinômios associados de Laguerre. Além disso, $a_n = na_B/Z$, com $a_B = \hbar^2/(m_e k_C q_e^2) \approx 0,529177 \text{ \AA}$ sendo o raio de Bohr. A energia depende apenas do índice n , chamado de número quântico principal, a saber

$$\mathcal{E}_n = -\frac{Z^2}{n^2} Ry \quad (2.11)$$

Aqui $Ry = \hbar^2/(2m_e a_B^2) \approx 13,6057 \text{ eV}$ denota a unidade de energia chamada Rydberg. Para cada valor de n , o número l toma os valores inteiros de 0 até $n-1$. O grau de degenerescência (a dimensão do autoespaço) da energia \mathcal{E}_n é $2n^2$.

A parte spin-orbital dos estados estacionários ligados depende dos quatro números quânticos na forma

$$\Phi_{n,l,m,m_s}(\vec{r}) = \varphi_{n,l,m}(\vec{r})\alpha_{m_s}. \quad (2.12)$$

Esses spin-orbitais satisfazem a condição de ortonormalização

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{n,l,m,m_s}^\dagger(\vec{r}) \Phi_{n',l',m',m'_s}(\vec{r}) d^3r = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \delta_{m_s,m'_s}. \quad (2.13)$$

2.3 Átomos e íons multieletrônicos

Os átomos multieletrônicos podem ser descritos aproximadamente em termos de orbitais monoelétrônicos. Isto requer o estudo de sistemas de partículas indistinguíveis e introduzir aproximações adequadas. O Apêndice A descreve brevemente a aproximação monoelétrica.

Para investigar a estrutura eletrônica da monocamada de MoS₂ é importante conhecer os orbitais dos átomos de enxofre e molibdênio, cujos números atômicos são $Z = 16$ e $Z = 42$, respectivamente. Estes apresentam as configurações eletrônicas

$$\text{S: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 \quad (2.14)$$

e

$$\text{Mo: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1 4d^5. \quad (2.15)$$

Aqui são destacados os orbitais de valência: $3s$ e $3p$, para o S, e $5s$ e $4d$, para o Mo.

Para um átomo ou íon com N elétrons e com o núcleo de carga Zq_e fixo na origem de coordenadas, pode-se usar a aproximação de Hartree-Fock descrita no Apêndice A. O hamiltoniano monoelétrônico de elétrons independentes, $\hat{H}_{\vec{r}}$, tem a forma da Equação (2.7). Para resolver as equações de Hartree-Fock é conveniente expressar cada coordenada dos spin-orbitais monoelétrônicos como combinações lineares de funções localizadas. Essa abordagem é conhecida como método de Hartree-Fock-Roothaan.⁹⁵ Um dos conjuntos de funções geradoras mais usados consiste de funções de Slater normalizadas, as quais são produtos de harmônicos esféricos com funções radiais da forma

$$s_k(a, r) = \frac{(2a)^{k+1/2}}{\sqrt{(2k)!}} r^{k-1} e^{-ar}, \quad (2.16)$$

em que $k = 1, 2, \dots$ e a é um parâmetro ajustável. Estas funções são similares à parte radial dos orbitais no átomo de hidrogênio, como na Equação (2.10).

Em 1974, as combinações de funções de Slater, para os orbitais de átomos e íons positivos do hélio ($Z = 2$) até o xénon ($Z = 54$), foram reportados por Clementi e Roetti.⁹⁶ Em 1993, Bunge et al.⁹⁷ reportaram valores aprimorados dos parâmetros e coeficientes. Para os orbitais $1s$, $2s$ e $3s$ do átomo de enxofre, esses autores usam uma combinação linear da forma

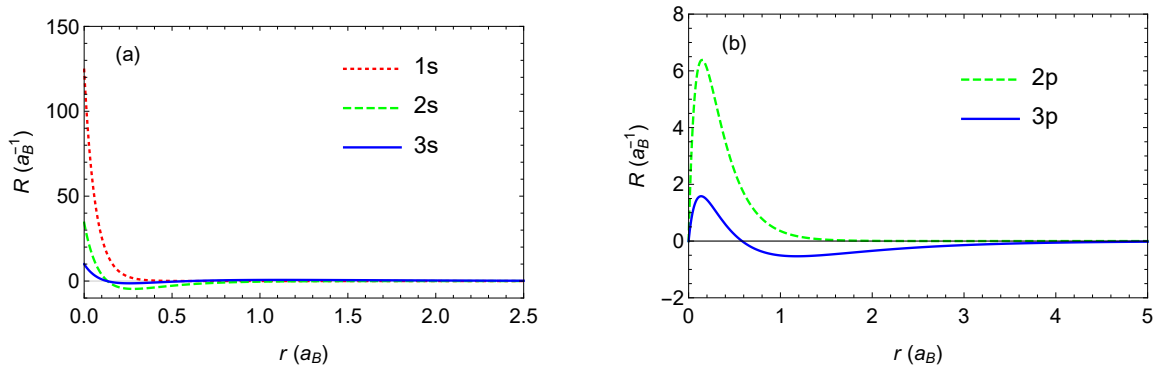
$$R_{ns}(r) = \sum_{i=1}^{10} c_{n,i} s_{k_i}(a_i, r), \quad (2.17)$$

com os valores dos coeficientes e parâmetros da Tabela B.1 do Apêndice B. Para os estados $2p$ e $3p$, a expansão tem menos elementos, a saber

$$R_{np}(r) = \sum_{i=1}^8 c_{n,i} s_{k_i}(a_i, r), \quad (2.18)$$

com os valores dos coeficientes e parâmetros da Tabela B.2. Os gráficos das partes radiais desses cinco orbitais são mostrados na Figura 2.1. Se observa que os orbitais $3s$ e $3p$ tomam valores desprezíveis a distância maiores que $5 a_B \approx 2,65 \text{ \AA}$ do núcleo.

Figura 2.1: Parte radial de orbitais do átomo de enxofre: (a) $1s$, $2s$ e $3s$, (b) $2p$ e $3p$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os orbitais $1s$, $2s$, $3s$, $4s$ e $5s$ do átomo de molibdênio, Bunge et al.⁹⁷ usam uma combinação linear da forma

$$R_{ns}(r) = \sum_{i=1}^{13} c_{n,i} s_{k_i}(a_i, r), \quad (2.19)$$

com os valores dos coeficientes e parâmetros da Tabela B.3. Para os estados $2p$, $3p$ e $4p$,

usaram

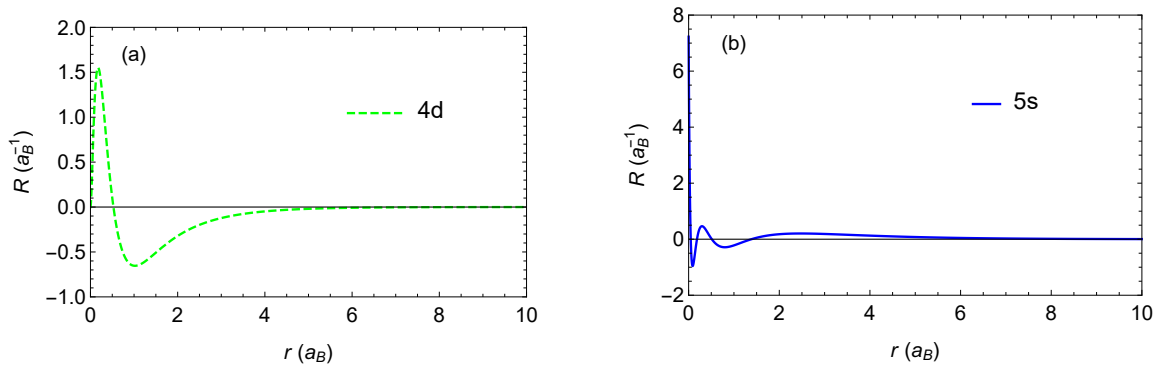
$$R_{np}(r) = \sum_{i=1}^{10} c_{n,i} s_{k_i}(a_i, r), \quad (2.20)$$

com os valores dos coeficientes e parâmetros da Tabela B.4. Para os estados $3d$ e $4d$, a parte radial é da forma

$$R_{nd}(r) = \sum_{i=1}^8 c_{n,i} s_{k_i}(a_i, r), \quad (2.21)$$

com os valores dos coeficientes e parâmetros da Tabela B.5. Os gráficos das partes radiais dos estados $4d$ e $5s$ do molibdênio são exibidos na Figura 2.2. Esses tomam valores desprezíveis a distância maiores que $7a_B \approx 3,7 \text{ \AA}$ do núcleo.

Figura 2.2: Parte radial de orbitais do átomo de molibdênio: (a) $4d$, (b) $5s$.



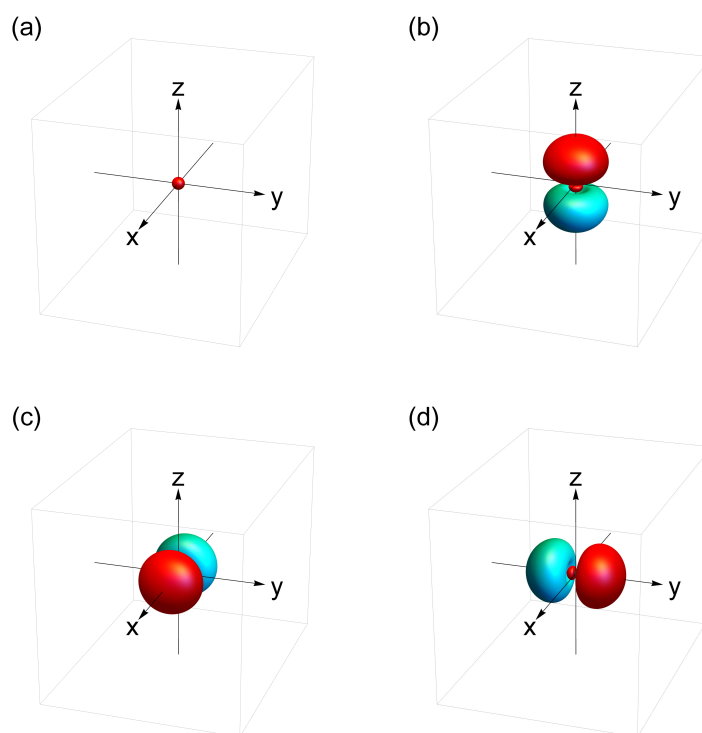
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os orbitais $3s$ e $3p$ estão representados na Figura 2.3. O orbital $3s$ exibe simetria esférica, enquanto os orbitais $3p_z$, $3p_x$ e $3p_y$ apresentam simetria de revolução em torno dos eixos z , x e y , respectivamente. Além disso, os últimos três orbitais são antissimétricos em relação ao plano cartesiano perpendicular ao seu eixo de revolução.

Os orbitais $4d$ do Mo são exibidos na Figura 2.4. O orbital $4d_{z^2}$ apresenta simetria de revolução em torno do eixo z e simetria de reflexão em relação ao plano $z = 0$. A simetria de revolução também garante a simetria de reflexão em relação a $x = 0$ e $y = 0$. Os restantes quatro orbitais compartilham a mesma forma e diferem apenas na orientação. Cada um apresenta as simetrias do polinômio correspondente. Por exemplo, d_{xz} é simétrico em relação a $y = 0$ e antissimétrico em relação a $x = 0$ e a $z = 0$.

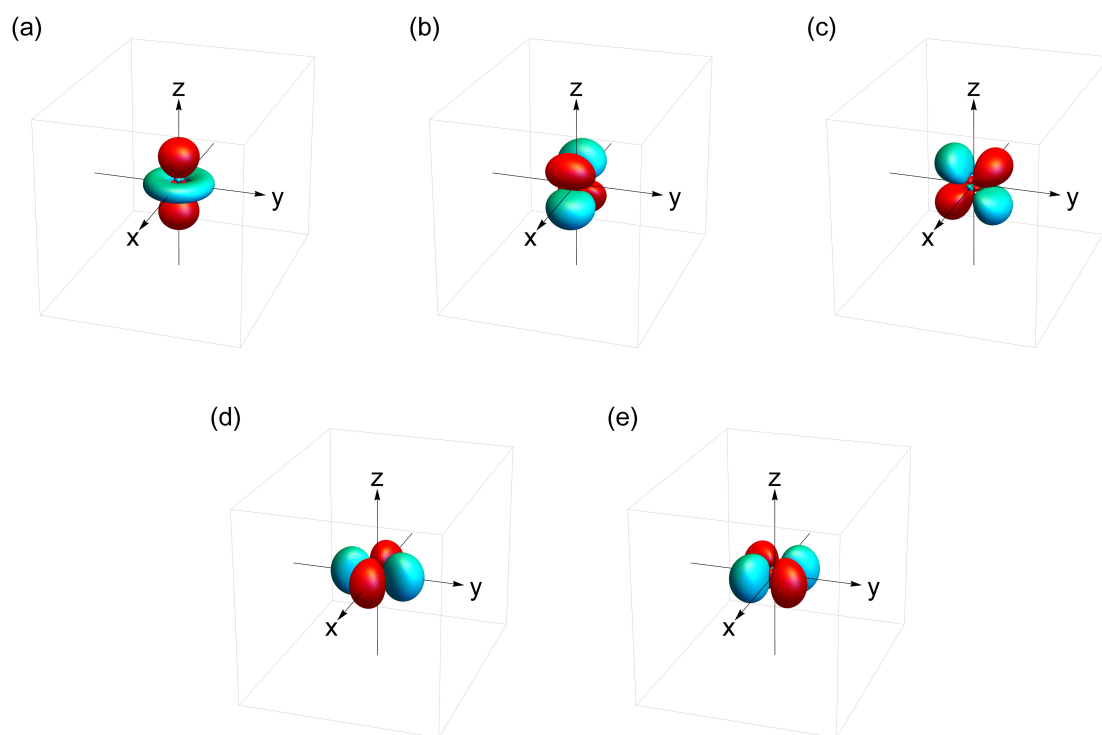
Também há muitos trabalhos, principalmente na área de Química Teórica, em que as funções geradoras são funções gaussianas normalizadas. Elas são produtos de harmônicos

Figura 2.3: Superfícies de nível da função de onda dos orbitais (a) $3s$, (b) $3p_z$, (c) $3p_x$ e (d) $3p_y$ do átomo de enxofre, com a parte radial na forma de Slater. Em todos os casos a densidade de probabilidade é 1 % de seu valor máximo. A superfície azul (vermelha) corresponde a um valor positivo (negativo) da função.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 2.4: Como na Figura 2.3, mas para os orbitais (a) $4d_{z^2}$, (b) $4d_{xz}$, (c) $4d_{yz}$, (d) $4d_{x^2-y^2}$ e (e) $4d_{xy}$ do átomo de molibdênio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

esféricos com funções radiais da forma

$$g_k(a, r) = \sqrt{\frac{2(2a)^{k+1/2}}{\Gamma(k+1/2)}} r^{k-1} e^{-ar^2}. \quad (2.22)$$

em $k = 1, 2, \dots$ e a é um parâmetro ajustável. Também aparece a função especial

$$\Gamma(x) = \int_0^{+\infty} t^{x-1} e^{-t} dt. \quad (2.23)$$

Devido à presença da exponencial $\exp(-ar^2)$, as funções geradoras decaem mais rapidamente quando $r \rightarrow \infty$.

2.4 Estrutura cristalina

Cada material sólido consiste de uma grande quantidade de átomos interligados que, na ausência de forças externas, oscilam perto de certas posições de equilíbrio fixas em relação a um sistema de referência convenientemente escolhido. Os sólidos se diferenciam pela sua composição química e pelos arranjos atômicos. Os átomos podem ser organizados devido à sua valência, eletronegatividade, raio atômico, mediante ligações químicas iônicas, covalentes, mecânicas, de Van der Waals ou de dipolo-dipolo.^{75,98,99}

A estrutura dos materiais cristalinos é idealizada na forma de arranjos periódicos de uma coleção finita de átomos que é chamada de base da estrutura. A periodicidade do arranjo é determinada por uma rede periódica de pontos chamada de estrutura cristalina. As estruturas mais conhecidas são: cúbica, tetragonal, ortorrômbica, monoclinica, triclinica, hexagonal e romboédrica.⁹⁹ O ferro e o grafite são descritos como materiais cristalinos com rede cúbica de face centrada e rede hexagonal, respectivamente. A base do ferro é monoatômica enquanto a do grafite é formada por quatro átomos de carbono.

Na realidade, os materiais cristalinos não são perfeitamente periódicos. Necessariamente têm tamanho finito e nas suas superfícies, bordas, terminações, é quebrada a periodicidade. Além disso, eles apresentam diferentes tipos de defeitos internos, tais como vacâncias, impurezas e deslocamentos.^{76,99} Muitos fenômenos e aplicações tecnológicas estão relacionados com os defeitos. Esses podem ser produzidos e controlados mediante técnicas de dopagem e outros processamentos de precisão limitada.

Há materiais em que o arranjo atômico é não-periódico. Mesmo havendo redes de

átomos da mesma espécie com vizinhanças similares, as vizinhanças podem apresentar diferenças notáveis nas orientações, nos comprimentos e ângulos de ligação e até no número de coordenação. Nos materiais amorfos, como a sílica, as diferenças locais parecem ocorrer aleatoriamente, de forma desordenada.⁹⁹ Também há materiais com ordenamentos não-periódicos especiais dos átomos, tais como os quase-cristais.^{100–102}

O entendimento de estrutura dos materiais cristalinos permite explicar e prever suas propriedades mecânicas (elasticidade, plasticidade, ductibilidade), térmicas (capacidade térmica, expansão térmica, condutividade térmica), elétricas (condutividade elétrica), ópticas e magnéticas (ferromagnetismo, diamagnetismo, paramagnetismo).⁹⁹

Neste trabalho é considerado um material cristalino bidimensional. Sua rede cristalina pode ser gerada, a partir da origem, mediante as combinações lineares da forma

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 \quad (2.24)$$

em que \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores primitivos, n_1 e n_2 são números inteiros.

Se a base da estrutura cristalina tem N átomos, as posições atômicas de uma das suas cópias podem ser denotadas por $\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2, \dots, \vec{\rho}_N$. Então, as posições atômicas da estrutura cristalina são da forma $\vec{R} + \vec{\rho}_i$, com $i = 1, 2, \dots, N$. Por exemplo, a base do grafeno é diatômica ($N = 2$) e os vetores $\vec{\rho}_1$ e $\vec{\rho}_2$ são coplanares com os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . Isto produz uma estrutura cristalina planar. No Capítulo 3 será mostrado que a estrutura cristalina da monocamada de MoS₂ não é planar como o grafeno, pois é formada por três planos atômicos.

Da mesma maneira que a repetição da base mediante a rede cristalina gera a estrutura cristalina, a repetição de uma certa região do plano segundo a rede cristalina bidimensional gera o plano todo. Essa região é denominada de cela unitária do cristal. Ela pode ser descolada e pode adotar muitas formas geométricas. Uma das possíveis formas da cela unitária é o paralelogramo dado por $\vec{r} = \nu_1 \vec{a}_1 + \nu_2 \vec{a}_2$, com $0 \leq \nu_1 \leq 1$ e $0 \leq \nu_2 \leq 1$. Uma outra forma é a da cela de Wigner-Seitz dada por $|\vec{r}| \leq |\vec{r} - \vec{R}|$ para todo \vec{R} . Esta última apresenta as mesmas simetrias de inversão, de reflexão e de rotação da rede cristalina.^{76,103}

2.5 Rede recíproca e primeira zona de Brillouin

Nos cristais há funções como a densidade de carga elétrica que apresentam a periodicidade da rede cristalina. Essa propriedade pode ser expressa mediante os operadores de translação $\hat{T}_{\vec{r}}$ dado por

$$\hat{T}_{\vec{R}} f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}). \quad (2.25)$$

A função f tem a periodicidade da rede cristalina quando

$$\hat{T}_{\vec{R}} f(\vec{r}) = f(\vec{r}), \quad (2.26)$$

para todo \vec{R} da rede e todo \vec{r} do espaço. Em particular, as funções da forma $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$ que têm a periodicidade da rede cristalina bidimensional gerada por \vec{a}_1 e \vec{a}_2 quando

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1. \quad (2.27)$$

Os vetores \vec{G} formam a rede recíproca da rede de vetores \vec{R} e são dados por

$$\vec{G} = \mu_1 \vec{b}_1 + \mu_2 \vec{b}_2, \quad (2.28)$$

em que μ_1 e μ_2 são números inteiros e \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são dados por

$$\vec{a}_j \cdot \vec{b}_k = 2\pi \delta_{j,k}, \quad (2.29)$$

sendo $\delta_{j,k}$ o símbolo delta de Kronecker.

A primeira zona de Brillouin é uma cela unitária da rede recíproca.^{76, 103} Análoga da cela de Wigner-Seitz, é dada por $|\vec{k}| \leq |\vec{k} - \vec{G}|$ para todo \vec{G} da rede recíproca. Esta cela também apresenta as simetrias de inversão, reflexão e de rotação da rede cristalina.

Como aplicação da rede recíproca, cada função periódica é representada pela série de Fourier

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} F_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}, \quad (2.30)$$

com coeficientes de Fourier dados por

$$F_{\vec{G}} = \frac{1}{A_{\text{ws}}} \iint_{\text{ws}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} f(\vec{r}) d^2r. \quad (2.31)$$

Aqui WS representa a cela de Wigner-Seitz e A_{WS} é a área da mesma.

2.6 Estrutura eletrônica de cristais

Cada função de onda monoelétrica $\psi(\vec{r})$ num cristal satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.32)$$

em que \hat{H} representa o operador hamiltoniano, m_e é a massa do elétron, E é a energia do estado estacionário e $V(\vec{r})$ é o potencial periódico, que tem a periodicidade da rede cristalina. Como \hat{H} comuta com os operadores de translação \hat{T}_R , que comutam entre si, ele compartilha com esses operadores um conjunto completo de autovetores comuns. Se trata das funções de Bloch.

Cada função de Bloch, $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, é autovetor de \hat{T}_R com autovalor de $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$, ou seja:

$$\hat{T}_{\vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.33)$$

Além disso, é autovetor de \hat{H} com autovalor $E_{\vec{k}}$, isto é,

$$\hat{H} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.34)$$

Para resolver o problema, aplica-se condições de fronteira periódicas, o que discretiza o conjunto de valores possíveis do vetor de onda \vec{k} e permite expressar as funções de Bloch mediante combinações lineares de ondas planas, ou seja

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \Psi_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (2.35)$$

os coeficientes satisfazem os problema de autovalores

$$H_{\vec{k},\vec{G}',\vec{G}} \Psi_{\vec{k}-\vec{G}'} = E_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}-\vec{G}}, \quad (2.36)$$

com

$$H_{\vec{k},\vec{G}',\vec{G}} = \frac{\hbar^2(\vec{k}-\vec{G})^2}{2m_e} \delta_{\vec{G}',\vec{G}} + V_{\vec{G}'-\vec{G}}. \quad (2.37)$$

Aqui $\delta_{\vec{G},\vec{G}}$ é o símbolo de Kronecker e $V_{\vec{G}}$ é o coeficiente de Fourier do potencial periódico $V(\vec{r})$.

Para cada \vec{k} , há infinitas soluções $E_{n,\vec{k}}$ que podem ser ordenadas pelo índice $n = 1, 2, 3, \dots$ de modo que cada função $E_{n,\vec{k}}$ seja contínua e, se possível, diferenciável. Cada uma das funções $E_{n,\vec{k}}$ representa uma banda de energia dos elétrons no cristal. Para as funções de Bloch $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ também são adotadas as condições de continuidade e suavidade. Enquanto funções do vetor de onda \vec{k} , $E_{n,\vec{k}}$ e $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ apresentam a periodicidade da rede recíproca. Assim, basta calcular essas funções com \vec{k} na primeira zona de Brillouin.

A estrutura cristalina pode apresentar simetrias de reflexão, rotação e inversão que se manifestam na estrutura eletrônica do material. Neste trabalho é suficiente considerar transformações em que a origem de coordenadas é invariante. Convém definir o operador linear (de reflexão, rotação ou inversão) $\hat{\alpha}$.

De um lado, se o potencial apresenta a simetria

$$V(\hat{\alpha} \vec{r}) = V(\vec{r}), \quad (2.38)$$

então $\psi_{\vec{k}}(\hat{\alpha} \vec{r})$ é autovetor de \hat{H} com autovalor $E_{\vec{k}}$. Do outro lado, a Equação (2.33) leva em

$$\psi_{\vec{k}}(\hat{\alpha}(\vec{r} + \vec{R})) = e^{i\vec{k} \cdot (\hat{\alpha} \vec{R})} \psi_{\vec{k}}(\hat{\alpha} \vec{r}) = e^{i(\hat{\alpha}^{-1} \vec{k}) \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\hat{\alpha} \vec{r}), \quad (2.39)$$

donde $\psi_{\vec{k}}(\hat{\alpha} \vec{r})$ é uma função de Bloch com vetor de onda $\hat{\alpha}^{-1} \vec{k}$. Sendo o autovalor correspondente de \hat{H} dado por $E_{\hat{\alpha}^{-1} \vec{k}}$, conclui-se que

$$E_{\hat{\alpha}^{-1} \vec{k}} = E_{\vec{k}}, \quad (2.40)$$

que equivale a

$$E_{\hat{\alpha} \vec{k}} = E_{\vec{k}}. \quad (2.41)$$

Isto garante que as bandas de energia têm as mesmas simetrias de reflexão, rotação e inversão que o potencial $V(\vec{r})$. Uma consequência disto é a possibilidade de calcular as bandas em apenas uma parte da primeira zona de Brillouin que seja irredutível por simetria.

2.7 Método *tight binding*

O TBM é uma alternativa para calcular a estrutura de bandas. Entre seus pontos positivos estão o baixo custo computacional e a interpretação dos resultados em termos de orbitais atômicos. Este método é baseado na combinação linear dos orbitais atômicos das espécies químicas que compõem o cristal. O regime em que sua validade é mais garantida é aquele em que o diâmetro efetivo dos orbitais considerados é menor que as distâncias entre os átomos vizinhos mais próximos. Assim, as sobreposições entre orbitais de átomos em posições diferentes são desprezíveis. Isto equivale a considerar que se trata de orbitais em que os elétrons ficariam fortemente ligados (*tightly bonded*, em inglês). Entretanto, o método é aplicado com bastante sucesso quando as sobreposições não são desprezíveis. Nesse casos se pode dizer que a estrutura eletrônica é descrita de maneira efetiva por um modelo *tight binding*.

Aqui é considerado que a base da estrutura cristalina contém átomos do conjunto Q de elementos químicos. Para cada elemento q de Q , os orbitais ortonormalizados com o núcleo na origem satisfazem a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_q(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = \mathcal{E} \varphi(\vec{r}). \quad (2.42)$$

Desses orbitais é selecionado um conjunto Φ_q de orbitais atômicos para fazer o cálculo *tight binding*. Além disso, as posições dos átomos da espécie q na base da estrutura são coletadas num conjunto P_q . Assim, as posições de todos os átomos da estrutura são dadas por $\vec{\rho} + \vec{R}$, em que $\vec{\rho} \in P_q$, $q \in Q$ e \vec{R} é da rede cristalina. A quantidade de orbitais considerados por cela unitária é

$$N = \sum_{q \in Q} \sum_{\rho \in P_q} \sum_{\varphi \in \Phi_q} 1. \quad (2.43)$$

A condição de que os orbitais de átomos em posições diferentes têm sobreposição desprezível é dada por

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(\vec{r} - \vec{\rho} - \vec{R}) \bar{\varphi}(\vec{r}' - \vec{\rho}' - \vec{R}') d^3r \approx 0, \quad (2.44)$$

sempre que $\vec{\rho} + \vec{R} \neq \vec{\rho}' + \vec{R}'$. Esta condição de quase-ortogonalidade é usada como garantia

de independência linear do conjunto de orbitais atômicos considerados.

Cada função de Bloch é aproximada por uma LCAO da forma

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{q \in \mathcal{Q}} \sum_{\vec{\rho} \in \mathcal{P}_q} \sum_{\varphi \in \Phi_q} \sum_{\vec{R}} c_{\vec{\rho} + \vec{R}, \varphi, \vec{k}} \varphi(\vec{r} - \vec{\rho} - \vec{R}). \quad (2.45)$$

Levando em conta a condição de Bloch na Equação (2.33) e a independência linear dos orbitais, chega-se em

$$c_{\vec{\rho} + \vec{R}, \varphi, \vec{k}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} c_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}}. \quad (2.46)$$

Portanto, vale

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{q \in \mathcal{Q}} \sum_{\vec{\rho} \in \mathcal{P}_q} \sum_{\varphi \in \Phi_q} c_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}} \phi_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.47)$$

em que

$$\phi_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi(\vec{r} - \vec{\rho} - \vec{R}). \quad (2.48)$$

Os coeficientes na Equação (2.47) são ajustados para minimizar o valor esperado da energia. Para materiais bidimensionais perpendiculares ao eixo z essa energia é dada por

$$E_{\vec{k}} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \iint_{\text{WS}} \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \hat{H} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) dx dy dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} \iint_{\text{WS}} \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) dx dy dz}, \quad (2.49)$$

em que

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\vec{r}), \quad (2.50)$$

é o hamiltoniano monoelétrônico e $V(\vec{r})$ é o potencial periódico. Para explicitar a dependência com os coeficientes $c_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}}$, convém representar cada função de Bloch na forma de produto de matrizes, isto é

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \vec{\phi}_{\vec{k}}(\vec{r}) \vec{c}_{\vec{k}}. \quad (2.51)$$

O fator $\vec{\phi}_{\vec{k}}(\vec{r})$ é uma matriz linha formada pelas N funções da Equação (2.48), enquanto o fator $\vec{c}_{\vec{k}}$ é a matriz coluna formado pelos N coeficientes correspondentes. Substituindo a Equação (2.51) na Equação (2.49), resulta

$$E_{\vec{k}} = \frac{\vec{c}_{\vec{k}}^\dagger \mathbb{H}_{\vec{k}} \vec{c}_{\vec{k}}}{\vec{c}_{\vec{k}}^\dagger \mathbb{S}_{\vec{k}} \vec{c}_{\vec{k}}}, \quad (2.52)$$

com as matrizes hermitianas $N \times N$

$$\mathbb{H}_{\vec{k}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \iint_{\text{WS}} \vec{\phi}_{\vec{k}}^{\dagger}(\vec{r}) \hat{H} \vec{\phi}_{\vec{k}}(\vec{r}) dxdy dz, \quad (2.53)$$

e

$$\mathbb{S}_{\vec{k}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \iint_{\text{WS}} \vec{\phi}_{\vec{k}}^{\dagger}(\vec{r}) \vec{\phi}_{\vec{k}}(\vec{r}) dxdy dz, \quad (2.54)$$

cujos termos são da forma

$$H_{(\vec{\rho}, \varphi), (\vec{\rho}', \bar{\varphi}), \vec{k}} = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} H_{\varphi, \bar{\varphi}, \vec{\rho}, \vec{\rho}' + \vec{R}} \quad (2.55)$$

e

$$S_{(\vec{\rho}, \varphi), (\vec{\rho}', \bar{\varphi}), \vec{k}} = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} S_{\varphi, \bar{\varphi}, \vec{\rho}' + \vec{R} - \vec{\rho}}, \quad (2.56)$$

com

$$H_{\varphi, \bar{\varphi}, \vec{\rho}, \vec{\rho} + \vec{d}} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(\vec{r} - \vec{\rho}) \hat{H} \bar{\varphi}(\vec{r} - \vec{\rho} - \vec{d}) d^3r \quad (2.57)$$

e

$$S_{\varphi, \bar{\varphi}, \vec{d}} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(\vec{r}) \bar{\varphi}(\vec{r} - \vec{d}) d^3r. \quad (2.58)$$

As Equações (2.55) e (2.56) podem ser reescritas em termos dos vetores que unem o átomo na posição $\vec{\rho}$ a cada um dos átomos nas posições $\vec{\rho}'$. Esses são os vetores \vec{d} do conjunto

$$D_{\vec{\rho}, \vec{\rho}'} = \{\vec{\rho}' + \vec{R} - \vec{\rho} : \vec{R} \text{ é da rede cristalina}\}. \quad (2.59)$$

Os resultados são

$$H_{(\vec{\rho}, \varphi), (\vec{\rho}', \bar{\varphi}), \vec{k}} = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\rho} - \vec{\rho}')} \sum_{\vec{d} \in \mathcal{D}_{\vec{\rho}, \vec{\rho}'}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}} H_{\varphi, \bar{\varphi}, \vec{\rho}, \vec{\rho} + \vec{d}}. \quad (2.60)$$

e

$$S_{(\vec{\rho}, \varphi), (\vec{\rho}', \bar{\varphi}), \vec{k}} = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\rho} - \vec{\rho}')} \sum_{\vec{d} \in \mathcal{D}_{\vec{\rho}, \vec{\rho}'}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}} S_{\varphi, \bar{\varphi}, \vec{d}}. \quad (2.61)$$

As integrais nas Equações (2.57) e (2.58) possuem significados físicos diferentes. Para a Equação (2.57) são separados dois casos. Se $\vec{d} = \vec{0}$, as integrais são chamadas de energias

on-site e adotam a forma

$$E_{\varphi, \bar{\varphi}, \vec{\rho}} = h_{(\vec{\rho}, \varphi), (\vec{\rho}, \bar{\varphi})} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(\vec{r} - \vec{\rho}) \hat{H} \bar{\varphi}(\vec{r} - \vec{\rho}) d^3r, \quad (2.62)$$

Quando $\vec{d} \neq \vec{0}$ as integrais são chamadas de energias de *hopping* e têm a forma

$$V_{\varphi, \bar{\varphi}, \vec{\rho}, \vec{d}} = H_{\varphi, \bar{\varphi}, \vec{\rho}, \vec{d}} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(\vec{r} - \vec{\rho}) \hat{H} \bar{\varphi}(\vec{r} - \vec{\rho} - \vec{d}) d^3r. \quad (2.63)$$

O nome se justifica por elas determinarem as probabilidades do elétron pular entre os diferentes sítios atômicos.⁶⁵ Então, a Equação (2.60) adota a forma

$$H_{\varphi, \bar{\varphi}, \vec{\rho}, \vec{d}} = E_{\varphi, \bar{\varphi}, \vec{\rho}} \delta_{\vec{\rho}, \vec{\rho}'} + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\rho} - \vec{\rho}')} \sum_{\vec{d} \in \mathcal{D}_{\vec{\rho}, \vec{\rho}'}^*} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}} V_{\varphi, \bar{\varphi}, \vec{\rho}, \vec{d}}, \quad (2.64)$$

em que o asterisco denota a exclusão do vetor nulo.

As integrais da Equação (2.58) são de sobreposição de orbitais. Se $\vec{d} = \vec{0}$, é recuperada a condição de ortonormalização

$$S_{\varphi, \bar{\varphi}, \vec{0}} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(\vec{r}) \bar{\varphi}(\vec{r}) d^3r = \delta_{\varphi, \bar{\varphi}}. \quad (2.65)$$

Então, a Equação (2.61) adota a forma

$$S_{(\vec{\rho}, \varphi), (\vec{\rho}', \bar{\varphi}), \vec{k}} = \delta_{\varphi, \bar{\varphi}} \delta_{\vec{\rho}, \vec{\rho}'} + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\rho} - \vec{\rho}')} \sum_{\vec{d} \in \mathcal{D}_{\vec{\rho}, \vec{\rho}'}^*} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}} S_{\varphi, \bar{\varphi}, \vec{d}}. \quad (2.66)$$

No regime tight binding mais estrito, as integrais $s_{\varphi, (\bar{\varphi}, \vec{d})}$ com $\vec{d} \neq \vec{0}$ tomam valores desprezíveis em comparação com 1 e a matriz $\mathbb{S}_{\vec{k}}$ fica bem próxima da matriz identidade $N \times N$. Então, todos os autovalores de $\mathbb{S}_{\vec{k}}$ são positivos e próximos de 1. Ao aplicar o TBM, será considerado que as integrais de sobreposição são tais que $\mathbb{S}_{\vec{k}}$ é definida positiva. Isto é, que todos os autovalores dessa matriz são estritamente positivos. Isto garante que $\det(\mathbb{S}_{\vec{k}}) \neq 0$ e que as funções $\phi_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}}(\vec{r})$ da Equação (2.48) sejam linearmente independentes.

Para minimizar $E_{\vec{k}}$, é necessário achar os coeficientes tais que as derivadas parciais em relação à parte real e à parte imaginária de cada um sejam nulas. Entretanto, isso equivale

à anulação das derivadas em relação a cada coeficiente e ao seu complexo conjugado. Sendo $E_{\vec{k}}$ real, essas derivadas são conjugadas entre si. Portanto, a condição de extremo local equivale à anulação do gradiente

$$\vec{\nabla}_{c_{\vec{\rho},\varphi,\vec{k}}^*} E_{\vec{k}} = \frac{\mathbb{H}_{\vec{k}} \vec{c}_{\vec{k}}}{\vec{c}_{\vec{k}}^\dagger \mathbb{S}_{\vec{k}} \vec{c}_{\vec{k}}} - \frac{(\vec{c}_{\vec{k}}^\dagger \mathbb{H}_{\vec{k}} \vec{c}_{\vec{k}}) \mathbb{S}_{\vec{k}} \vec{c}_{\vec{k}}}{(\vec{c}_{\vec{k}}^\dagger \mathbb{S}_{\vec{k}} \vec{c}_{\vec{k}})^2} = \frac{\mathbb{H}_{\vec{k}} \vec{c}_{\vec{k}} - E_{\vec{k}} \mathbb{S}_{\vec{k}} \vec{c}_{\vec{k}}}{\vec{c}_{\vec{k}}^\dagger \mathbb{S}_{\vec{k}} \vec{c}_{\vec{k}}}, \quad (2.67)$$

ou seja,

$$\mathbb{H}_{\vec{k}} \vec{c}_{\vec{k}} = E_{\vec{k}} \mathbb{S}_{\vec{k}} \vec{c}_{\vec{k}}. \quad (2.68)$$

A Equação (2.68) representa o problema de autovalores e autovetores generalizados do par de matrizes hermitianas $(\mathbb{H}_{\vec{k}}, \mathbb{S}_{\vec{k}})$. Sob a condição de que $\mathbb{S}_{\vec{k}}$ seja definida positiva, há um conjunto de N autovetores $\vec{c}_{n,\vec{k}}$ ortonormais com peso $\mathbb{S}_{\vec{k}}$, isto é,

$$\vec{c}_{n,\vec{k}}^\dagger \mathbb{S}_{\vec{k}} \vec{c}_{n',\vec{k}} = \delta_{n,n'}. \quad (2.69)$$

Isso garante que as funções de Bloch correspondentes formem um conjunto ortonormal, ou seja,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{\text{WS}} \psi_{n,\vec{k}}^\dagger(\vec{r}) \psi_{n',\vec{k}}(\vec{r}) dx dy dz = \vec{c}_{n,\vec{k}}^\dagger \mathbb{S}_{\vec{k}} \vec{c}_{n',\vec{k}} = \delta_{n,n'}. \quad (2.70)$$

Além disso, os N autovalores $E_{n,\vec{k}}$ são reais. O menor deles é uma estimativa da banda mais baixa que pode ser gerada com os orbitais considerados. Pela ortogonalidade das funções de Bloch, os restantes $N - 1$ autovalores aproximam as restantes $N - 1$ bandas.

2.8 Pesos dos orbitais atômicos

Ao analisar a estrutura eletrônica calculada mediante combinação linear de orbitais atômicos, convém determinar o peso que cada orbital da cela unitária têm em cada função de Bloch. Ao considerar a Equação (2.47), convém notar que as funções base não são ortonormais. A falta de normalização pode ser resolvida ao reescrever a combinação linear na forma

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{q \in \mathcal{Q}} \sum_{\vec{\rho} \in \mathcal{P}_q} \sum_{\varphi \in \Phi_q} \sqrt{S_{(\vec{\rho},\varphi),(\vec{\rho},\varphi),\vec{k}}} c_{\vec{\rho},\varphi,\vec{k}} \frac{\phi_{\vec{\rho},\varphi,\vec{k}}(\vec{r})}{\sqrt{S_{(\vec{\rho},\varphi),(\vec{\rho},\varphi),\vec{k}}}}. \quad (2.71)$$

A falta de ortogonalidade dificulta a separação das contribuições dos diferentes orbitais.⁶⁰ Neste trabalho, é adotado que cada peso é proporcional ao quadrado do valor absoluto do coeficiente correspondente na Equação (2.71), ou seja,

$$w_{n,\vec{k},(\vec{\rho},\varphi)} = \frac{S_{(\vec{\rho},\varphi),(\vec{\rho},\varphi),\vec{k}} |c_{n,\vec{k},(\vec{\rho},\varphi)}|^2}{\sum_{q \in \mathcal{Q}} \sum_{\vec{\rho}' \in \mathcal{P}_q} \sum_{\varphi' \in \Phi_q} S_{(\vec{\rho}',\varphi'),(\vec{\rho}',\varphi'),\vec{k}} |c_{n,\vec{k},(\vec{\rho}',\varphi')}|^2}. \quad (2.72)$$

De acordo com esta definição, vale

$$\sum_{q \in \mathcal{Q}} \sum_{\vec{\rho}' \in \mathcal{P}_q} \sum_{\varphi' \in \Phi_q} w_{n,\vec{k},(\vec{\rho},\varphi)} = 1. \quad (2.73)$$

Adicionalmente, na ausência de sobreposição entre orbitais de átomos em posições diferentes, valem

$$\mathbb{S}_{\vec{k}} = \mathbb{I} \quad (2.74)$$

e

$$w_{n,\vec{k},(\vec{\rho},\varphi)} = |c_{n,\vec{k},(\vec{\rho},\varphi)}|^2. \quad (2.75)$$

2.9 Massa efetiva

Os valores da massa efetiva em pontos selecionados estão entre as principais informações que podem ser extraídas da estrutura de bandas (ver Capítulo 1). Nesta seção é apresentado o conceito de massa efetiva, é calculado o tensor correspondente e é analisada a anisotropia da banda de energia.

2.9.1 Massa efetiva: abordagem semi-clássica

A abordagem semi-clássica consegue descrever o comportamento de um elétron no potencial periódico de um cristal e de campos externos, mediante equações da mecânica clássica. Entretanto, os parâmetros efetivos contidos nessa equação têm origem na mecânica quântica. Isto permite relacionar a estrutura de bandas com as propriedades de transporte.

O modelo semi-clássico trata o elétron como um pacote de ondas com posição \vec{r} e vetor de onda \vec{k} , num meio em que a frequência ω depende de \vec{k} . A parte quântica do modelo consiste em adotar que o estado eletrônico permanece em uma banda cuja relação

de dispersão é $E_{\vec{k}}$. A frequência e a velocidade de grupo são dados por:

$$\omega_{\vec{k}} = \frac{E_{\vec{k}}}{\hbar} \quad (2.76)$$

e

$$\vec{v}_{\vec{k}} = \vec{\nabla} \omega_{\vec{k}}. \quad (2.77)$$

Substituindo a Eq. (2.77) na Eq. (2.76), chega-se a:

$$\vec{v}_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla} E_{\vec{k}}, \quad (2.78)$$

que é uma das equações de movimento semi-clássico com momento linear $\hbar \vec{k}$. Na presença de um campo elétrico de intensidade $\vec{\mathcal{E}}$, a taxa de variação do momento linear é:

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F}, \quad (2.79)$$

em que $\vec{F} = -q_e \vec{\mathcal{E}}$ é a força exercida pelo campo, sendo q_e é a carga elementar.

Isto pode ser melhor compreendido mediante uma análise da variação de energia. Os efeitos do cristal sobre o movimento dos elétrons estão contidos na relação de dispersão $E_{\vec{k}}$. O trabalho dE sobre um elétron submetido ao campo elétrico $\vec{\mathcal{E}}$, no intervalo de tempo dt , é:

$$dE = \vec{F} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} dt = \frac{dt}{\hbar} \vec{F} \cdot \vec{\nabla} E_{\vec{k}}, \quad (2.80)$$

enquanto a regra da cadeia produz:

$$dE = \vec{\nabla} E_{\vec{k}} \cdot d\vec{k}. \quad (2.81)$$

donde:

$$d\vec{k} = \frac{\vec{F}}{\hbar} dt, \quad (2.82)$$

que equivale à Eq. (2.80).

A aceleração do elétron é dada pela taxa de variação da velocidade de grupo, isto é

$$\vec{a}_{\vec{k}} = \frac{d\vec{v}_{\vec{k}}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \vec{\nabla} E_{\vec{k}} \quad (2.83)$$

A aplicação da regra da cadeia à Eq. (2.80), resulta em

$$\vec{a}_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla} \vec{\nabla} E_{\vec{k}} \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \vec{\nabla} \vec{\nabla} E_{\vec{k}} \cdot \vec{F}. \quad (2.84)$$

Aqui $\vec{\nabla} \vec{\nabla} E_{\vec{k}}$ denota a matriz hessiana de $E_{\vec{k}}$.

Comparando com a segunda lei de Newton, convém reescrever a Eq. (2.84) na forma:

$$\vec{a}_{\vec{k}} = \frac{1}{m^*} \cdot \vec{F}, \quad (2.85)$$

em que o primeiro fator é o inverso do tensor de massa efetiva, isto é:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \vec{\nabla} \vec{\nabla} E_{\vec{k}}, \quad (2.86)$$

No caso do elétron livre com massa m_e , a relação de dispersão é:

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2, \quad (2.87)$$

e a massa efetiva é dada, segundo a Eq. (2.86), por:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\hbar^2 \mathbb{I}}{m_e} = \frac{1}{m} \mathbb{I}, \quad (2.88)$$

em que \mathbb{I} é a matriz identidade. Então, a Eq. (2.85) se reduz a

$$\vec{a}_{\vec{k}} = \frac{1}{m_e} \mathbb{I} \cdot \vec{F} = \frac{\vec{F}}{m_e}, \quad (2.89)$$

e o tensor se comporta como um escalar. Desta forma, o efeito do potencial periódico do cristal no movimento do elétron é levado em consideração, ao substituir a massa do elétron livre pelo tensor de massa efetiva,

$$m^* = \hbar^2 \left(\vec{\nabla} \vec{\nabla} E_{\vec{k}} \right)^{-1}. \quad (2.90)$$

2.9.2 Isotropia e anisotropia da banda

Para cada material cristalino bidimensional, o tensor de massa efetiva é representado por uma matriz simétrica em cada sistema de coordenadas cartesianas. No sistema xy

escolhido inicialmente, a matriz adota a forma

$$m^* = \begin{pmatrix} m_{xx}^* & m_{xy}^* \\ m_{xy}^* & m_{yy}^* \end{pmatrix}. \quad (2.91)$$

Quando essa matriz é diagonal, ou seja, quando $m_{xy}^* = 0$, o movimento do elétron satisfaz a lei segunda de Newton ao longo dos eixos cartesianos x e y , com massas efetivas m_{xx}^* e m_{yy}^* , respectivamente. Se além de ser diagonal, a matriz satisfizer

$$m_{xx}^* = m_{yy}^*, \quad (2.92)$$

então:

$$m^* = m_{xx}^* \mathbb{I}. \quad (2.93)$$

Neste caso, como naquele do elétron livre, o movimento do elétron satisfaz a segunda lei de Newton em todas as direções, com a mesma massa. Portanto, a banda é isotrópica, até segunda ordem, no ponto \vec{k} considerado.

Se a matriz for diagonal com $m_{xx}^* \neq m_{yy}^*$ ou não for diagonal, então a curvatura da banda de condução depende da direção e a banda é anisotrópica, até a segunda ordem, no ponto \vec{k} . Uma consequência importante da anisotropia é que se $\vec{F} = -q_e \vec{\mathcal{E}}$ não for autovetor, então $\vec{a}_{\vec{k}}$ não será colinear com \vec{F} . Esta é uma diferença essencial com a segunda lei de Newton, em que a aceleração é colinear com a força.

Convém notar que a matriz da Eq. (2.91) é real e simétrica, portanto é diagonalizável, com autovalores reais. Vetores unitários que sejam bases dos autoespaços, denotados por \vec{u}_1 e \vec{u}_2 , são reais e perpendiculares entre si. Eles podem ser escolhidos como versores de um novo sistema de coordenadas cartesianas x', y' , no qual o tensor da massa efetiva é representado pela matriz diagonal

$$(m')^* = \begin{pmatrix} m_{x'x'}^* & 0 \\ 0 & m_{y'y'}^* \end{pmatrix}. \quad (2.94)$$

Os novos eixos cartesianos x' e y' apontam nas direções principais do tensor m^* e as massas efetivas nessas direções são $m_{x'x'}^*$ e $m_{y'y'}^*$, respectivamente.

A matriz ortogonal $U = [\vec{u}_1 \ \vec{u}_2]$, cujas as colunas são os vetores unitários \vec{u}_1 e \vec{u}_2 , diagonaliza a matriz da Eq. (2.91) e produz aquela da Eq. (2.94), ou seja,

$$U^{-1} m^* U = (m')^*. \quad (2.95)$$

2.10 Densidade de estados

Muitas das propriedades físicas dos materiais dependem da sua densidade de estados eletrônicos,^{76,103–105} usualmente denotada por $g(E)$. As siglas DOS correspondem à forma em inglês: *density of states*. Em materiais cristalinos 2D essa função convenientemente definida a partir de uma cela de Born-von Karman¹⁰³ gerada pelos vetores $N_1 \vec{a}_1$ e $N_2 \vec{a}_2$, em que N_1 e N_2 são inteiros positivos. A aplicação das condições de fronteira periódicas produz uma mini-rede recíproca gerada pelos vetores \vec{b}_1/N_1 e \vec{b}_2/N_2 . Assim, a primeira zona de Brillouin contém $N_1 N_2$ vetores da mini-rede. O valor da densidade de estados por unidade de energia e por cela unitária é dado por

$$g(E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \lim_{\substack{N_1 \rightarrow \infty \\ N_2 \rightarrow \infty}} \frac{N(E + \Delta E) - N(E)}{N_1 N_2 \Delta E} \quad (2.96)$$

em que $N(E)$ é o número de estados eletrônicos com vetores de onda da mini-rede e energias iguais ou menores que E . A Equação (2.96) permite aproximar $g(E)$, usando valores suficientemente grandes de N_1 , N_2 e $1/\Delta E$.

Denotando por $A_n(E)$ a área da parte de parte da primeira zona de Brillouin em que vale $E_{n,\vec{k}} \leq E$, se obtém¹⁰⁶

$$g(E) = \sum_n g_n(E), \quad (2.97)$$

com

$$g_n(E) = \frac{2 A'_n(E)}{A_{\text{ZB}}} = \frac{2}{A_{\text{ZB}}} \int_{C_E} \frac{dl_{\vec{k}}}{|\vec{\nabla} E_{n,\vec{k}}|}. \quad (2.98)$$

Aqui o fator 2 se deve à degenerescência de spin, A_{ZB} denota a área da primeira zona de Brillouin e C_E , a parte da curva de nível $E_{n,\vec{k}} = E$ que fica dentro dessa zona. A Equação (2.98) é similar à Eq. (8.63) deduzida por Ashcroft e Mermin⁷⁶ para o caso tridimensional. Ela permite aproximar $g(E)$ mediante o cálculo numérico da integral de linha do inverso do valor absoluto do gradiente da energia sobre a curva de nível E da função $E_{n,\vec{k}}$.

Perto de cada ponto estacionário \vec{k}_0 de $E_{n,\vec{k}}$ que seja de extremo local, a banda pode ser aproximada na forma

$$E_{n,\vec{k}} = E_{n,\vec{k}_0} + \frac{\hbar^2}{2} \vec{k} \cdot \frac{1}{m_{n,\vec{k}_0}^*} \cdot \vec{k}, \quad (2.99)$$

em que m_{n,\vec{k}_0}^* é o tensor de massa efetiva no ponto \vec{k}_0 . Se \vec{k}_0 é ponto de máximo local, tal como o topo da banda de valência, se pode verificar que para $E \approx E_{n,\vec{k}_0}$ vale

$$g_n(E) \approx \begin{cases} \Delta g_{n,\vec{k}_0}, & \text{se } E < E_{n,\vec{k}_0} \\ 0, & \text{se } E > E_{n,\vec{k}_0}, \end{cases} \quad (2.100)$$

com¹⁰⁷

$$\Delta g_{n,\vec{k}_0} = \frac{A_{\text{WS}} \sqrt{\det(m_{n,\vec{k}_0}^*)}}{\pi \hbar^2} \quad (2.101)$$

Se fosse de mínimo local, tal como o fundo da banda de condução, ficaria

$$g_n(E) \approx \begin{cases} 0, & \text{se } E < E_{n,\vec{k}_0} \\ \Delta g_{n,\vec{k}_0}, & \text{se } E > E_{n,\vec{k}_0}. \end{cases} \quad (2.102)$$

No próximo capítulo são descritas as principais características estruturais da monocamada de MoS₂, cuja estrutura eletrônica é o foco deste trabalho.

Capítulo 3

Monocamada de MoS₂

3.1 Estrutura cristalina

Neste trabalho é investigada a estrutura cristalina 1H do MoS₂. Como ilustra a Figura 3.1(a), ela consiste de três planos atômicos: um plano de átomos de Mo intercalado entre dos planos atômicos de S, com espaçamento $h \approx 1,56$ Å, segundo a literatura.⁸⁷ Em cada plano, os átomos estão arranados de forma hexagonal, como mostram as Figuras 3.1(b) e (c). Dessa maneira, o cristal 2D é formado por três sub-redes cristalinas hexagonais.

Denotando os versores cartesianos por $\hat{x} = (1,0,0)$, $\hat{y} = (0,1,0)$ e $\hat{z} = (0,0,1)$, uma escolha comum para os dois vetores primitivos da rede cristalina é

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{y} = a \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right) \quad (3.1)$$

e

$$\vec{a}_2 = -\frac{a}{2} \hat{x} + \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{y} = a \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right), \quad (3.2)$$

onde $a \approx 3,16$ Å é a constante de rede. A escolha deste valor para o cálculo se deve ao fato dele ser reportado na literatura como valor experimental e ser utilizado em trabalhos teóricos sobre a estrutura eletrônica.^{87,92,108}

O deslocamento horizontal entre os arranjos atômicos nas Figuras 3.1(b) e (c) é

$$\vec{\delta} = \frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{3} = (0, \delta, 0), \quad (3.3)$$

com $\delta = |\vec{\delta}| = a/\sqrt{3} \approx 1,82 \text{ \AA}$. Na Figura 3.1(d) tem-se a impressão de que as posições atômicas formam uma estrutura do tipo *honeycomb*. Cabe ressaltar, no entanto, que os átomos de Mo e S estão em planos diferentes.

Para melhor explicar a estrutura cristalina 1H, convém fazer representações tridimensionais. A Figura 3.2 mostra fotos de uma maquete construída na fase inicial desta pesquisa, com bolinhas de isopor e palitos de madeira. A Figura 3.3 exibe uma representação gráfica da mesma estrutura, elaborada mediante o software Wolfram Mathematica.⁷⁴

A base da estrutura cristalina do MoS₂ é composta com três átomos: um de molibdênio e dois de enxofre. Os conjuntos que contêm as posições atômicas $\vec{\rho}$ da base da estrutura cristalina são

$$P_{\text{Mo}} = \{\vec{\rho}_0\}, \quad (3.4)$$

e

$$P_{\text{S}} = \{\vec{\rho}_+, \vec{\rho}_-\}, \quad (3.5)$$

com

$$\vec{\rho}_0 = (0,0,0), \quad (3.6)$$

e

$$\vec{\rho}_{\pm} = \vec{\delta} \pm h\hat{z} = (0, \delta, \pm h). \quad (3.7)$$

A distância mais curta entre os átomos de Mo e S é:

$$|\vec{\rho}_+| = |\vec{\rho}_-| = \sqrt{\delta^2 + h^2} \approx 2,40 \text{ \AA}. \quad (3.8)$$

3.2 Rede recíproca da monocamada de MoS₂

Os vetores primitivos da rede recíproca, gerados a partir dos vetores primitivos, são⁷⁶

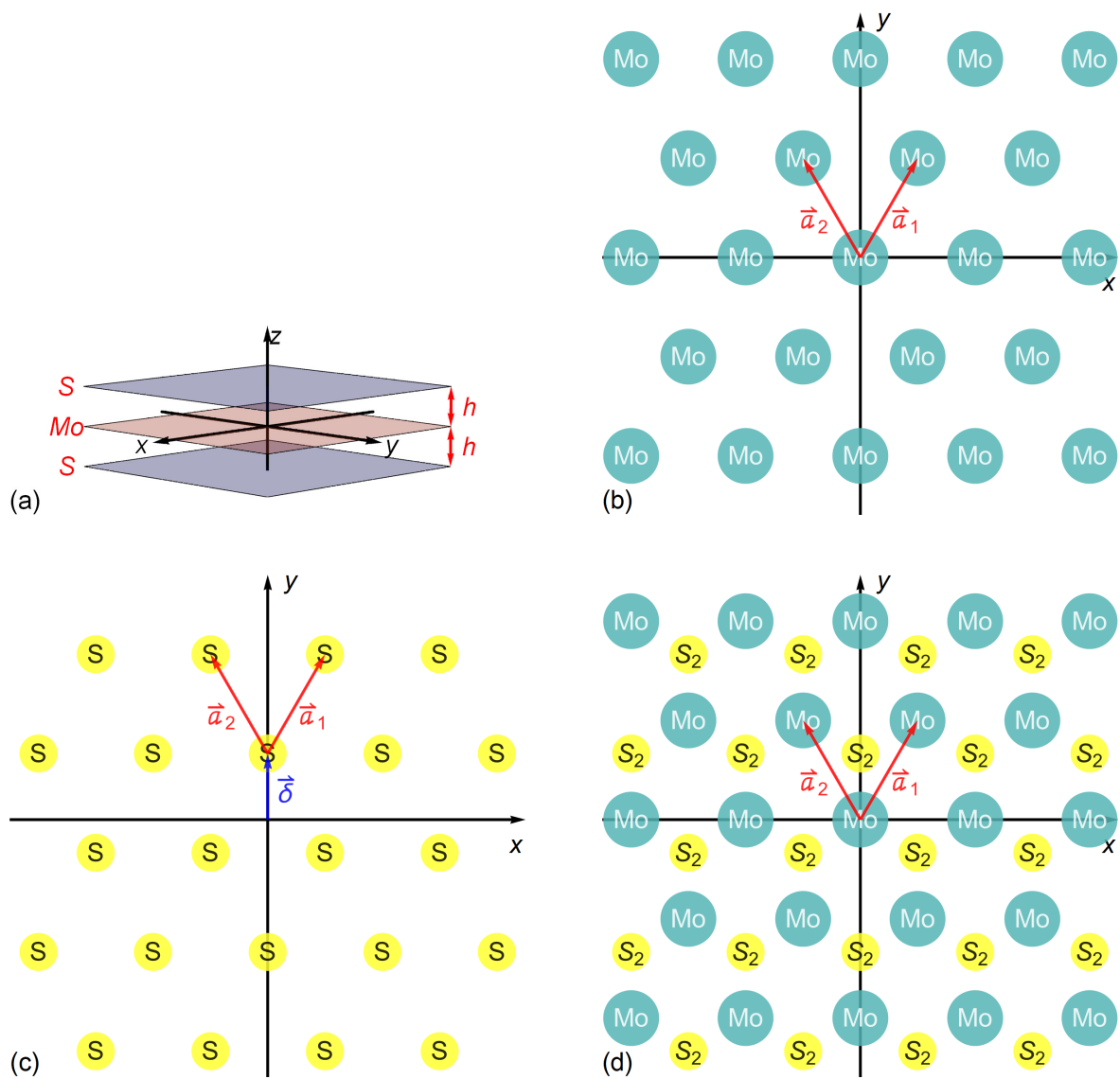
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0 \right) \quad (3.9)$$

e

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-1, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0 \right). \quad (3.10)$$

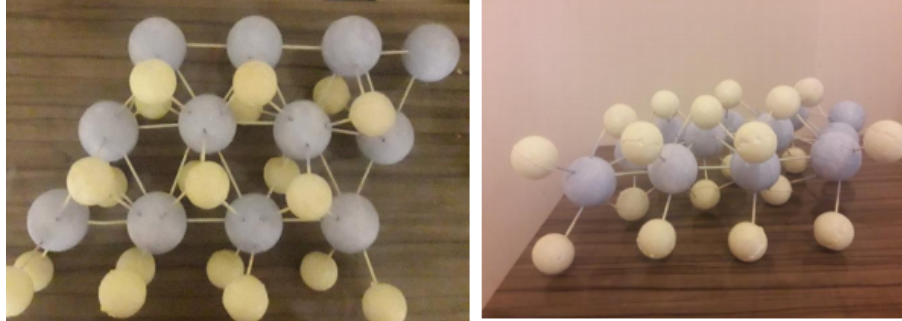
A primeira zona de Brillouin do MoS₂ é um hexágono representado na Figura 3.4. Os

Figura 3.1: Representação gráfica da estrutura cristalina da monocamada de MoS_2 . Os átomos de enxofre e molibdênio são representados por bolinhas amarelas e verde-azuis, respectivamente. (a) Representação do plano dos átomos de Mo intercalado entre os planos de átomos de S, com espaçamento h . (b) Vista superior do plano de átomos de Mo, com destaque dos vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (c) Vista superior dos átomos de um plano de S, deslocados horizontalmente em relação aos átomos de Mo, segundo o vetor $\vec{\delta}$. (d) Vista superior dos átomos de Mo e do S, em que S_2 representa dois átomos de S alinhados.



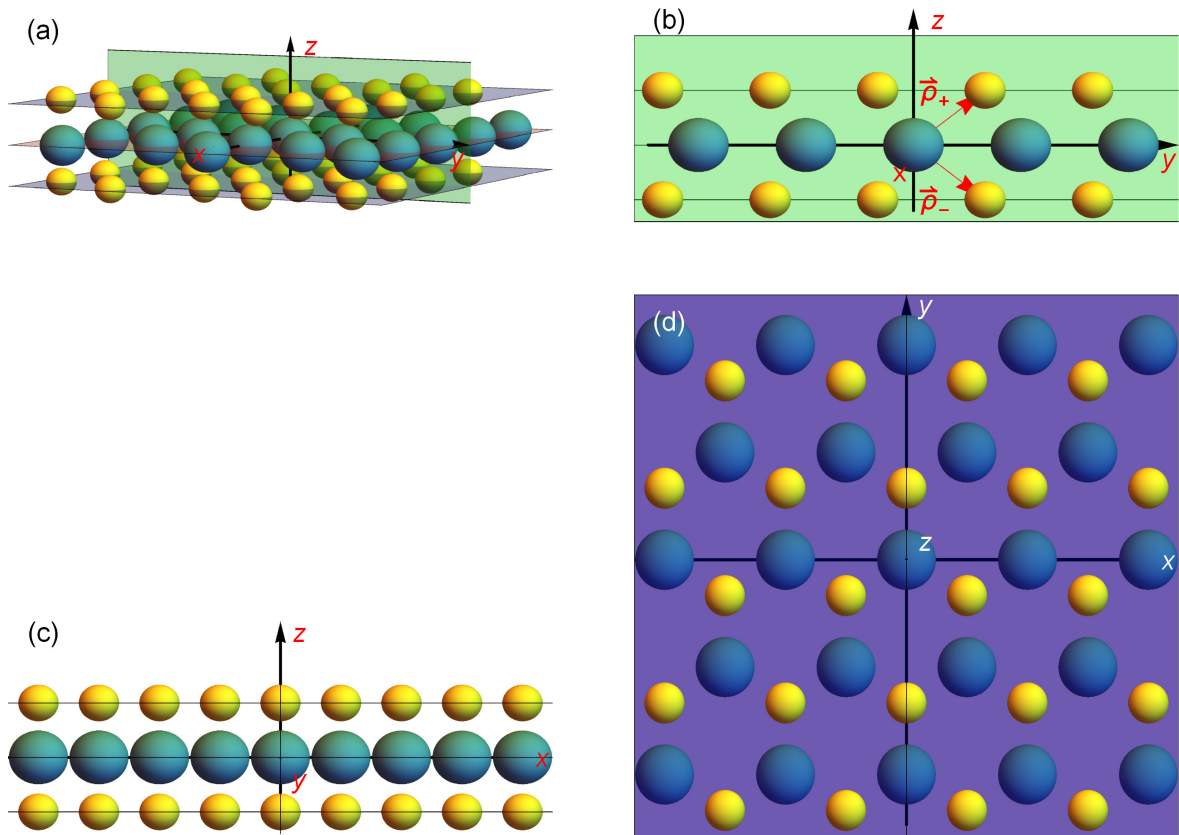
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3.2: Representação da estrutura cristalina 1H do MoS_2 mediante maquete de bolinhas de isopor ligadas por palitos de madeira. As bolinhas amarelas representam os átomos de S e as bolinhas azuis representam os átomos de Mo. Do lado esquerdo está a vista superior e do lado direito, a frontal.



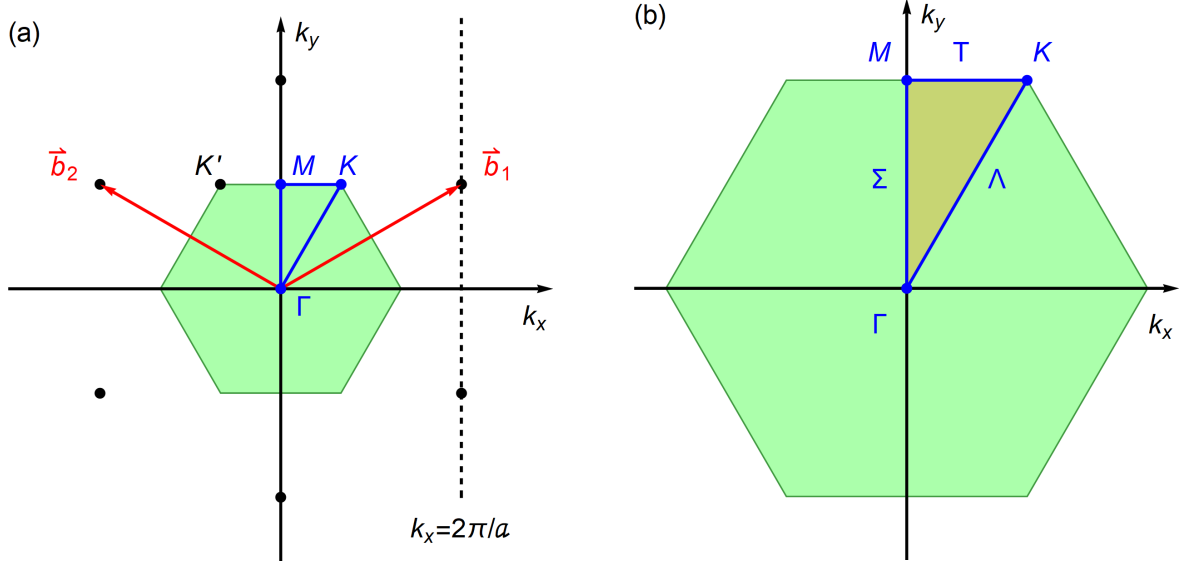
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3.3: Representação gráfica da estrutura cristalina 1H da monocamada de MoS_2 . Os átomos de S e Mo são representados por bolinhas amarelas e verde-azuis, respectivamente. (a) Representação tridimensional, incluindo os planos horizontais da Figura 3.1(a) e o plano vertical de simetria $x = 0$. (b) Vista frontal, ao longo do eixo x , com destaque para os vetores $\vec{\rho}_{\pm}$, (c) vista lateral, ao longo do eixo y e (d) vista superior, ao longo do eixo z .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3.4: Primeira zona de Brillouin da monocamada do MoS₂ destacada em verde-água. (a) Com os pontos Γ , K , M e o caminho destacado em azul, K' ponto simétrico a K destacado em preto os vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 em vermelho com uma linha pontilhada indicando o tamanho da cela. (b) Com os pontos Γ , Λ , K , T , M e Σ , destacados em azul, e o caminho triangular ao redor da região em amarelo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

principais pontos de simetria, expressos na base (\vec{b}_1, \vec{b}_2) , são

$$\Gamma = (0,0,0), \quad (3.11)$$

$$K = \frac{2}{3} \vec{b}_1 + \frac{1}{3} \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0 \right) \quad (3.12)$$

e

$$M = \frac{1}{2} \vec{b}_1 + \frac{1}{2} \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(0, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0 \right). \quad (3.13)$$

O caminho triangular $\Gamma - K - M - \Gamma$ será usado no cálculo da estrutura de bandas no Capítulo 5. Os lados desse triângulo são dados por $\Lambda = uK$, $T = (1-u)K + uM$ e $\Sigma = (1-u)K$, com $0 \leq u \leq 1$, eles também são mostrados na Figura 3.4.

3.3 Simetrias da monocamada de MoS₂

Para a análise da estrutura eletrônica da monocamada será suficiente considerar operações de reflexão e rotação que deixam invariantes a estrutura e o átomo de Mo na origem. Como evidenciado nas Figuras 3.1 e 3.3, essas operações de simetria são: (i) reflexão em

relação ao plano $z = 0$, (ii) rotação de 120° no sentido anti-horário em torno do eixo z (iii) reflexão em relação ao plano $x = 0$. Também há simetria de reflexão em relação os planos $y = \pm\sqrt{3}x$, mas as consequências são equivalentes às do item (iii). Para cada caso a estrutura é invariante ante a ação de um operador linear e invertível $\hat{\alpha}$ que é definido por $\hat{\alpha}f(\vec{r}) = f(\hat{\alpha}\vec{r})$.

Cada operador $\hat{\alpha}$ de simetria comuta com o operador hamiltoniano \hat{H} da aproximação mono-eletrônica adotada. Então, algumas funções de Bloch $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ podem ser autovetores de $\hat{\alpha}$. Ao aplicar $\hat{\alpha}$ na Equação (2.33) fica

$$\psi_{\vec{k}}(\hat{\alpha}\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\hat{\alpha}\vec{r}), \quad (3.14)$$

donde

$$\psi_{\vec{k}}(\hat{\alpha}(\vec{r} + \hat{\alpha}^{-1}\vec{R})) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\hat{\alpha}\vec{r}). \quad (3.15)$$

Portanto, substituindo \vec{k} e \vec{R} por $\hat{\alpha}\vec{k}$ e $\hat{\alpha}\vec{R}$ e considerando $(\hat{\alpha}\vec{k}) \cdot (\hat{\alpha}\vec{R}) = \vec{k} \cdot \vec{R}$, se obtém

$$\psi_{\hat{\alpha}\vec{k}}(\hat{\alpha}(\vec{r} + \vec{R})) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{\hat{\alpha}\vec{k}}(\hat{\alpha}\vec{r}), \quad (3.16)$$

ou seja, $\psi_{\hat{\alpha}\vec{k}}(\hat{\alpha}\vec{r})$ e $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ são funções de Bloch para a mesma energia. Considerando que as funções de Bloch apresentam a periodicidade da rede recíproca, conclui-se que vale

$$\hat{\alpha}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\hat{\alpha}\vec{r}) = \alpha_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (3.17)$$

desde que exista $\vec{G}_{\vec{k}}$ da rede recíproca que valide $\hat{\alpha}\vec{k} = \vec{k} + \vec{G}_{\vec{k}}$. Assim, a função de Bloch $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ é autovetor de $\hat{\alpha}$ com autovalor $\alpha_{\vec{k}}$.

Ao aplicar o TBM à monocamada de MoS₂, as simetrias descritas a seguir são exploradas para diminuir a dimensão das matrizes.

3.3.1 Reflexão em relação ao plano $z = 0$

No caso (i) considerado no início desta seção, $\hat{\alpha}$ é o operador de reflexão em relação ao plano $z = 0$ e $\hat{\alpha}\vec{k} = \vec{k}$ para todo \vec{k} . Portanto, os autovalores satisfazem $\alpha_{\vec{k}}^2 = 1$. Mais detalhadamente, os autovalores são: $\alpha_{\vec{k}} = \pm 1$, para todo \vec{k} . O autovalor 1 (−1) corresponde às funções de Bloch simétricas (antissimétricas) em relação ao plano $z = 0$.

3.3.2 Rotação em 120° em torno do eixo z

No caso (ii), $\hat{\alpha}$ é o operador de rotação em $2\pi/3$, em sentido anti-horário, e $\hat{\alpha}\vec{k} = \vec{k} + \vec{G}_{\vec{k}}$ desde que

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix} + n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2. \quad (3.18)$$

ou seja,

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -3 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2, \quad (3.19)$$

que equivale a

$$\begin{aligned} \vec{k} &= \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} -3 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -3 \end{pmatrix} \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \left[n_1 \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 1 \end{pmatrix} + n_2 \begin{pmatrix} -\sqrt{3} \\ 1 \end{pmatrix} \right] \\ &= \frac{2\pi}{a} \left[-n_1 \begin{pmatrix} 1/3 \\ 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} + n_2 \begin{pmatrix} 2/3 \\ 0 \end{pmatrix} \right] \\ &= -n_1 K + n_2 (K - K') \\ &= n_K K + n_{K'} K' \end{aligned} \quad (3.20)$$

em que $n_K = n_2 - n_1$, $n_{K'} = -n_1$ e

$$K' = \frac{1}{3} \vec{b}_1 + \frac{2}{3} \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{1}{3}, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0 \right). \quad (3.21)$$

Esses vetores de onda formam a rede periódica gerada pelos vetores K e K' . Desses, apenas Γ e K estão no caminho $\Gamma - K - M - \Gamma$. Os autovalores satisfazem $\alpha_{\vec{k}}^3 = 1$. Se trata das três raízes cúbicas de 1: $\alpha_{\vec{k}} = 1$, $\alpha_{\vec{k}} = \tau = \exp(2\pi i/3)$ e $\alpha_{\vec{k}} = \tau^* = \exp(4\pi i/3)$, para $\vec{k} = \Gamma$ ou $\vec{k} = K$. Esses autovalores podem ser reescritos na forma $\alpha_{\vec{k}} = \tau^{n_{\vec{k}}}$, com $n_{\vec{k}} = 0, 1$ ou 2 . As funções de Bloch podem ser escritas em coordenadas cilíndricas (r, ϕ, z) na forma

$$\psi_{\vec{k}}(r, \phi, z) = \exp(i n_{\vec{k}} \phi) f_{\vec{k}}(r, \phi, z), \quad (3.22)$$

com $f_{\vec{k}}$ sendo uma função de período $2\pi/3$, ou seja,

$$f_{\vec{k}}(r, \phi + 2\pi/3, z) = f_{\vec{k}}(r, \phi, z). \quad (3.23)$$

Para vetores de onda diferentes de Γ e de K , a função de Bloch é a soma de três funções, sendo uma de cada um dos autoespaços do operador de rotação $\hat{\alpha}$:

$$\psi = \psi_1 + \psi_\tau + \psi_{\tau*}. \quad (3.24)$$

Portanto, aplicando o operador duas vezes, resulta:

$$\hat{\alpha}\psi = \hat{\alpha}\psi_1 + \hat{\alpha}\psi_\tau + \hat{\alpha}\psi_{\tau*} = \psi_1 + \tau\psi_\tau + \tau^*\psi_{\tau*} \quad (3.25)$$

e

$$\hat{\alpha}^2\psi = \hat{\alpha}^2\psi_1 + \hat{\alpha}^2\psi_\tau + \hat{\alpha}^2\psi_{\tau*} = \psi_1 + \tau^*\psi_\tau + \tau\psi_{\tau*}. \quad (3.26)$$

Dessa maneira é possível obter as componentes:

$$\psi_1 = \frac{\psi + \hat{\alpha}\psi + \hat{\alpha}^2\psi}{3}, \quad (3.27)$$

$$\psi_\tau = \frac{\psi + \tau^*\hat{\alpha}\psi + \tau\hat{\alpha}^2\psi}{3} \quad (3.28)$$

e

$$\psi_{\tau*} = \frac{\psi + \tau\hat{\alpha}\psi + \tau^*\hat{\alpha}^2\psi}{3}. \quad (3.29)$$

3.3.3 Reflexão em relação ao plano $x = 0$

No caso (iii), $\hat{\alpha}$ é o operador de reflexão em relação ao plano $x = 0$ e $\hat{\alpha}\vec{k} = \vec{k} + \vec{G}_{\vec{k}}$, desde que

$$(-k_x, k_y) = (k_x, k_y) + n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2, \quad (3.30)$$

ou seja,

$$-k_x = k_x + \frac{2\pi}{a}(n_1 - n_2) \quad (3.31)$$

e

$$0 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(n_1 + n_2), \quad (3.32)$$

cuja solução são dadas por $n_1 = -n_2$ e $k_x = 2\pi n_2/a$. Considerando \vec{k} na primeira zona de Brillouin, deve ser $n_1 = n_2 = 0$ e a condição fica na forma $\hat{\alpha}\vec{k} = \vec{k}$, ou seja, $k_x = 0$. Os autovalores satisfazem $\alpha_{\vec{k}}^2 = 1$, a saber: $\alpha_{\vec{k}} = \pm 1$, para todo \vec{k} da linha que passa por Γ e M na Figura 3.4. O autovalor 1 (-1) corresponde às funções de Bloch simétricas (antissimétricas) em relação ao plano $x = 0$.

Para vetores de onda fora da linha $M - \Gamma$, a função de Bloch é a soma de uma função simétrica e uma função antissimétrica:

$$\psi = \psi_{+1} + \psi_{-1}. \quad (3.33)$$

Portanto, aplicando o operador de reflexão, resulta:

$$\hat{\alpha}\psi = \hat{\alpha}\psi_{+1} + \hat{\alpha}\psi_{-1} = \psi_{+1} - \psi_{-1}. \quad (3.34)$$

Dessa maneira é possível obter as componentes:

$$\psi_{\pm} = \frac{\psi \pm \hat{\alpha}\psi}{2}. \quad (3.35)$$

No próximo capítulo é detalhada a aplicação do TBM à monocamada de MoS_2 .

Capítulo 4

Equações do método *tight binding* para a monocamada de MoS₂

4.1 Método *tight binding*

O primeiro passo do cálculo da estrutura eletrônica do MoS₂ mediante o TBM é a seleção dos orbitais atômicos a incluir na LCAO. O método apresenta maior validade para bandas provenientes dos orbitais atômicos nas camadas fechadas dos átomos de Mo e S. Entretanto, as contribuições mais apreciáveis às bandas de energia na vizinhança do gap fundamental vêm dos orbitais de valência. Como mencionado na Seção 2.3, se trata dos orbitais 5s e 4d do molibdênio e os orbitais 3s e 3p do enxofre.

A literatura relacionada com aplicação do TBM à monocamada de MoS₂, inclui modelos de validade muito restrita. Esses modelos consideram apenas orbitais 4d de Mo e trabalhos mais realistas que adicionam os orbitais 3p do S. Para melhorar a descrição, o presente trabalho inclui também o orbital 3s do S. Então, a LCAO envolverá treze orbitais por cela unitária: 4d_{z²}, 4d_{xz}, 4d_{yz}, 4d_{x²-y²} e 4d_{xy} do Mo e 3s e 3p_z, 3p_x e 3p_y de cada um dos dois átomos de S. Para simplificar as equações que seguem, os números quânticos principais desses orbitais serão omitidos.

A função de Bloch escrita como uma combinação linear

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{q \in Q} \sum_{\vec{\rho} \in P_q} \sum_{\varphi \in \Phi_q} c_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}} \phi_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}}(\vec{r}), \quad (4.1)$$

onde $Q = \{\text{Mo}, \text{S}\}$, P_{Mo} e P_{S} são dados pelas Equações (3.4) e (3.5),

$$\Phi_{\text{Mo}} = (d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}), \quad (4.2)$$

$$\Phi_{\text{S}} = (s, p_z, p_x, p_y), \quad (4.3)$$

e

$$\phi_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \varphi(\vec{r} - \vec{\rho} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \quad (4.4)$$

em que \vec{R} percorre a rede cristalina.

A Eq. (4.1) pode ser reescrita na forma de produto de matrizes, como na Eq. (2.51).

O primeiro fator é a matriz linha

$$\vec{\phi}_{\vec{k}} = (\vec{\phi}_{\vec{0}, \vec{k}} \quad \vec{\phi}_{\vec{\rho}_+, \vec{k}} \quad \vec{\phi}_{\vec{\rho}_-, \vec{k}}) \quad (4.5)$$

com

$$\vec{\phi}_{\vec{0}, \vec{k}} = (\phi_{\vec{0}, d_{z^2}, \vec{k}} \quad \phi_{\vec{0}, d_{xz}, \vec{k}} \quad \phi_{\vec{0}, d_{yz}, \vec{k}} \quad \phi_{\vec{0}, d_{x^2-y^2}, \vec{k}} \quad \phi_{\vec{0}, d_{xy}, \vec{k}}) \quad (4.6)$$

e

$$\vec{\phi}_{\vec{\rho}_{\pm}, \vec{k}} = (\phi_{\vec{\rho}_{\pm}, s, \vec{k}} \quad \phi_{\vec{\rho}_{\pm}, p_z, \vec{k}} \quad \phi_{\vec{\rho}_{\pm}, p_x, \vec{k}} \quad \phi_{\vec{\rho}_{\pm}, p_y, \vec{k}}). \quad (4.7)$$

O segundo fator é a matriz coluna cuja transposta tem a forma

$$\vec{c}_{\vec{k}} = (\vec{c}_{\vec{0}, \vec{k}} \quad \vec{c}_{\vec{\rho}_+, \vec{k}} \quad \vec{c}_{\vec{\rho}_-, \vec{k}}), \quad (4.8)$$

com

$$\vec{c}_{\vec{0}, \vec{k}} = (c_{\vec{0}, d_{z^2}, \vec{k}} \quad c_{\vec{0}, d_{xz}, \vec{k}} \quad c_{\vec{0}, d_{yz}, \vec{k}} \quad c_{\vec{0}, d_{x^2-y^2}, \vec{k}} \quad c_{\vec{0}, d_{xy}, \vec{k}}) \quad (4.9)$$

e

$$\vec{c}_{\vec{\rho}_{\pm}, \vec{k}} = (c_{\vec{\rho}_{\pm}, s, \vec{k}} \quad c_{\vec{\rho}_{\pm}, p_z, \vec{k}} \quad c_{\vec{\rho}_{\pm}, p_x, \vec{k}} \quad c_{\vec{\rho}_{\pm}, p_y, \vec{k}}). \quad (4.10)$$

Esta decomposição de $\vec{\phi}_{\vec{k}}$ e $\vec{c}_{\vec{k}}$ em matrizes linha e coluna menores permitirá decompor as matrizes $\mathbb{H}_{\vec{k}}$ e $\mathbb{S}_{\vec{k}}$ em blocos.

4.2 Matrizes do método *tight binding*

4.2.1 Decomposição em blocos

Considerando as Equações (4.5) e (4.8), as matrizes $\mathbb{H}_{\vec{k}}$ e $\mathbb{S}_{\vec{k}}$ podem ser decompostas em nove blocos dados por

$$\mathbb{H}_{\vec{\rho}, \vec{\rho}', \vec{k}} = \langle \vec{\phi}_{\vec{\rho}, \vec{k}}^\dagger | \hat{H} | \vec{\phi}_{\vec{\rho}', \vec{k}} \rangle \quad (4.11)$$

e

$$\mathbb{S}_{\vec{\rho}, \vec{\rho}', \vec{k}} = \langle \vec{\phi}_{\vec{\rho}, \vec{k}}^\dagger | \vec{\phi}_{\vec{\rho}', \vec{k}} \rangle, \quad (4.12)$$

com $\vec{\rho}$ e $\vec{\rho}'$ em $\{\vec{0}, \vec{\rho}_+, \vec{\rho}_-\}$. Por $\mathbb{H}_{\vec{k}}$ e $\mathbb{S}_{\vec{k}}$ serem hermitianas, valem

$$\mathbb{H}_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} \mathbb{H}_{\vec{0}, \vec{0}, \vec{k}} & \mathbb{H}_{\vec{\rho}_+, \vec{0}, \vec{k}}^\dagger & \mathbb{H}_{\vec{\rho}_-, \vec{0}, \vec{k}}^\dagger \\ \mathbb{H}_{\vec{\rho}_+, \vec{0}, \vec{k}} & \mathbb{H}_{\vec{\rho}_+, \vec{\rho}_+, \vec{k}} & \mathbb{H}_{\vec{\rho}_-, \vec{\rho}_+, \vec{k}}^\dagger \\ \mathbb{H}_{\vec{\rho}_-, \vec{0}, \vec{k}} & \mathbb{H}_{\vec{\rho}_-, \vec{\rho}_+, \vec{k}} & \mathbb{H}_{\vec{\rho}_-, \vec{\rho}_-, \vec{k}} \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

e

$$\mathbb{S}_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} \mathbb{S}_{\vec{0}, \vec{0}, \vec{k}} & \mathbb{S}_{\vec{\rho}_+, \vec{0}, \vec{k}}^\dagger & \mathbb{S}_{\vec{\rho}_-, \vec{0}, \vec{k}}^\dagger \\ \mathbb{S}_{\vec{\rho}_+, \vec{0}, \vec{k}} & \mathbb{S}_{\vec{\rho}_+, \vec{\rho}_+, \vec{k}} & \mathbb{S}_{\vec{\rho}_-, \vec{\rho}_+, \vec{k}}^\dagger \\ \mathbb{S}_{\vec{\rho}_-, \vec{0}, \vec{k}} & \mathbb{S}_{\vec{\rho}_-, \vec{\rho}_+, \vec{k}} & \mathbb{S}_{\vec{\rho}_-, \vec{\rho}_-, \vec{k}} \end{pmatrix}. \quad (4.14)$$

Consequentemente, bastará calcular seis blocos de cada uma dessas matrizes.

Os blocos diagonais são dados por

$$\mathbb{H}_{\vec{0}, \vec{0}, \vec{k}} = \mathbb{E}_{\vec{0}} + \sum_{\vec{d} \in \mathcal{D}_{\vec{0}, \vec{0}}^*} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}} \mathbb{V}_{\vec{0}, \vec{d}}^{(\text{MoMo})}, \quad (4.15)$$

$$\mathbb{H}_{\vec{\rho}_\pm, \vec{\rho}_\pm, \vec{k}} = \mathbb{E}_{\vec{\rho}_\pm} + \sum_{\vec{d} \in \mathcal{D}_{\vec{\rho}_\pm, \vec{\rho}_\pm}^*} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}} \mathbb{V}_{\vec{\rho}_\pm, \vec{d}}^{(\text{SS})}, \quad (4.16)$$

$$\mathbb{S}_{\vec{0}, \vec{0}, \vec{k}} = \mathbb{I}_5 + \sum_{\vec{d} \in \mathcal{D}_{\vec{0}, \vec{0}}^*} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}} \mathbb{S}_{\vec{d}}^{(\text{MoMo})} \quad (4.17)$$

e

$$\mathbb{S}_{\vec{\rho}_{\pm}, \vec{\rho}_{\pm}, \vec{k}} = \mathbb{I}_4 + \sum_{\vec{d} \in \mathcal{D}_{\vec{\rho}_{\pm}, \vec{\rho}_{\pm}}^*} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}} \mathbb{S}_{\vec{d}}^{(\text{SS})}, \quad (4.18)$$

com

$$\mathbb{E}_{\vec{0}} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{\text{Mo}}^{\dagger}(\vec{r}) \hat{H} \Phi_{\text{Mo}}(\vec{r}) d^3r, \quad (4.19)$$

$$\mathbb{E}_{\vec{\rho}_{\pm}} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{\text{S}}^{\dagger}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\pm}) \hat{H} \Phi_{\text{S}}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\pm}) d^3r, \quad (4.20)$$

$$\mathbb{V}_{\vec{0}, \vec{d}}^{(\text{MoMo})} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{\text{Mo}}^{\dagger}(\vec{r}) \hat{H} \Phi_{\text{Mo}}(\vec{r} - \vec{d}) d^3r, \quad (4.21)$$

$$\mathbb{V}_{\vec{\rho}_{\pm}, \vec{d}}^{(\text{SS})} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{\text{S}}^{\dagger}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\pm}) \hat{H} \Phi_{\text{S}}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\pm} - \vec{d}) d^3r, \quad (4.22)$$

$$\mathbb{S}_{\vec{d}}^{(\text{MoMo})} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{\text{Mo}}^{\dagger}(\vec{r}) \Phi_{\text{Mo}}(\vec{r} - \vec{d}) d^3r \quad (4.23)$$

e

$$\mathbb{S}_{\vec{d}}^{(\text{SS})} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{\text{S}}^{\dagger}(\vec{r}) \Phi_{\text{S}}(\vec{r} - \vec{d}) d^3r. \quad (4.24)$$

As simetrias de reflexão e de rotação da estrutura cristalina da monocamada de MoS₂ permitem simplificar as matrizes das energias *on-site*. Para os orbitais do átomo de Mo na origem de coordenadas, a simetria de rotação em 120°, em torno do eixo z , e a simetria de reflexão em relação ao plano $z = 0$ permitem concluir que

$$\mathbb{E}_{\vec{0}} = \begin{pmatrix} E_{d_0} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{d_1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{d_1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{d_2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_{d_2} \end{pmatrix}. \quad (4.25)$$

Essa matriz é diagonal e contém 3 parâmetros ajustáveis. Se trata de um desdobramento

do subnível $4d$ do molibdênio em três novos subníveis E_{d_0} , E_{d_1} e E_{d_2} . Este efeito é usualmente descrito mediante a teoria do campo cristalino¹⁰⁹ (cujas siglas em inglês são CFT para *crystal field theory*).

Para os orbitais do átomo de S em $\vec{\rho}_\pm$ também é relevante a simetria de rotação em torno da reta vertical que passa por ele. Convém destacar, que a estrutura não tem simetria de reflexão em relação aos planos $z = \pm h$. Portanto, a matriz *on-site* adota a forma:

$$\mathbb{E}_{\vec{\rho}_\pm} = \begin{pmatrix} E_s & \pm E_{sp} & 0 & 0 \\ \pm E_{sp} & E_{p_0} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{p_1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{p_1} \end{pmatrix}. \quad (4.26)$$

As matrizes $\mathbb{E}_{\vec{\rho}_\pm}$ contêm 4 parâmetros ajustáveis e não são diagonais, pois há um acoplamento ou hibridização entre os orbitais s e p_z do enxofre. Na ausência de hibridização, já deve haver um desdobramento do subnível $3p$ do enxofre em dois novos subníveis E_{p_0} e E_{p_1} . A hibridização deve afetar os níveis E_s e E_{p_0} . O sinal do termo não diagonal muda ao trocar o plano do enxofre. Devido à simetria da estrutura em relação ao plano $z = 0$, isso equivale a uma reflexão vertical do orbital p_z , ou seja, uma troca de sinal de p_z . Aparentemente, esta hibridização *on-site* induzida por assimetria não tem sido considerada em aplicações anteriores do TBM à monocamada de MoS₂.

Os blocos abaixo da diagonal principal são

$$\mathbb{H}_{\vec{\rho}_-, \vec{\rho}_+, \vec{k}} = \sum_{\vec{d} \in \mathcal{D}_{\vec{\rho}_-, \vec{\rho}_+}^*} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}} \mathbb{V}_{\vec{\rho}_-, \vec{d}}^{(\text{SS})}, \quad (4.27)$$

$$\mathbb{H}_{\vec{\rho}_\pm, \vec{0}, \vec{k}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_\pm} \sum_{\vec{d} \in \mathcal{D}_{\vec{\rho}_\pm, \vec{0}}^*} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}} \mathbb{V}_{\vec{\rho}_\pm, \vec{d}}^{(\text{SMo})}, \quad (4.28)$$

$$\mathbb{S}_{\vec{\rho}_-, \vec{\rho}_+, \vec{k}} = \sum_{\vec{d} \in \mathcal{D}_{\vec{\rho}_-, \vec{\rho}_+}^*} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}} \mathbb{S}_{\vec{d}}^{(\text{SS})} \quad (4.29)$$

e

$$\mathbb{S}_{\vec{\rho}_\pm, \vec{0}, \vec{k}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_\pm} \sum_{\vec{d} \in \mathcal{D}_{\vec{\rho}_\pm, \vec{0}}^*} e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}} \mathbb{S}_{\vec{d}}^{(\text{SMo})}, \quad (4.30)$$

com

$$\mathbb{V}_{\vec{\rho}_{\pm}, \vec{d}}^{(\text{SMo})} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \Phi_S^{\dagger}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\pm}) \hat{H} \Phi_{\text{Mo}}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\pm} - \vec{d}) d^3r \quad (4.31)$$

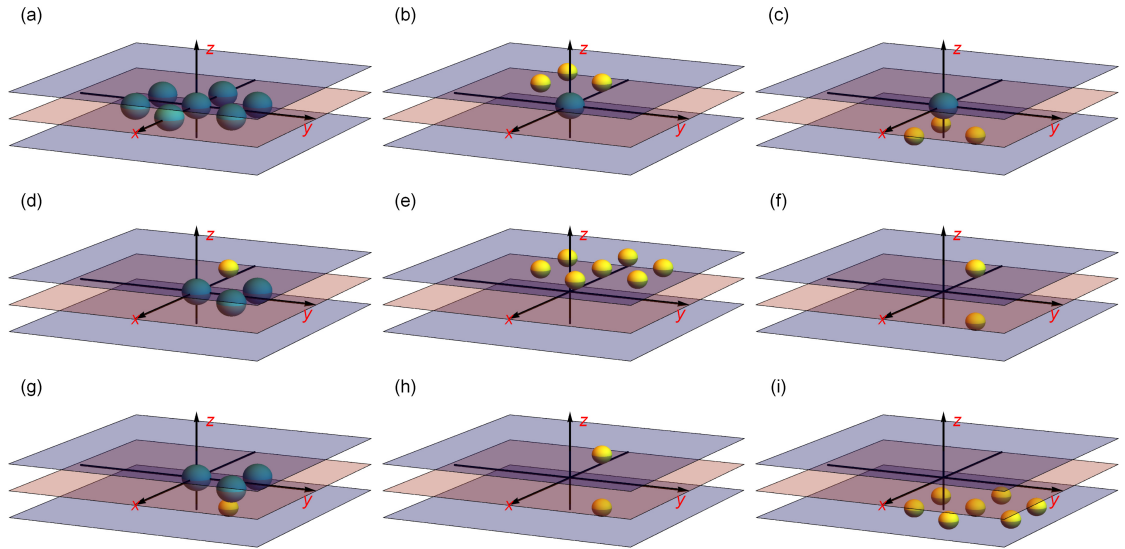
e

$$\mathbb{S}_{\vec{d}}^{(\text{SMo})} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \Phi_S^{\dagger}(\vec{r}) \Phi_{\text{Mo}}(\vec{r} - \vec{d}) d^3r. \quad (4.32)$$

4.2.2 Redução de número de integrais independentes por simetria

No TBM é necessário escolher quais átomos vizinhos de cada átomo da base da estrutura cristalina serão considerados. Neste trabalho, como em outros da literatura, são considerados apenas os vizinhos mais próximos de cada sub-rede cristalina, como ilustrado na Figura 4.1.

Figura 4.1: Vizinhos considerados para cada átomo da cela unitária: (a) Átomo de Mo central e os 6 átomos de Mo mais próximos. (b) Átomo de Mo e os 3 átomos de S no plano superior. (c) Átomo de Mo e os 3 átomos de S no plano inferior. (d) Átomo de S no plano superior e os 3 átomos de Mo mais próximos. (e) Átomo de S no plano superior e os 6 átomos de S coplanares mais próximos. (f) Átomo de S no plano superior e átomo de S mais próximo no plano inferior. (g) Átomo de S no plano inferior e os 3 átomos de Mo mais próximos. (h) Átomo de S no plano inferior e átomo de S mais próximo no plano superior. (i) Átomo de S no plano inferior e os 6 átomos de S coplanares mais próximos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Cada átomo de Mo se acopla os 6 átomos de Mo mais próximos [ver Figura 4.1(a)], ele também se acopla aos 3 átomos mais próximos no plano superior de S e 3 átomos mais próximos no plano inferior de S [ver Figuras 4.1(b) e (c)]. Cada átomo no plano superior

de S se acopla aos 3 átomos de Mo mais próximos [ver Figura 4.1(d)], a 6 átomos do mesmo plano [ver Figura 4.1(e)] e a um átomo de S no plano plano inferior [ver Figura 4.1(f)]. Cada átomo no plano inferior de S se acopla aos 3 átomos de Mo mais próximos [ver Figura 4.1(g)], a um átomo no plano plano superior [ver Figura 4.1(h)] e a 6 átomos do mesmo plano [ver Figura 4.1(i)]. Na notação da seção anterior e de acordo com a Figura 3.1, isto equivale a fazer as substituições

$$\mathcal{D}_{\vec{\rho},\vec{\rho}}^* \rightarrow \{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_2 - \vec{a}_1, -\vec{a}_1, -\vec{a}_2, \vec{a}_1 - \vec{a}_2\}, \quad (4.33)$$

contendo \vec{a}_1 e os vetores obtidos por suas rotações sucessivas em 60° ,

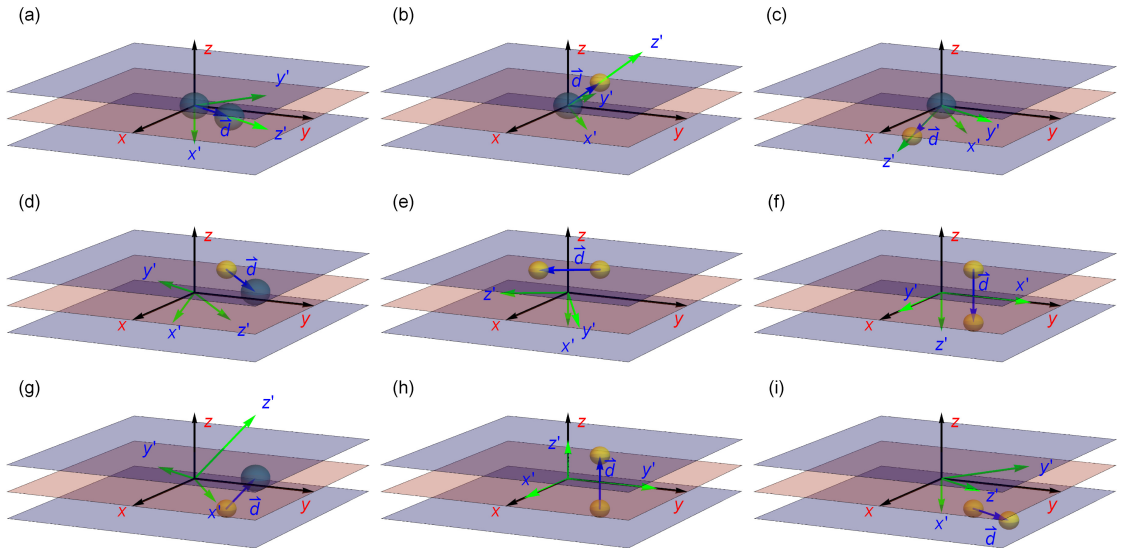
$$\mathcal{D}_{\vec{\rho}_-, \vec{\rho}_+}^* \rightarrow \{2h \hat{z}\}, \quad (4.34)$$

e

$$\mathcal{D}_{\vec{\rho}_\pm, \vec{0}}^* \rightarrow \{-\vec{\rho}_\pm, -\hat{\lambda}\vec{\rho}_\pm, -\hat{\lambda}^{-1}\vec{\rho}_\pm\}. \quad (4.35)$$

Aqui $\hat{z} = (0,0,1)$ e $\hat{\lambda}$ é o operador da rotação em 120° em torno do eixo z .

Figura 4.2: Rotações do sistema de coordenadas cartesianas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para calcular as matrizes de sobreposição $\mathbb{S}_{\vec{d}}^{(\text{MoMo})}$, $\mathbb{S}_{\vec{d}}^{(\text{SS})}$ e $\mathbb{S}_{\vec{d}}^{(\text{SMo})}$, convém introduzir um sistema de coordenadas cartesianas (x', y', z') com o eixo z' na direção e sentido do vetor \vec{d} (ver Figura 4.2). A ideia é escolher o versor cartesiano $\hat{z}' = \hat{u} = (u_x, u_y, u_z) = \vec{d}/|\vec{d}|$, com $u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 = 1$. Se $\hat{z}' = \hat{z}$, então $\hat{x}' = \hat{x}$ e $\hat{y}' = \hat{y}$, como na Figura 4.2(h), as

coordenadas não mudam. Se $\hat{z}' = -\hat{z}$, então, como na Figura 4.2(f), $\hat{x}' = \hat{y}$ e $\hat{y}' = \hat{x}$. Nos demais casos, como naqueles mostrados nos painéis (a-e), (g) e (i) da Figura 4.2, vale $\hat{z}' \neq \hat{z}$ e convém escolher $\hat{y}' = \hat{z} \times \hat{z}' = \hat{z} \times \hat{u} = (-u_y, u_x, 0)/u_{xy}$, em que $u_{xy} = \sqrt{u_x^2 + u_y^2}$ e $\hat{x}' = \hat{y}' \times \hat{z}' = (u_x u_z / u_{xy}, u_y u_z / u_{xy}, -u_{xy})$.

A mudança de coordenadas é dada por

$$x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z} = x'\hat{x}' + y'\hat{y}' + z'\hat{z}', \quad (4.36)$$

que equivale a

$$\begin{cases} x &= x' u_x u_z / u_{xy} - y' u_y + z' u_x \\ y &= x' u_y u_z / u_{xy} + y' u_x + z' u_y \\ z &= -x' u_{xy} + z' u_z. \end{cases} \quad (4.37)$$

Os orbitais atômicos correspondentes às novas coordenadas podem ser listados nas sequências

$$\Phi'_{\text{Mo}} = (d_{(z')^2}, d_{x'z'}, d_{y'z'}, d_{(x')^2 - (y')^2}, d_{x'y'}) , \quad (4.38)$$

$$\Phi'_S = (s, p_{z'}, p_{x'}, p_{y'}) , \quad (4.39)$$

sendo o orbital s invariante ante a transformação de coordenadas. Os orbitais do sistema original são dados em termos dos novos orbitais mediante a equação

$$\Phi_q = \Phi'_q \mathbb{W}_{q, \vec{d}}, \quad (4.40)$$

com $q \in \{\text{Mo}, S\}$,

$$\mathbb{W}_{\text{Mo}, \vec{d}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(3u_z^2 - 1) & \sqrt{3}u_x u_z & \sqrt{3}u_y u_z & \frac{1}{2}\sqrt{3}(u_x^2 - u_y^2) & \sqrt{3}u_x u_y \\ -\sqrt{3}u_{xy} u_z & \frac{u_x(2u_z^2 - 1)}{u_{xy}} & \frac{u_y(2u_z^2 - 1)}{u_{xy}} & \frac{u_z(u_x^2 - u_y^2)}{u_{xy}} & \frac{2u_x u_y u_z}{u_{xy}} \\ 0 & -\frac{u_y u_z}{u_{xy}} & \frac{u_x u_z}{u_{xy}} & -\frac{2u_x u_y}{u_{xy}} & \frac{u_x^2 - u_y^2}{u_{xy}} \\ \frac{\sqrt{3}u_{xy}^2}{2} & -u_x u_z & -u_y u_z & \frac{(u_z^2 + 1)(u_x^2 - u_y^2)}{2u_{xy}^2} & \frac{u_x u_y (u_z^2 + 1)}{u_{xy}^2} \\ 0 & u_y & -u_x & -\frac{2u_x u_y u_z}{u_{xy}^2} & \frac{u_z(u_x^2 - u_y^2)}{u_{xy}^2} \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

e

$$\mathbb{W}_{S,\vec{d}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & u_z & u_x & u_y \\ 0 & -u_{xy} & \frac{u_x u_z}{u_{xy}} & \frac{u_y u_z}{u_{xy}} \\ 0 & 0 & -\frac{u_y}{u_{xy}} & \frac{u_x}{u_{xy}} \end{pmatrix}. \quad (4.42)$$

Para $\vec{d} = 2h \hat{z}$ não há necessidade de rotação e vale

$$\mathbb{S}_{\vec{d}}^{(ss)} = \begin{pmatrix} \bar{S}_{ss\sigma} & \bar{S}_{sp\sigma} & 0 & 0 \\ -\bar{S}_{sp\sigma} & \bar{S}_{pp\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{S}_{pp\pi} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{S}_{pp\pi} \end{pmatrix}, \quad (4.43)$$

com 4 parâmetros ajustáveis (ver Figura 4.3), enquanto nos demais casos são usadas as matrizes $\mathbb{W}_{Mo,\vec{d}}$ e $\mathbb{W}_{S,\vec{d}}$ para obter

$$\mathbb{S}_{\vec{d}}^{(MoMo)} = \tilde{\mathbb{W}}_{Mo,\vec{d}} \begin{pmatrix} S_{dd\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & S_{dd\pi} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{dd\pi} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{dd\delta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{dd\delta} \end{pmatrix} \mathbb{W}_{Mo,\vec{d}}, \quad (4.44)$$

com 3 parâmetros ajustáveis (ver Figura 4.4),

$$\mathbb{S}_{\vec{d}}^{(\text{SS})} = \tilde{\mathbb{W}}_{\text{S},\vec{d}} \begin{pmatrix} S_{ss\sigma} & S_{sp\sigma} & 0 & 0 \\ -S_{sp\sigma} & S_{pp\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{pp\pi} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{pp\pi} \end{pmatrix} \mathbb{W}_{\text{S},\vec{d}}, \quad (4.45)$$

com 4 parâmetros ajustáveis (ver Figura 4.3) e

$$\mathbb{S}_{\vec{d}}^{(\text{SMo})} = \tilde{\mathbb{W}}_{\text{S},\vec{d}} \begin{pmatrix} S_{sd\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ S_{pd\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & S_{pd\pi} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{pd\pi} & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathbb{W}_{\text{Mo},\vec{d}}, \quad (4.46)$$

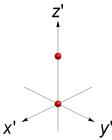
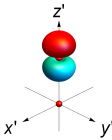
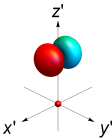
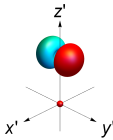
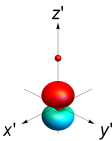
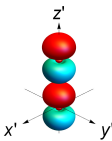
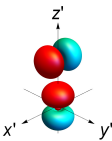
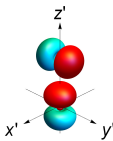
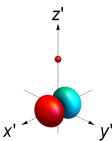
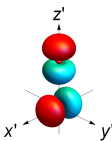
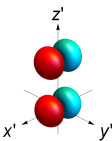
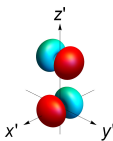
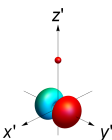
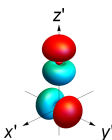
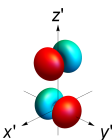
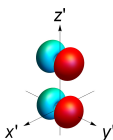
com 3 parâmetros ajustáveis (ver Figura 4.5).

As integrais de *hopping* são mais difíceis de calcular, por envolverem o operador hamiltoniano. Para o acoplamento entre orbitais de átomos de enxofre como na Figura 4.2(h), em que $\vec{d} = 2h \hat{z}$, vale

$$\mathbb{V}_{\vec{\rho}-,\vec{d}}^{(\text{SS})} = \begin{pmatrix} \bar{V}_{ss\sigma} & \bar{V}_{sp\sigma} & 0 & 0 \\ -\bar{V}_{sp\sigma} & \bar{V}_{pp\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{V}_{pp\pi} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{V}_{pp\pi} \end{pmatrix}, \quad (4.47)$$

com 4 parâmetros ajustáveis (ver Figura 4.3). O termo de energia cinética acopla somente orbitais com iguais valores do número quântico magnético. A mesma coisa vale para o potencial de interação, devido à sua simetria de rotação de 120° em torno da reta que une os átomos de enxofre considerados.

Figura 4.3: Acoplamento entre orbitais de átomos de S.

S-S	$3s$	$3p_{z'}$	$3p_{x'}$	$3p_{y'}$
$3s$				
$3p_{z'}$				
$3p_{x'}$				
$3p_{y'}$				

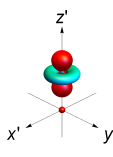
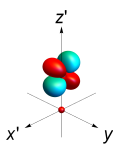
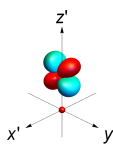
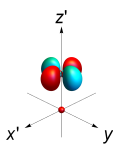
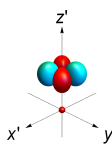
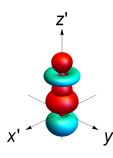
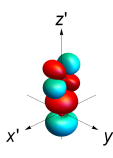
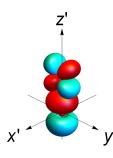
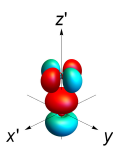
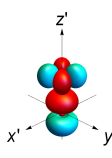
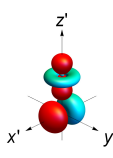
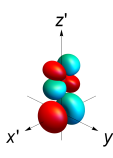
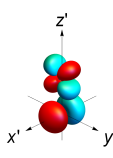
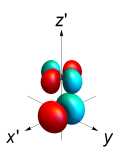
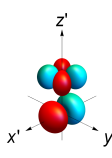
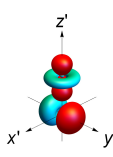
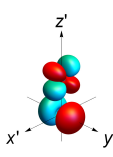
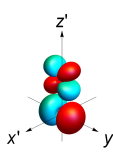
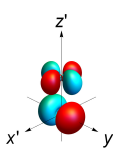
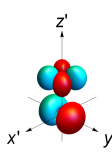
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.4: Acoplamento entre orbitais de átomos de Mo.

Mo-Mo	$4d_{(z')^2}$	$4d_{x'z'}$	$4d_{y'z'}$	$4d_{(x')^2-(y')^2}$	$4d_{x'y'}$
$4d_{(z')^2}$					
$4d_{x'z'}$					
$4d_{y'z'}$					
$4d_{(x')^2-(y')^2}$					
$4d_{x'y'}$					

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.5: Acoplamento entre orbitais de átomos de S e Mo.

S-Mo	$4d_{(z')^2}$	$4d_{x'z'}$	$4d_{y'z'}$	$4d_{(x')^2-(y')^2}$	$4d_{x'y'}$
$3s$					
$3p_{z'}$					
$3p_{x'}$					
$3p_{y'}$					

Fonte: Elaborado pelo autor.

Neste trabalho, para calcular as outras matrizes de *hopping* é usada a aproximação de dois centros. Ao calcular a integral com orbitais centrados em $\vec{\rho}$ e $\vec{\rho} + \vec{d}$, ela consiste em substituir o potencial periódico pela soma dos potenciais atômicos centrados em $\vec{\rho}$ e $\vec{\rho} + \vec{d}$. Como consequências mais importantes dessa aproximação estão a consideração de que o potencial cristalino tem simetria de rotação contínua em torno da linha que une as posições atômicas e que, no caso de átomos da mesma espécie, esse potencial apresente simetria de inversão em relação ao ponto médio entre os átomos. Sob essa aproximação, as matrizes de *hopping* adotam a mesma forma que as matrizes de sobreposição:

$$\mathbb{V}_{\vec{0}, \vec{d}}^{(\text{MoMo})} = \tilde{\mathbb{W}}_{\text{Mo}, \vec{d}} \begin{pmatrix} V_{dd\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_{dd\pi} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_{dd\pi} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{dd\delta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & V_{dd\delta} \end{pmatrix} \mathbb{W}_{\text{Mo}, \vec{d}}, \quad (4.48)$$

com 3 parâmetros ajustáveis (ver Figura 4.4),

$$\mathbb{V}_{\vec{\rho}_{\pm}, \vec{d}}^{(\text{SS})} = \tilde{\mathbb{W}}_{\text{S}, \vec{d}} \begin{pmatrix} V_{ss\sigma} & V_{sp\sigma} & 0 & 0 \\ -V_{sp\sigma} & V_{pp\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_{pp\pi} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{pp\pi} \end{pmatrix} \mathbb{W}_{\text{S}, \vec{d}}, \quad (4.49)$$

com 4 parâmetros ajustáveis (ver Figura 4.3) e

$$\mathbb{V}_{\vec{\rho}_{\pm}, \vec{d}}^{(\text{SMo})} = \tilde{\mathbb{W}}_{\text{S}, \vec{d}} \begin{pmatrix} V_{sd\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ V_{pd\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_{pd\pi} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_{pd\pi} & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathbb{W}_{\text{Mo}, \vec{d}}, \quad (4.50)$$

com 3 parâmetros ajustáveis (ver Figura 4.5).

No Apêndice D são apresentadas versões mais realistas para as Equações (4.48), (4.49) e (4.50). Uma comparação com as Equações (D.1), (D.2) e (D.3) permite apreciar como as matrizes de *hopping* são afetadas pela assimetria do potencial em torno da linha que une os centros atômicos. Essa abordagem mais realista é, também, mais flexível, pois aumenta o número de parâmetros ajustáveis em 20. A sua implementação computacional é uma das perspectivas deste trabalho.

4.3 Redução das matrizes pela simetria

Seja $\hat{\alpha}$ uma operação de simetria da estrutura cristalina. Para cada $q \in Q$, o conjunto Φ_q é uma base de um espaço vetorial em que $\hat{\alpha}$ é um operador linear. Isso significa que existem coeficientes $\alpha_{\varphi, \bar{\varphi}}^{(q)}$, de modo que, para cada $\varphi \in \Phi_q$, vale

$$\hat{\alpha} \varphi(\vec{r}) = \varphi(\hat{\alpha} \vec{r}) = \sum_{\bar{\varphi} \in \Phi_q} \alpha_{\varphi, \bar{\varphi}}^{(q)} \bar{\varphi}(\vec{r}). \quad (4.51)$$

Portanto, aplicando $\hat{\alpha}$ na Eq. (2.48) resulta

$$\begin{aligned}
\hat{\alpha} \phi_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}}(\vec{r}) &= \phi_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}}(\hat{\alpha} \vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \varphi(\hat{\alpha} \vec{r} - \vec{\rho} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \\
&= \sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} \alpha_{\varphi, \vec{\varphi}}^{(q)} \sum_{\vec{R}} \bar{\varphi}(\vec{r} - \hat{\alpha}^{-1} \vec{\rho} - \hat{\alpha}^{-1} \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \\
&= \sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} \alpha_{\varphi, \vec{\varphi}}^{(q)} \sum_{\vec{R}} \bar{\varphi}(\vec{r} - \hat{\alpha}^{-1} \vec{\rho} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot (\hat{\alpha} \vec{R})} \\
&= \sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} \alpha_{\varphi, \vec{\varphi}}^{(q)} \sum_{\vec{R}} \bar{\varphi}(\vec{r} - \hat{\alpha}^{-1} \vec{\rho} - \vec{R}) e^{i(\hat{\alpha}^{-1} \vec{k}) \cdot \vec{R}} \\
&= \sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} \alpha_{\varphi, \vec{\varphi}}^{(q)} \sum_{\vec{R}} \bar{\varphi}(\vec{r} - \hat{\alpha}^{-1} \vec{\rho} - \vec{R}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}_k) \cdot \vec{R}} \\
&= \sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} \alpha_{\varphi, \vec{\varphi}}^{(q)} \sum_{\vec{R}} \bar{\varphi}(\vec{r} - \hat{\alpha}^{-1} \vec{\rho} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}.
\end{aligned} \tag{4.52}$$

Aqui, pela simetria da estrutura cristalina, para cada $\vec{\rho} \in P_q$ existe $\vec{\rho}_{\hat{\alpha}} \in P_q$ tal que $\hat{\alpha} \vec{\rho} - \vec{\rho}_{\hat{\alpha}}$ é um vetor da rede cristalina. Portanto,

$$\begin{aligned}
\hat{\alpha} \phi_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} \alpha_{\varphi, \vec{\varphi}}^{(q)} \sum_{\vec{R}} \bar{\varphi}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\hat{\alpha}-1} - (\hat{\alpha}^{-1} \vec{\rho} - \vec{\rho}_{\hat{\alpha}-1}) - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \\
&= \sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} \alpha_{\varphi, \vec{\varphi}}^{(q)} \sum_{\vec{R}} \bar{\varphi}(\vec{r} - \vec{\rho}_{\hat{\alpha}-1} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} + \vec{\rho}_{\hat{\alpha}-1} - \hat{\alpha}^{-1} \vec{\rho})} \\
&= \sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} \alpha_{\varphi, \vec{\varphi}}^{(q)} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\rho}_{\hat{\alpha}-1} - \hat{\alpha}^{-1} \vec{\rho})} \phi_{\vec{\rho}_{\hat{\alpha}-1}, \vec{\varphi}, \vec{k}}(\vec{r}).
\end{aligned} \tag{4.53}$$

Agora, aplicando $\hat{\alpha}$ à função de Bloch da Eq. (2.33), obtém-se

$$\begin{aligned}
\hat{\alpha} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{q \in Q} \sum_{\vec{\rho} \in P_q} \sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} c_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}} \sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} \alpha_{\varphi, \vec{\varphi}}^{(q)} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\rho}_{\hat{\alpha}-1} - \hat{\alpha}^{-1} \vec{\rho})} \phi_{\vec{\rho}_{\hat{\alpha}-1}, \vec{\varphi}, \vec{k}}(\vec{r}) \\
&= \sum_{q \in Q} \sum_{\vec{\rho} \in P_q} \sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} c_{\vec{\rho}_{\hat{\alpha}}, \varphi, \vec{k}} \sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} \alpha_{\varphi, \vec{\varphi}}^{(q)} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\rho} - \hat{\alpha}^{-1} \vec{\rho}_{\hat{\alpha}})} \phi_{\vec{\rho}, \vec{\varphi}, \vec{k}}(\vec{r}) \\
&= \sum_{q \in Q} \sum_{\vec{\rho} \in P_q} \sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} \left(\sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} \alpha_{\varphi, \vec{\varphi}}^{(q)} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\rho} - \hat{\alpha}^{-1} \vec{\rho}_{\hat{\alpha}})} c_{\vec{\rho}_{\hat{\alpha}}, \vec{\varphi}, \vec{k}} \right) \phi_{\vec{\rho}, \vec{\varphi}, \vec{k}}(\vec{r}).
\end{aligned} \tag{4.54}$$

Levando em conta a Eq. (3.17), que diz que cada função de Bloch é autovetor de $\hat{\alpha}$ com autovalor γ , conclui-se que

$$\sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} \alpha_{\varphi, \vec{\varphi}}^{(q)} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\rho} - \hat{\alpha}^{-1} \vec{\rho}_{\hat{\alpha}})} c_{\vec{\rho}_{\hat{\alpha}}, \vec{\varphi}, \vec{k}} = \gamma c_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}} \tag{4.55}$$

aplica-se a todo $q \in Q$, $\vec{\rho} \in P_q$ e $\varphi \in \Phi_q$.

4.3.1 Reflexão em relação ao plano $z = 0$

Para a reflexão em respeito ao plano $z = 0$, o operador de simetria $\hat{\alpha}$ é dado por

$$\hat{\alpha}(x, y, z) = (x, y, -z). \quad (4.56)$$

Para este operador, vale $\vec{\rho} - \hat{\alpha}^{-1}\vec{\rho}_{\hat{\alpha}} = \vec{0}$ para cada $\vec{\rho}$, pois $\vec{\rho}_{\hat{\alpha}} = \hat{\alpha}\vec{\rho}$. Então, a Eq. (4.55) se reduz a

$$\sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} \alpha_{\vec{\varphi}, \varphi}^{(q)} c_{\hat{\alpha}\vec{\rho}, \vec{\varphi}, \vec{k}} = \gamma c_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}}, \quad (4.57)$$

com $\gamma = \pm 1$. Os autovalores $\gamma = 1$ e $\gamma = -1$ correspondem às funções de Bloch que são simétricas e antissimétricas em relação ao plano $z = 0$, respectivamente.

Cada orbital atômico φ também é autovetor de $\hat{\alpha}$ com autovalor $\alpha_{\varphi} = \pm 1$. De um lado, $\alpha_{\varphi} = 1$ para os orbitais $\varphi(\vec{r})$ simétricos em relação ao plano $z = 0$, ou seja, para $\varphi \in \{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, s, p_x, p_y\}$. Do outro lado, $\alpha_{\varphi} = -1$ para os antissimétricos, isto é, para $\varphi \in \{d_{xz}, d_{yz}, p_z\}$. Portanto, vale

$$\alpha_{\vec{\varphi}, \varphi}^{(q)} = \alpha_{\varphi} \delta_{\vec{\varphi}, \varphi}, \quad (4.58)$$

e a Eq. (4.57) pode ser reescrita na forma

$$\alpha_{\varphi} c_{\hat{\alpha}\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}} = \gamma c_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}}. \quad (4.59)$$

Para os orbitais do molibdênio, com $\vec{\rho} = \vec{0}$, vale

$$(\alpha_{\varphi} - \gamma) c_{\vec{0}, \varphi, \vec{k}} = 0. \quad (4.60)$$

Então, contribuem para a função de Bloch apenas aqueles orbitais do molibdênio que têm a mesma simetria de reflexão em relação ao plano $z = 0$. As simétricas têm apenas contribuições de $\varphi \in \Phi_{\text{Mo}}^{\mathcal{E}} = \{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}\}$ e as antissimétricas, de $\varphi \in \Phi_{\text{Mo}}^{\mathcal{O}} = \{d_{xz}, d_{yz}\}$. Aqui os índices \mathcal{E} e \mathcal{O} são usados para as funções de onda pares (simétricas) e ímpares (antissimétricas). Eles remetem aos termos ingleses *even* e *odd*, respectivamente.

Para os orbitais do enxofre, com $\vec{\rho} = \vec{\rho}_{\pm}$, valem

$$\alpha_{\varphi} c_{\vec{\rho}^-, \varphi, \vec{k}} = \gamma c_{\vec{\rho}^+, \varphi, \vec{k}} \quad (4.61)$$

e

$$\alpha_{\varphi} c_{\vec{\rho}^+, \varphi, \vec{k}} = \gamma c_{\vec{\rho}^-, \varphi, \vec{k}}. \quad (4.62)$$

Sendo $\gamma = \pm 1$, ambas equivalem a

$$c_{\vec{\rho}^-, \varphi, \vec{k}} = \gamma \alpha_{\varphi} c_{\vec{\rho}^+, \varphi, \vec{k}} \quad (4.63)$$

Isto implica que os orbitais de enxofre de atômicos planos diferentes contribuem com o mesmo peso. Os coeficientes podem ter sinais iguais ou diferentes, dependendo da simetria da função de Bloch e do orbital atômico. Os sinais são iguais quando as simetrias são iguais.

As funções de Bloch simétricas (pares) são expressas na forma

$$\psi_{\vec{k}}^{\mathcal{E}} = \sum_{\varphi \in \Phi_{\text{Mo}}^{\mathcal{E}}} c_{\vec{0}, \varphi, \vec{k}} \phi_{\vec{0}, \varphi, \vec{k}} + \sum_{\varphi \in \Phi_{\text{S}}} c_{\vec{\rho}^+, \varphi, \vec{k}} \left(\phi_{\vec{\rho}^+, \varphi, \vec{k}} + \alpha_{\varphi} \phi_{\vec{\rho}^-, \varphi, \vec{k}} \right) = \vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{E}} \vec{c}_{\vec{k}}^{\mathcal{E}} \quad (4.64)$$

onde $\vec{c}_{\vec{k}}^{\mathcal{E}}$ é uma matriz de coluna com sete elementos e

$$\vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{E}} = \left(\phi_{d_{z^2}, \vec{k}}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{d_{x^2-y^2}, \vec{k}}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{d_{xy}, \vec{k}}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{s, \vec{k}}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{p_z, \vec{k}}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{p_x, \vec{k}}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{p_y, \vec{k}}^{\mathcal{E}} \right), \quad (4.65)$$

com

$$\phi_{\varphi, \vec{k}}^{\mathcal{E}} = \phi_{\vec{0}, \varphi, \vec{k}} \quad (4.66)$$

para $\varphi \in \Phi_{\text{Mo}}^{\mathcal{E}}$ e

$$\phi_{\varphi, \vec{k}}^{\mathcal{E}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_{\vec{\rho}^+, \varphi, \vec{k}} + \alpha_{\varphi} \phi_{\vec{\rho}^-, \varphi, \vec{k}} \right), \quad (4.67)$$

para $\varphi \in \Phi_{\text{S}}$.

As funções antissimétricas (ímpares) são dadas por

$$\psi_{\vec{k}}^{\mathcal{O}} = \sum_{\varphi \in \Phi_{\text{Mo}}^{\mathcal{O}}} c_{\vec{0}, \varphi, \vec{k}} \phi_{\vec{0}, \varphi, \vec{k}} + \sum_{\varphi \in \Phi_{\text{S}}} c_{\vec{\rho}^+, \varphi, \vec{k}} \left(\phi_{\vec{\rho}^+, \varphi, \vec{k}} - \alpha_{\varphi} \phi_{\vec{\rho}^-, \varphi, \vec{k}} \right) = \vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{O}} \vec{c}_{\vec{k}}^{\mathcal{O}} \quad (4.68)$$

onde $\vec{c}_k^{\mathcal{O}}$ é uma matriz de coluna com seis termos e

$$\vec{\phi}_k^{\mathcal{O}} = \begin{pmatrix} \phi_{d_{xz},\vec{k}}^{\mathcal{O}} & \phi_{d_{yz},\vec{k}}^{\mathcal{O}} & \phi_{s,\vec{k}}^{\mathcal{O}} & \phi_{p_z,\vec{k}}^{\mathcal{O}} & \phi_{p_x,\vec{k}}^{\mathcal{O}} & \phi_{p_y,\vec{k}}^{\mathcal{O}} \end{pmatrix}, \quad (4.69)$$

com

$$\phi_{\varphi,\vec{k}}^{\mathcal{O}} = \phi_{\vec{0},\varphi,\vec{k}} \quad (4.70)$$

para $\varphi \in \Phi_{\text{Mo}}^{\mathcal{O}}$ e

$$\phi_{\varphi,\vec{k}}^{\mathcal{O}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_{\vec{\rho}^+, \varphi, \vec{k}} - \alpha_{\varphi} \phi_{\vec{\rho}^-, \varphi, \vec{k}} \right), \quad (4.71)$$

para $\varphi \in \Phi_{\text{S}}$.

Convém expressar os vetores $\vec{\phi}_k^{\mathcal{E}}$ e $\vec{\phi}_k^{\mathcal{O}}$ em termos de $\vec{\phi}_k$ na forma

$$\vec{\phi}_k^{\mathcal{E},\mathcal{O}} = \vec{\phi}_k^{\mathcal{O}} \mathbb{Z}^{\mathcal{E},\mathcal{O}}, \quad (4.72)$$

em que $\mathbb{Z}^{\mathcal{E}}$ e $\mathbb{Z}^{\mathcal{O}}$ são matrizes 13×7 e 13×6 , respectivamente. Se trata das matrizes cujas transpostas são

$$\tilde{\mathbb{Z}}^{\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} \vec{e}_{13,1} \\ \vec{e}_{13,4} \\ \vec{e}_{13,5} \\ (\vec{e}_{13,6} + \vec{e}_{13,10})/\sqrt{2} \\ (\vec{e}_{13,7} - \vec{e}_{13,11})/\sqrt{2} \\ (\vec{e}_{13,8} + \vec{e}_{13,12})/\sqrt{2} \\ (\vec{e}_{13,9} + \vec{e}_{13,13})/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (4.73)$$

e

$$\tilde{\mathbb{Z}}^{\mathcal{O}} = \begin{pmatrix} \vec{e}_{13,2} \\ \vec{e}_{13,3} \\ (\vec{e}_{13,6} - \vec{e}_{13,10})/\sqrt{2} \\ (\vec{e}_{13,7} + \vec{e}_{13,11})/\sqrt{2} \\ (\vec{e}_{13,8} - \vec{e}_{13,12})/\sqrt{2} \\ (\vec{e}_{13,9} - \vec{e}_{13,13})/\sqrt{2} \end{pmatrix}. \quad (4.74)$$

Aqui $\vec{e}_{n,n'}$ é uma matriz linha que representa o n' -ésimo versor cartesiano em n dimensões.

As bandas de energia com funções de Bloch pares (\mathcal{E}) ou ímpares (\mathcal{O}) são obtidas mediante a resolução do problema de autovalores generalizados

$$\mathbb{H}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} \vec{c}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} = E_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} \mathbb{S}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} \vec{c}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}}, \quad (4.75)$$

com

$$\mathbb{H}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} = \left\langle \left(\vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} \right)^\dagger \middle| \hat{H} \middle| \vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} \right\rangle = \tilde{\mathbb{Z}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} \mathbb{H}_{\vec{k}} \mathbb{Z}^{\mathcal{E},\mathcal{O}}, \quad (4.76)$$

e

$$\mathbb{S}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} = \left\langle \left(\vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} \right)^\dagger \middle| \vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} \right\rangle = \tilde{\mathbb{Z}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} \mathbb{S}_{\vec{k}} \mathbb{Z}^{\mathcal{E},\mathcal{O}}. \quad (4.77)$$

De um lado, as matrizes $\mathbb{H}_{\vec{k}}^{\mathcal{E}}$ e $\mathbb{S}_{\vec{k}}^{\mathcal{E}}$ têm dimensão 7×7 e dão lugar a sete bandas de funções simétricas em relação ao plano $z = 0$. Do outro lado, $\mathbb{H}_{\vec{k}}^{\mathcal{O}}$ e $\mathbb{S}_{\vec{k}}^{\mathcal{O}}$ têm dimensão 6×6 e produzem seis bandas de funções antissimétricas em relação ao mesmo plano.

4.3.2 Rotação de 120° em torno do eixo z

Nesta seção considera-se que \vec{k} é Γ ou K . Para a rotação em 120° graus no sentido anti-horário em torno do eixo z , o operador será denotado por $\hat{\lambda}$ em lugar de $\hat{\alpha}$. Seus autovalores serão denotados por ν em lugar de γ . Isto ajudará a evitar conflito com a subseção anterior. O novo operador é dado por

$$\hat{\lambda}(x,y,z) = (-x/2 - \sqrt{3}y/2, \sqrt{3}x/2 - y/2, z). \quad (4.78)$$

Para este operador, $\vec{\rho}_{\hat{\lambda}} = \vec{\rho}$ e $\vec{\rho} - \hat{\lambda}^{-1}\vec{\rho}_{\hat{\lambda}}$ vale $\vec{0}$ e \vec{a}_2 para $\vec{\rho} = \vec{0}$ e $\vec{\rho} = \vec{\rho}_{\pm}$, respectivamente. Isto pode é resumido em

$$\vec{\rho} - \hat{\lambda}^{-1}\vec{\rho}_{\hat{\lambda}} = \vec{a}_2 \delta_{q,s}, \quad (4.79)$$

permitindo reescrever a Eq. (4.55) na forma

$$\sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} \lambda_{\vec{\varphi},\varphi}^{(q)} e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_2 \delta_{q,s}} c_{\vec{\rho},\vec{\varphi},\vec{k}} = \nu c_{\vec{\rho},\varphi,\vec{k}}. \quad (4.80)$$

em que os valores próprios de $\hat{\lambda}$ são as raízes cúbicas de 1, ou seja, $\nu = 1$, $\nu = \tau$ e $\nu = \tau^*$ com $\tau = e^{2\pi i/3}$. Para lidar com a rotação $\hat{\lambda}$, convém considerar os orbitais atômicos com momento angular bem definido ao longo da direção do eixo z . Para o molibdênio, se trata dos orbitais $d_0 = d_{z^2}$, $d_{\pm 1} = (d_{xz} \pm id_{yz})/\sqrt{2}$, $d_{\pm 2} = (d_{x^2-y^2} \pm id_{xy})/\sqrt{2}$. Para o enxofre, se trata de s , $p_0 = p_z$ e $p_{\pm 1} = (p_x \pm ip_y)/\sqrt{2}$. Tais orbitais são autovetores de $\hat{\lambda}$, ou seja,

$$\hat{\lambda} \varphi = \lambda_{\varphi} \varphi, \quad (4.81)$$

com

$$\lambda_{\varphi} = \begin{cases} 1, & \text{se } \varphi \in \Phi^1 = \{d_0, s, p_0\} \\ \tau, & \text{se } \varphi \in \Phi^{\tau} = \{d_{+1}, d_{-2}, p_{+1}\} \\ \tau^*, & \text{se } \varphi \in \Phi^{\tau^*} = \{d_{-1}, d_{+2}, p_{-1}\}. \end{cases} \quad (4.82)$$

A Eq. (4.80) é válida para $\bar{\Phi}_q$ em vez de Φ_q , com $\bar{\Phi}_{\text{Mo}} = \{d_0, d_{+1}, d_{-1}, d_{+2}, d_{-2}\}$ e $\bar{\Phi}_{\text{S}} = \{s, p_0, p_{+1}, p_{-1}\}$. A substituição de $\lambda_{\vec{\varphi},\varphi}^{(q)} = \lambda_{\varphi} \delta_{\vec{\varphi},\varphi}$ na nova Eq. leva a

$$(\lambda_{\varphi} - \nu e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2 \delta_{q,s}}) c_{\vec{\rho},\varphi,\vec{k}} = 0. \quad (4.83)$$

Isso significa que cada função de Bloch que for autovetor de $\hat{\lambda}$ com autovalor ν terá contribuições apenas dos orbitais φ com $\lambda_{\varphi} = \nu e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2 \delta_{q,s}}$.

A simetria de rotação de 120° em torno do eixo z se manifesta nas funções de Bloch do ponto Γ ($\vec{k} = \vec{0}$) e do ponto K ($\vec{k} = 2\pi(1/3, 1/\sqrt{3}, 0)/a$). A seguir, esses dois casos são analisados separadamente.

4.3.2.1 Simetria de rotação para o ponto Γ

A aplicação da Eq. (4.83) ao ponto Γ garante que somente contribuem à função de Bloch com simetria de rotação ν aqueles orbitais φ com $\lambda_\varphi = \nu$, isto é,

$$\psi_\Gamma^{(\nu)} = \sum_{q \in Q} \sum_{\vec{\rho} \in P_q} \sum_{\varphi \in \Phi^\nu} c_{\vec{\rho}, \varphi, \Gamma} \phi_{\vec{\rho}, \varphi, \Gamma}, \quad (4.84)$$

em que os conjuntos Φ^ν estão definidos na Eq. (4.82).

Uma vez que a rotação $\hat{\lambda}$ comuta com a reflexão $\hat{\alpha}$ da subseção anterior, as funções de Bloch podem ser classificadas simultaneamente pelos dois tipos de simetria. O espaço das funções de Bloch simétricas fica dividido em três subespaços denotados por $(\Gamma, \mathcal{E}, 1)$, $(\Gamma, \mathcal{E}, \tau)$ e $(\Gamma, \mathcal{E}, \tau^*)$. O espaço das funções de Bloch ímpares divide-se em subespaços que são denotados por $(\Gamma, \mathcal{O}, 1)$, $(\Gamma, \mathcal{O}, \tau)$ e $(\Gamma, \mathcal{O}, \tau^*)$. Mais explicitamente, as funções de Bloch adotam a forma

$$\psi_\Gamma^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} = \vec{\phi}_\Gamma^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} \vec{c}_\Gamma^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu}, \quad (4.85)$$

onde o primeira fator é

$$\vec{\phi}_\Gamma^{\mathcal{E}, 1} = (\phi_{d_0, \Gamma}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{s, \Gamma}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{p_0, \Gamma}^{\mathcal{E}}), \quad (4.86)$$

$$\vec{\phi}_\Gamma^{\mathcal{E}, \tau} = (\phi_{d_{-2}, \Gamma}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{p_{+1}, \Gamma}^{\mathcal{E}}), \quad (4.87)$$

$$\vec{\phi}_\Gamma^{\mathcal{E}, \tau^*} = (\phi_{d_{+2}, \Gamma}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{p_{-1}, \Gamma}^{\mathcal{E}}), \quad (4.88)$$

$$\vec{\phi}_\Gamma^{\mathcal{O}, 1} = (\phi_{s, \Gamma}^{\mathcal{O}} \quad \phi_{p_0, \Gamma}^{\mathcal{O}}), \quad (4.89)$$

$$\vec{\phi}_\Gamma^{\mathcal{O}, \tau} = (\phi_{d_{+1}, \Gamma}^{\mathcal{O}} \quad \phi_{p_{+1}, \Gamma}^{\mathcal{O}}) \quad (4.90)$$

ou

$$\vec{\phi}_\Gamma^{\mathcal{O}, \tau^*} = (\phi_{d_{-1}, \Gamma}^{\mathcal{O}} \quad \phi_{p_{-1}, \Gamma}^{\mathcal{O}}), \quad (4.91)$$

enquanto o segundo fator é uma matriz coluna de dimensão apropriada. Além disso, os termos das matrizes linhas são dados por

$$\phi_{\varphi, \vec{k}}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O})} = \phi_{\vec{0}, \varphi, \vec{k}} \quad (4.92)$$

para $\varphi \in \bar{\Phi}_{\text{Mo}}$ e

$$\phi_{\varphi, \vec{k}}^{\mathcal{E}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_{\vec{\rho}+, \varphi, \vec{k}} + \alpha_\varphi \phi_{\vec{\rho}-, \varphi, \vec{k}} \right) \quad (4.93)$$

e

$$\phi_{\varphi, \vec{k}}^{\mathcal{O}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_{\vec{\rho}^+, \varphi, \vec{k}} - \alpha_{\varphi} \phi_{\vec{\rho}^-, \varphi, \vec{k}} \right), \quad (4.94)$$

para $\varphi \in \bar{\Phi}_S$, com $\hat{\alpha}\varphi = \alpha_{\varphi} \varphi$.

Convém expressar os vetores $\vec{\phi}_{\Gamma}^{\mathcal{E}, \nu}$ e $\vec{\phi}_{\Gamma}^{\mathcal{O}, \nu}$ em termos de $\vec{\phi}_{\Gamma}$ na forma

$$\vec{\phi}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} = \vec{\phi}_{\Gamma}^{\mathcal{E}, \mathcal{O}} \mathbb{R}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} \quad (4.95)$$

com

$$\tilde{\mathbb{R}}_{\Gamma}^{\mathcal{E}, 1} = \begin{pmatrix} \vec{e}_{7,1} \\ \vec{e}_{7,4} \\ \vec{e}_{7,5} \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbb{R}}_{\Gamma}^{\mathcal{E}, \tau} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \vec{e}_{7,2} - i \vec{e}_{7,3} \\ \vec{e}_{7,6} + i \vec{e}_{7,7} \end{pmatrix}, \quad (4.96)$$

$$\tilde{\mathbb{R}}_{\Gamma}^{\mathcal{O}, 1} = \begin{pmatrix} \vec{e}_{6,3} \\ \vec{e}_{6,4} \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbb{R}}_{\Gamma}^{\mathcal{O}, \tau} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \vec{e}_{6,1} + i \vec{e}_{6,2} \\ \vec{e}_{6,5} + i \vec{e}_{6,6} \end{pmatrix} \quad (4.97)$$

e $\mathbb{R}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \tau*} = (\mathbb{R}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \tau})^*$.

Então, as energias e as funções de Bloch do ponto Γ , com simetria de reflexão \mathcal{E} ou \mathcal{O} em relação a $z = 0$ e de rotação ν em torno do eixo z , são obtidas ao resolver o problema de autovalores generalizado

$$\mathbb{H}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} \vec{c}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} = E_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} \mathbb{S}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} \vec{c}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} \quad (4.98)$$

com

$$\mathbb{H}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} = \left\langle \left(\vec{\phi}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} \right)^{\dagger} \middle| \hat{H} \middle| \vec{\phi}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} \right\rangle = \left(\mathbb{R}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} \right)^{\dagger} \mathbb{H}_{\Gamma}^{\mathcal{E}, \mathcal{O}} \mathbb{R}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} \quad (4.99)$$

e

$$\mathbb{S}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} = \left\langle \left(\vec{\phi}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} \right)^{\dagger} \middle| \vec{\phi}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} \right\rangle = \left(\mathbb{R}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} \right)^{\dagger} \mathbb{S}_{\Gamma}^{\mathcal{E}, \mathcal{O}} \mathbb{R}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu}. \quad (4.100)$$

A seção E.1 do Apêndice E mostra a forma adotada pelas matrizes $\mathbb{H}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu}$ e $\mathbb{S}_{\Gamma}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu}$ em termos dos parâmetros tight binding que serão apresentados no Capítulo 4. Da análise das dimensões dessas matrizes conclui-se que há três níveis de energia para a simetria $(\Gamma, \mathcal{E}, 1)$ e dois níveis de energia para cada uma das simetrias $(\Gamma, \mathcal{O}, 1)$, $(\Gamma, \mathcal{E}, \tau)$, $(\Gamma, \mathcal{E}, \tau^*)$,

$(\Gamma, \mathcal{O}, \tau)$ e $(\Gamma, \mathcal{O}, \tau^*)$. Convém observar que as matrizes hermitianas $\mathbb{H}_\Gamma^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \tau}$ e $\mathbb{H}_\Gamma^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \tau^*}$ são complexo-conjugadas entre si. Há a mesma relação entre as matrizes hermitianas $\mathbb{S}_\Gamma^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \tau}$ e $\mathbb{S}_\Gamma^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \tau^*}$. Isso leva a quatro níveis de energia duplamente degenerados em Γ . Os dois níveis da simetria $(\Gamma, \mathcal{E}, \tau)$ coincidem com os níveis da $(\Gamma, \mathcal{E}, \tau^*)$. Igualmente, os dois níveis da simetria $(\Gamma, \mathcal{O}, \tau)$ coincidem com os níveis da $(\Gamma, \mathcal{O}, \tau^*)$.

4.3.2.2 Simetria de rotação para o ponto K

Ao aplicar a Eq. (4.83) ao ponto K conclui-se que somente contribuem à função de Bloch com simetria de rotação ν aqueles orbitais φ com $\lambda_\varphi = \nu e^{-iK \cdot \vec{a}_2 \delta_{q,S}} = \nu (\tau^*)^{\delta_{q,S}}$, isto é,

$$\psi_K = \sum_{q \in \mathcal{Q}} \sum_{\vec{p} \in \mathcal{P}_q} \sum_{\varphi \in B^\nu} c_{\vec{p}, \varphi, K} \phi_{\vec{p}, \varphi, K}, \quad (4.101)$$

com $B^1 = \{d_0, p_{-1}\}$, $B^\tau = \{d_{+1}, d_{-2}, s, p_0\}$ e $B^{\tau^*} = \{d_{-1}, d_{+2}, p_{+1}\}$.

Agora o espaço das funções de Bloch simétricas fica dividido em três subespaços denotados por $(K, \mathcal{E}, 1)$, (K, \mathcal{E}, τ) e (K, \mathcal{E}, τ^*) , enquanto os espaço das antissimétricas divide-se em $(K, \mathcal{O}, 1)$, (K, \mathcal{O}, τ) e (K, \mathcal{O}, τ^*) . Isto é,

$$\psi_K^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} = \vec{\phi}_K^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu} \vec{c}_K^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \nu}, \quad (4.102)$$

onde o primeiro fator é

$$\vec{\phi}_K^{\mathcal{E}, 1} = (\phi_{d_0, K}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{p_{-1}, K}^{\mathcal{E}}), \quad (4.103)$$

$$\vec{\phi}_K^{\mathcal{E}, \tau} = (\phi_{d_{-2}, K}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{s, K}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{p_0, K}^{\mathcal{E}}), \quad (4.104)$$

$$\vec{\phi}_K^{\mathcal{E}, \tau^*} = (\phi_{d_{+2}, K}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{p_{+1}, K}^{\mathcal{E}}), \quad (4.105)$$

$$\vec{\phi}_K^{\mathcal{O}, 1} = (\phi_{p_{-1}, K}^{\mathcal{O}}), \quad (4.106)$$

$$\vec{\phi}_K^{\mathcal{O}, \tau} = (\phi_{d_{+1}, K}^{\mathcal{O}} \quad \phi_{s, K}^{\mathcal{O}} \quad \phi_{p_0, K}^{\mathcal{O}}) \quad (4.107)$$

ou

$$\vec{\phi}_K^{\mathcal{O}, \tau^*} = (\phi_{d_{-1}, K}^{\mathcal{O}} \quad \phi_{p_{+1}, K}^{\mathcal{O}}), \quad (4.108)$$

e o segundo fator é uma matriz coluna de dimensão apropriada.

A decomposição está essencialmente de acordo com a primeira coluna das Tabelas 5.9, 5.10 e 5.11 reportadas por Ridolfi et al.⁸⁶ As diferenças estão na inclusão do orbital 3s

do enxofre neste trabalho e no significado dos índices R e L nessa referência. O rótulo R (L) representa orbitais com momento angular positivo (negativo), eles seriam, p_{+1} , p_{-1} , d_{+2} e d_{-2} (p_{-1} , d_{-1} e d_{-2}). No entanto, a correspondência está invertida.

Convém expressar os vetores $\vec{\phi}_K^{\mathcal{E},\nu}$ e $\vec{\phi}_K^{\mathcal{O},\nu}$ em termos de $\vec{\phi}_K$ na forma

$$\vec{\phi}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu} = \vec{\phi}_K^{\mathcal{E},\mathcal{O}} \mathbb{R}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu} \quad (4.109)$$

com

$$\tilde{\mathbb{R}}_K^{\mathcal{E},1} = \begin{pmatrix} \vec{e}_{7,1} \\ \frac{\vec{e}_{7,6} - i\vec{e}_{7,7}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbb{R}}_K^{\mathcal{E},\tau} = \begin{pmatrix} \frac{\vec{e}_{7,2} - i\vec{e}_{7,3}}{\sqrt{2}} \\ \vec{e}_{7,4} \\ \vec{e}_{7,5} \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbb{R}}_K^{\mathcal{E},\tau*} = \begin{pmatrix} \frac{\vec{e}_{7,2} + i\vec{e}_{7,3}}{\sqrt{2}} \\ \frac{\vec{e}_{7,6} + i\vec{e}_{7,7}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \quad (4.110)$$

$$\tilde{\mathbb{R}}_K^{\mathcal{O},1} = \begin{pmatrix} \frac{\vec{e}_{6,5} - \vec{e}_{6,6}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbb{R}}_K^{\mathcal{O},\tau} = \begin{pmatrix} \frac{\vec{e}_{6,1} + i\vec{e}_{6,2}}{\sqrt{2}} \\ \vec{e}_{6,3} \\ \vec{e}_{6,4} \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbb{R}}_K^{\mathcal{O},\tau*} = \begin{pmatrix} \frac{\vec{e}_{6,1} - i\vec{e}_{6,2}}{\sqrt{2}} \\ \frac{\vec{e}_{6,5} + i\vec{e}_{6,6}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}. \quad (4.111)$$

Então, as energias e as funções de Bloch do ponto K , com simetria de reflexão \mathcal{E} ou \mathcal{O} em relação a $z = 0$ e de rotação ν em torno do eixo z , são obtidas ao resolver o problema de autovalores generalizado

$$\mathbb{H}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu} \vec{c}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu} = E_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu} \mathbb{S}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu} \vec{c}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu} \quad (4.112)$$

com

$$\mathbb{H}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu} = \left\langle \left(\vec{\phi}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu} \right)^\dagger \middle| \hat{H} \middle| \vec{\phi}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu} \right\rangle = \left(\mathbb{R}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu} \right)^\dagger \mathbb{H}_K^{\mathcal{E},\mathcal{O}} \mathbb{R}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu} \quad (4.113)$$

e

$$\mathbb{S}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu} = \left\langle \left(\vec{\phi}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu} \right)^\dagger \middle| \vec{\phi}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu} \right\rangle = \left(\mathbb{R}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu} \right)^\dagger \mathbb{S}_K^{\mathcal{E},\mathcal{O}} \mathbb{R}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu}. \quad (4.114)$$

A seção E.2 do Apêndice E mostra a forma adotada pelas matrizes $\mathbb{H}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu}$ e $\mathbb{S}_K^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),\nu}$ em termos dos parâmetros tight binding que serão apresentados no Capítulo 4. Da análise das dimensões dessas matrizes conclui-se que há três níveis de energia com a simetria

(K, \mathcal{E}, τ) , três com a simetria (K, \mathcal{O}, τ) , dois para cada uma das simetrias $(K, \mathcal{E}, 1)$, (K, \mathcal{E}, τ^*) , (K, \mathcal{O}, τ^*) e um da simetria $(K, \mathcal{O}, 1)$.

4.3.3 Reflexão em relação ao plano $x = 0$

Nesta seção considera-se que \vec{k} pertence à linha definida por Γ e M . Para a reflexão em relação ao plano $x = 0$, o operador será denotado por $\hat{\xi}$ em lugar de $\hat{\alpha}$ ou $\hat{\lambda}$. Seus autovalores serão denotados por η em lugar de γ ou ν . Isto ajudará a evitar conflitos com as duas subseções anteriores. O novo operador é dado por

$$\hat{\xi}(x, y, z) = (-x, y, z). \quad (4.115)$$

Para este operador, vale $\vec{\rho} - \hat{\xi}^{-1} \vec{\rho}_{\hat{\xi}} = \vec{0}$ para todo $\vec{\rho}$, e pode-se escrever a Eq. (4.55) na forma

$$\sum_{\vec{\varphi} \in \Phi_q} \xi_{\vec{\varphi}, \varphi}^{(q)} c_{\vec{\rho}, \vec{\varphi}, \vec{k}} = \eta c_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}}, \quad (4.116)$$

com $\eta = \pm 1$. Os autovalores $\eta = 1$ e $\eta = -1$ correspondem às funções de Bloch que são simétricas e antissimétricas em relação ao plano $x = 0$, respectivamente.

Os orbitais atômicos também são autovalores de $\hat{\xi}$, isto é,

$$\hat{\xi}\varphi = \xi_{\varphi} \varphi, \quad (4.117)$$

com

$$\xi_{\varphi} = \begin{cases} +1 & \text{se } \varphi \in \Phi_{\mathcal{E}} = \{d_{z^2}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, s, p_z, p_y\} \\ -1 & \text{se } \varphi \in \Phi_{\mathcal{O}} = \{d_{xz}, d_{xy}, p_x\}. \end{cases} \quad (4.118)$$

Isso implica $\xi_{\vec{\varphi}, \varphi}^{(q)} = \xi_{\varphi} \delta_{\vec{\varphi}, \varphi}$ e

$$(\xi_{\varphi} - \eta) c_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}} = 0. \quad (4.119)$$

Então, conclui-se que os únicos orbitais que contribuem para cada função de Bloch com simetria η em relação ao plano $x = 0$ são aqueles que apresentam a mesma simetria em relação a esse plano. Esses são os orbitais φ com $\xi_{\varphi} = \eta$. A função de Bloch fica na forma

$$\psi_{\vec{k}}^{\mathcal{E}, \mathcal{O}} = \sum_{q \in \mathcal{Q}} \sum_{\vec{\rho} \in \mathcal{P}_q} \sum_{\varphi \in \Phi_{\mathcal{E}, \mathcal{O}}} c_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}} \phi_{\vec{\rho}, \varphi, \vec{k}}, \quad (4.120)$$

em que os conjuntos de orbitais $\Phi_{\mathcal{E},\mathcal{O}}$ estão definidos na Eq. (4.118).

Uma vez que a reflexão $\hat{\xi}$ comuta com a reflexão $\hat{\alpha}$ da subseção 4.3.1, as funções de Bloch da linha $\Gamma - M$ podem ser classificadas simultaneamente pelos dois tipos de simetria. O espaço das funções de Bloch simétricas em relação a $z = 0$ fica dividido em dos subespaços denotados por $(\mathcal{E},\mathcal{E})$ e $(\mathcal{E},\mathcal{O})$. O espaço das funções de Bloch ímpares em relação a $z = 0$ divide-se em subespaços que são denotados por $(\mathcal{O},\mathcal{E})$ e $(\mathcal{O},\mathcal{O})$. Em cada par, a primeira simetria se refere ao plano $z = 0$ e a segunda, ao plano $x = 0$.

Em cada caso, a função Bloch pode ser escrita como

$$\psi_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})} = \vec{\phi}_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})} \vec{c}_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})}, \quad (4.121)$$

em que o primeiro fator é

$$\vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{E}} = \left(\phi_{d_{z^2},\vec{k}}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{d_{x^2-y^2},\vec{k}}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{s,\vec{k}}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{p_z,\vec{k}}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{p_y,\vec{k}}^{\mathcal{E}} \right), \quad (4.122)$$

$$\vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} = \left(\phi_{d_{xy},\vec{k}}^{\mathcal{E}} \quad \phi_{p_x,\vec{k}}^{\mathcal{E}} \right), \quad (4.123)$$

$$\vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{O},\mathcal{E}} = \left(\phi_{d_{yz},\vec{k}}^{\mathcal{O}} \quad \phi_{s,\vec{k}}^{\mathcal{O}} \quad \phi_{p_z,\vec{k}}^{\mathcal{O}} \quad \phi_{p_y,\vec{k}}^{\mathcal{O}} \right) \quad (4.124)$$

ou

$$\vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{O},\mathcal{O}} = \left(\phi_{d_{xz},\vec{k}}^{\mathcal{O}} \quad \phi_{p_x,\vec{k}}^{\mathcal{O}} \right), \quad (4.125)$$

enquanto o segundo fator é uma matriz coluna de dimensão apropriada.

É conveniente relacionar os vetores $\vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{E}}$, $\vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}}$, $\vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{O},\mathcal{E}}$ e $\vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{O},\mathcal{O}}$ com $\vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{E}}$ e $\vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{O}}$ na forma

$$\vec{\phi}_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})} = \vec{\phi}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} \mathbb{X}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})}, \quad (4.126)$$

em que as transpostas das matrizes $\mathbb{X}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})}$ são

$$\tilde{\mathbb{X}}^{\mathcal{E},\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} \vec{e}_{7,1} \\ \vec{e}_{7,2} \\ \vec{e}_{7,4} \\ \vec{e}_{7,5} \\ \vec{e}_{7,7} \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbb{X}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} = \begin{pmatrix} \vec{e}_{7,3} \\ \vec{e}_{7,6} \end{pmatrix} \quad (4.127)$$

$$\tilde{\mathbb{X}}^{\mathcal{O},\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} \vec{e}_{6,2} \\ \vec{e}_{6,3} \\ \vec{e}_{6,4} \\ \vec{e}_{6,6} \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \tilde{\mathbb{X}}^{\mathcal{O},\mathcal{O}} = \begin{pmatrix} \vec{e}_{6,1} \\ \vec{e}_{6,5} \end{pmatrix}. \quad (4.128)$$

As curvas correspondentes às bandas de energia e as funções de Bloch ao longo da linha $\Gamma - M$ são obtidas através da resolução do problema de autovetor generalizado

$$\mathbb{H}_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})} \vec{c}_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})} = E_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})} \mathbb{S}_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})} \vec{c}_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})} \quad (4.129)$$

com

$$\begin{aligned} \mathbb{H}_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})} &= \left\langle \left(\vec{\phi}_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})} \right)^\dagger \middle| \hat{H} \middle| \vec{\phi}_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})} \right\rangle \\ &= \tilde{\mathbb{X}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})} \mathbb{H}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} \mathbb{X}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})}, \end{aligned} \quad (4.130)$$

e

$$\begin{aligned} \mathbb{S}_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})} &= \left\langle \left(\vec{\phi}_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})} \right)^\dagger \middle| \vec{\phi}_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})} \right\rangle \\ &= \tilde{\mathbb{X}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})} \mathbb{S}_{\vec{k}}^{\mathcal{E},\mathcal{O}} \mathbb{X}^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})}. \end{aligned} \quad (4.131)$$

Da análise das dimensões dessas matrizes conclui-se que há cinco curvas da simetria $(\mathcal{E},\mathcal{E})$, quatro da simetria $(\mathcal{O},\mathcal{E})$ e duas de cada uma das simetrias $(\mathcal{E},\mathcal{O})$ e $(\mathcal{O},\mathcal{O})$.

A seção E.3 do Apêndice E mostra a forma adotada pelas matrizes $\mathbb{H}_M^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})}$ e $\mathbb{S}_M^{(\mathcal{E},\mathcal{O}),(\mathcal{E},\mathcal{O})}$ em termos dos parâmetros tight binding que serão apresentados no Capítulo 4.

4.3.4 Tripla simetria no ponto Γ

As funções de Bloch do ponto Γ apresentam as simetrias analisadas nas três subseções anteriores ante: (i) reflexão em relação ao plano $z = 0$, (ii) rotação de 120° em torno do eixo z e (iii) reflexão em relação ao plano $x = 0$. O objetivo desta seção é relacionar as conclusões referentes ao ponto Γ nas Subseções 4.3.2 e 4.3.3.

De um lado, na Subseção 4.3.2 foram achados três níveis de energia para a simetria $(\Gamma, \mathcal{E}, 1)$ com função gerada por $\phi_{d_0, \Gamma}^{\mathcal{E}}$, $\phi_{s, \Gamma}^{\mathcal{E}}$ e $\phi_{p_0, \Gamma}^{\mathcal{E}}$, dois da simetria $(\Gamma, \mathcal{O}, 1)$ gerados por $\phi_{s, \Gamma}^{\mathcal{O}}$ e $\phi_{p_0, \Gamma}^{\mathcal{O}}$, dois da $(\Gamma, \mathcal{E}, \tau)$ gerados por $\phi_{d_{-2}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$ e $\phi_{p_{+1}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$, dois da $(\Gamma, \mathcal{E}, \tau^*)$ gerados por $\phi_{d_{+2}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$ e $\phi_{p_{-1}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$, dois da $(\Gamma, \mathcal{O}, \tau)$ gerados por $\phi_{d_{+1}, \Gamma}^{\mathcal{O}}$ e $\phi_{p_{+1}, \Gamma}^{\mathcal{O}}$ e dois da $(\Gamma, \mathcal{O}, \tau^*)$ gerados por $\phi_{d_{-1}, \Gamma}^{\mathcal{O}}$ e $\phi_{p_{-1}, \Gamma}^{\mathcal{O}}$.

Do outro lado, viu-se que há cinco energias da simetria $(\mathcal{E}, \mathcal{E})$ com funções geradas por $\phi_{d_{z2}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$, $\phi_{d_{x2-y2}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$, $\phi_{s, \Gamma}^{\mathcal{E}}$, $\phi_{p_z, \Gamma}^{\mathcal{E}}$ e $\phi_{p_y, \Gamma}^{\mathcal{E}}$, quatro da simetria $(\mathcal{O}, \mathcal{E})$ com funções geradas por $\phi_{d_{yz}, \Gamma}^{\mathcal{O}}$, $\phi_{s, \Gamma}^{\mathcal{O}}$, $\phi_{p_z, \Gamma}^{\mathcal{O}}$ e $\phi_{p_y, \Gamma}^{\mathcal{O}}$, duas da $(\mathcal{E}, \mathcal{O})$ geradas por $\phi_{d_{xy}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$ e $\phi_{p_x, \Gamma}^{\mathcal{E}}$ e duas da $(\mathcal{O}, \mathcal{O})$ geradas por $\phi_{d_{xz}, \Gamma}^{\mathcal{O}}$ e $\phi_{p_x, \Gamma}^{\mathcal{O}}$.

Considerando as degenerescências discutidas na Subseção 4.3.2, o subespaço gerado por $\phi_{d_{-2}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$, $\phi_{d_{+2}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$, $\phi_{p_{+1}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$ e $\phi_{p_{-1}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$ também é gerado por $\phi_{d_{x2-y2}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$, $\phi_{d_{xy}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$, $\phi_{p_x, \Gamma}^{\mathcal{E}}$ e $\phi_{p_y, \Gamma}^{\mathcal{E}}$. Dessas quatro funções, $\phi_{d_{xy}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$ e $\phi_{p_x, \Gamma}^{\mathcal{E}}$ geram $(\mathcal{E}, \mathcal{O})$. O subespaço $(\mathcal{E}, \mathcal{E})$ é dividido em dois subespaços. O subespaço gerado por $\phi_{d_{z2}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$, $\phi_{s, \Gamma}^{\mathcal{E}}$ e $\phi_{p_z, \Gamma}^{\mathcal{E}}$, denotado por $(\mathcal{E}, \mathcal{E}, i)$ coincide com $(\Gamma, \mathcal{E}, 1)$. O outro subespaço, gerado por $\phi_{d_{x2-y2}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$ e $\phi_{p_y, \Gamma}^{\mathcal{E}}$, é denotado por $(\mathcal{E}, \mathcal{E}, a)$. Os rótulos i e a são mnemônicos para isotrópico e anisotrópico, respectivamente.

Usando novamente a degenerescência, $\phi_{d_{-2}, \Gamma}^{\mathcal{O}}$, $\phi_{d_{+2}, \Gamma}^{\mathcal{O}}$, $\phi_{p_{+1}, \Gamma}^{\mathcal{O}}$ e $\phi_{p_{-1}, \Gamma}^{\mathcal{O}}$ geram o mesmo subespaço que $\phi_{d_{xz}, \Gamma}^{\mathcal{O}}$, $\phi_{d_{yz}, \Gamma}^{\mathcal{O}}$, $\phi_{p_x, \Gamma}^{\mathcal{O}}$ e $\phi_{p_y, \Gamma}^{\mathcal{O}}$. Dessas últimas quatro funções, $\phi_{d_{xz}, \Gamma}^{\mathcal{O}}$ e $\phi_{p_x, \Gamma}^{\mathcal{O}}$ geram $(\mathcal{O}, \mathcal{O})$. O subespaço $(\mathcal{O}, \mathcal{E})$ é dividido em $(\mathcal{O}, \mathcal{E}, i)$, gerado por $\phi_{s, \Gamma}^{\mathcal{O}}$ e $\phi_{p_z, \Gamma}^{\mathcal{O}}$ e $(\mathcal{O}, \mathcal{E}, a)$, gerado por $\phi_{d_{yz}, \Gamma}^{\mathcal{O}}$ e $\phi_{p_y, \Gamma}^{\mathcal{O}}$.

Conclui-se que as energias do ponto Γ podem ser calculadas e igualmente agrupadas tanto segundo Subseção 4.3.2 quanto de acordo com a Subseção 4.3.3. Para os subespaços $(\mathcal{E}, \mathcal{E}, i)$, $(\mathcal{E}, \mathcal{E}, a)$, $(\mathcal{O}, \mathcal{E}, i)$ e $(\mathcal{O}, \mathcal{E}, a)$, convém substituir a Eq. (4.129) por

$$\mathbb{H}_\Gamma^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \mathcal{E}, (i, a)} \vec{c}_\Gamma^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \mathcal{E}, (i, a)} = E_\Gamma^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \mathcal{E}, (i, a)} \mathbb{S}_\Gamma^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \mathcal{E}, (i, a)} \vec{c}_\Gamma^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \mathcal{E}, (i, a)}. \quad (4.132)$$

As matrizes do problema de autovalores generalizado são

$$\mathbb{H}_\Gamma^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \mathcal{E}, (i, a)} = \tilde{\mathbb{X}}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \mathcal{E}, (i, a)} \mathbb{H}_{\vec{k}}^{\mathcal{E}, \mathcal{O}} \mathbb{X}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \mathcal{E}, (i, a)}, \quad (4.133)$$

e

$$\mathbb{S}_\Gamma^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \mathcal{E}, (i, a)} = \tilde{\mathbb{X}}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \mathcal{E}, (i, a)} \mathbb{S}_{\vec{k}}^{\mathcal{E}, \mathcal{O}} \mathbb{X}^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \mathcal{E}, (i, a)}, \quad (4.134)$$

com

$$\tilde{\mathbb{X}}^{\mathcal{E}, \mathcal{E}, i} = \begin{pmatrix} \vec{e}_{7,1} \\ \vec{e}_{7,4} \\ \vec{e}_{7,5} \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbb{X}}^{\mathcal{E}, \mathcal{E}, a} = \begin{pmatrix} \vec{e}_{7,2} \\ \vec{e}_{7,7} \end{pmatrix}, \quad (4.135)$$

e

$$\tilde{\mathbb{X}}^{\mathcal{O}, \mathcal{E}, i} = \begin{pmatrix} \vec{e}_{6,3} \\ \vec{e}_{6,4} \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \tilde{\mathbb{X}}^{\mathcal{O}, \mathcal{E}, a} = \begin{pmatrix} \vec{e}_{6,2} \\ \vec{e}_{6,6} \end{pmatrix}. \quad (4.136)$$

A seção E.1 do Apêndice E mostra a forma adotada pelas matrizes $\mathbb{H}_\Gamma^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \mathcal{E}, (i, a)}$ e $\mathbb{S}_\Gamma^{(\mathcal{E}, \mathcal{O}), \mathcal{E}, (i, a)}$ em termos dos parâmetros tight binding que serão apresentados no Capítulo 4.

4.4 Massa efetiva no método tight-binding

As bandas de energia $E_{\vec{k}}$ dados pela Eq. (2.68) e são os autovalores generalizados do par de matrizes $(\mathbb{H}_{\vec{k}}, \mathbb{S}_{\vec{k}})$. Portanto, elas satisfazem a equação

$$\det(\mathbb{D}_{\vec{k}, E}) = 0, \quad (4.137)$$

onde

$$\mathbb{D}_{\vec{k}, E} = \mathbb{H}_{\vec{k}} - E \mathbb{S}_{\vec{k}}. \quad (4.138)$$

A derivada parcial do determinante de $\mathbb{D}_{\vec{k}, E}$ em relação ao termo $(\mathbb{D}_{\vec{k}, E})_{j, j'}$ é o termo $(\mathbb{F}_{\vec{k}, E})_{j, j'}$ da matriz $\mathbb{F}_{\vec{k}, E}$ de cofatores $\mathbb{D}_{\vec{k}, E}$. Portanto, considerando E como função de \vec{k} ,

o gradiente da Eq. (4.137) em relação a \vec{k} é

$$\sum_{j,j'=1} (\mathbb{F}_{\vec{k},E})_{j,j'} (\vec{\nabla} \mathbb{H}_{\vec{k}} - E \vec{\nabla} \mathbb{S}_{\vec{k}} - \vec{\nabla} E \mathbb{S}_{\vec{k}})_{j,j'} = \vec{0}, \quad (4.139)$$

em que a tilde denota transposição da matriz. Isto equivale a

$$\text{Tr}(\tilde{\mathbb{F}}_{\vec{k},E} \vec{\nabla} \mathbb{D}_{\vec{k}}) = \vec{\nabla} E \text{Tr}(\tilde{\mathbb{F}}_{\vec{k},E} \mathbb{S}_{\vec{k}}), \quad (4.140)$$

donde

$$\vec{\nabla} E_{\vec{k}} = \frac{\text{Tr}(\tilde{\mathbb{F}}_{\vec{k},E} [\vec{\nabla} \mathbb{H}_{\vec{k}} - E_{\vec{k}} \vec{\nabla} \mathbb{S}_{\vec{k}}])}{\text{Tr}(\tilde{\mathbb{F}}_{\vec{k},E} \mathbb{S}_{\vec{k}})}, \quad (4.141)$$

desde que $\text{Tr}(\tilde{\mathbb{F}}_{\vec{k},E} \mathbb{S}_{\vec{k}}) \neq 0$.

Diferenciando a Eq. (4.140), em relação a \vec{k} , e considerando um ponto estacionário da banda, ou seja, $\vec{\nabla} E = \vec{0}$, fica

$$\text{Tr}(\vec{\nabla} \tilde{\mathbb{F}}_{\vec{k},E} \vec{\nabla} \mathbb{D}_{\vec{k}} + \tilde{\mathbb{F}}_{\vec{k},E} \vec{\nabla} \vec{\nabla} \mathbb{D}_{\vec{k}}) = \vec{\nabla} \vec{\nabla} E \text{Tr}(\tilde{\mathbb{F}}_{\vec{k},E} \mathbb{S}_{\vec{k}}). \quad (4.142)$$

De acordo com a Eq. (2.86), o inverso do tensor de massa efetiva é dado por

$$\frac{1}{m^*} = \frac{\text{Tr}(\vec{\nabla} \tilde{\mathbb{F}}_{\vec{k},E_{\vec{k}}} [\vec{\nabla} \mathbb{H}_{\vec{k}} - E_{\vec{k}} \vec{\nabla} \mathbb{S}_{\vec{k}}] + \tilde{\mathbb{F}}_{\vec{k},E_{\vec{k}}} [\vec{\nabla} \vec{\nabla} \mathbb{H}_{\vec{k}} - E_{\vec{k}} \vec{\nabla} \vec{\nabla} \mathbb{S}_{\vec{k}}])}{\hbar^2 \text{Tr}(\tilde{\mathbb{F}}_{\vec{k},E_{\vec{k}}} \mathbb{S}_{\vec{k}})}. \quad (4.143)$$

Uma vez que $\mathbb{H}_{\vec{k}}$ e $\mathbb{S}_{\vec{k}}$ são combinações lineares de exponenciais da forma $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$, seus gradientes e suas hessianas em relação a \vec{k} pode ser obtidos mediante substituição de cada exponencial por $i\vec{R} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$ e $\vec{R}\vec{R} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$, respectivamente. Além disso, vale

$$\vec{\nabla} (\mathbb{F}_{\vec{k},E})_{j,j'} = (-1)^{j+j'} \text{Tr} \left(\tilde{\mathbb{G}}_{\vec{k},E}^{(j,j')} \vec{\nabla} \mathbb{D}_{\vec{k},E}^{(j,j')} \right), \quad (4.144)$$

onde $\mathbb{D}_{\vec{k},E}^{(j,j')}$ é a submatriz de $\mathbb{D}_{\vec{k},E}$ obtida pela eliminação da linha j e da coluna j' , enquanto $\mathbb{G}_{\vec{k},E}^{(j,j')}$ é a matriz de cofatores de $\mathbb{D}_{\vec{k},E}^{(j,j')}$.

As bandas de energia com estados de Bloch pares (\mathcal{E}) ou ímpares (\mathcal{O}) em relação ao plano $z = 0$ são dadas pelas funções $E_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O})}$. Elas são formadas pelos autovalores generalizados do par de matrizes $(\mathbb{H}_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O})}, \mathbb{S}_{\vec{k}}^{(\mathcal{E},\mathcal{O})})$. Então, os tensores de massa efetiva são dados pela Eq. (4.143), com as substituições das matrizes e autovalores correspondentes.

Os pontos estacionários de cada banda de energia satisfazem $\vec{\nabla} E_{\vec{k}} = \vec{0}$, e os pontos

de alta simetria Γ , K e M são pontos estacionários. Por causa da simetria rotacional de ordem 3 em Γ e K , os tensores de massa efetiva em tais pontos se comportam como escalares. Em outras palavras, cada tensor de massa efetiva é igual a um múltiplo escalar da matriz identidade, ou seja, a banda é isotrópica, até segunda ordem, nesses pontos.

Na literatura há trabalhos em que essa isotropia tem sido considerada como uma aproximação.^{86,110} Esse problema pode ser consequência de aproximações do cálculo de bandas, do uso de uma malha relativamente esparsa de vetores \vec{k} , do truncamento no armazenamento de dados ou da precisão limitada de procedimentos de ajuste de curvas.

No ponto M as bandas apresentam simetria de reflexão em relação à linha $\Gamma - M$. Os eixos principais de cada banda de energia são paralelos aos eixos cartesianos x e y . Se os valores de massa efetiva correspondentes têm o mesmo sinal (sinais opostos), M é um extremo local (ponto de sela).

No próximo capítulo são apresentados os principais resultados numéricos da pesquisa realizada, assim como as análises desses resultados.

Capítulo 5

Resultados numéricos e discussões

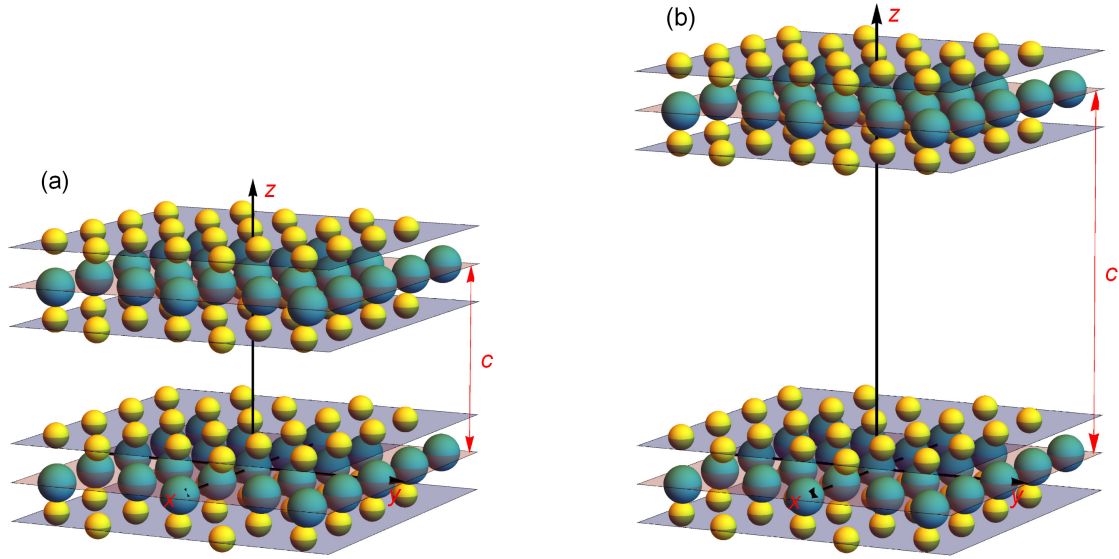
Este capítulo apresenta resultados numéricos obtidos neste trabalho para as bandas de energia e a densidade de estados eletrônicos numa monocamada de MoS₂. Primeiramente são mostrados os resultados da teoria DFT e, então, os resultados do TBM. Parte dos resultados e discussões deste capítulo estão publicados na revista Materials Research.⁹³

5.1 Aplicação da DFT à monocamada de MoS₂

Nesta seção é apresentada a estrutura eletrônica da monocamada de MoS₂ obtida mediante a DFT. Uma breve exposição dessa teoria está disponível no Apêndice C. Convém ressaltar que os cálculos DFT apresentados são produzidos com auxílio do pacote computacional Quantum Espresso.¹¹¹ Não se pretende reproduzir ou superar a qualidade de cálculos DFT reportados na literatura. O foco da pesquisa está no TBM. A aplicação da DFT serve para produzir bandas que possam ser ajustadas pelo método de maior interesse.

O Quantum Espresso é um pacote gratuito disponível no site: <http://www.quantum-espresso.org>. Ele permite calcular a estrutura eletrônica, energia total, dispersão de fônons e outras propriedades dos materiais. Como parte do Quantum Espresso, o código PWscf utiliza a DFT para calcular a estrutura eletrônica mediante o método de ondas planas (donde vêm as siglas PW para *plane waves*, em inglês). Os potenciais atômicos são substituídos por pseudopotenciais que são suaves nas proximidades dos núcleos atômicos e que reproduzem o potencial atômico em distâncias maiores. O potencial periódico é calculado de forma auto-consistente, de forma a corresponder aos orbitais de Kohn-Sham

Figura 5.1: Duas monocamadas consecutivas da estrutura 3D auxiliar de MoS₂, com período c na direção vertical: (a) com $c = 7,8$ Å e (b) com $c = 15$ Å.



Fonte: Elaborado pelo autor.

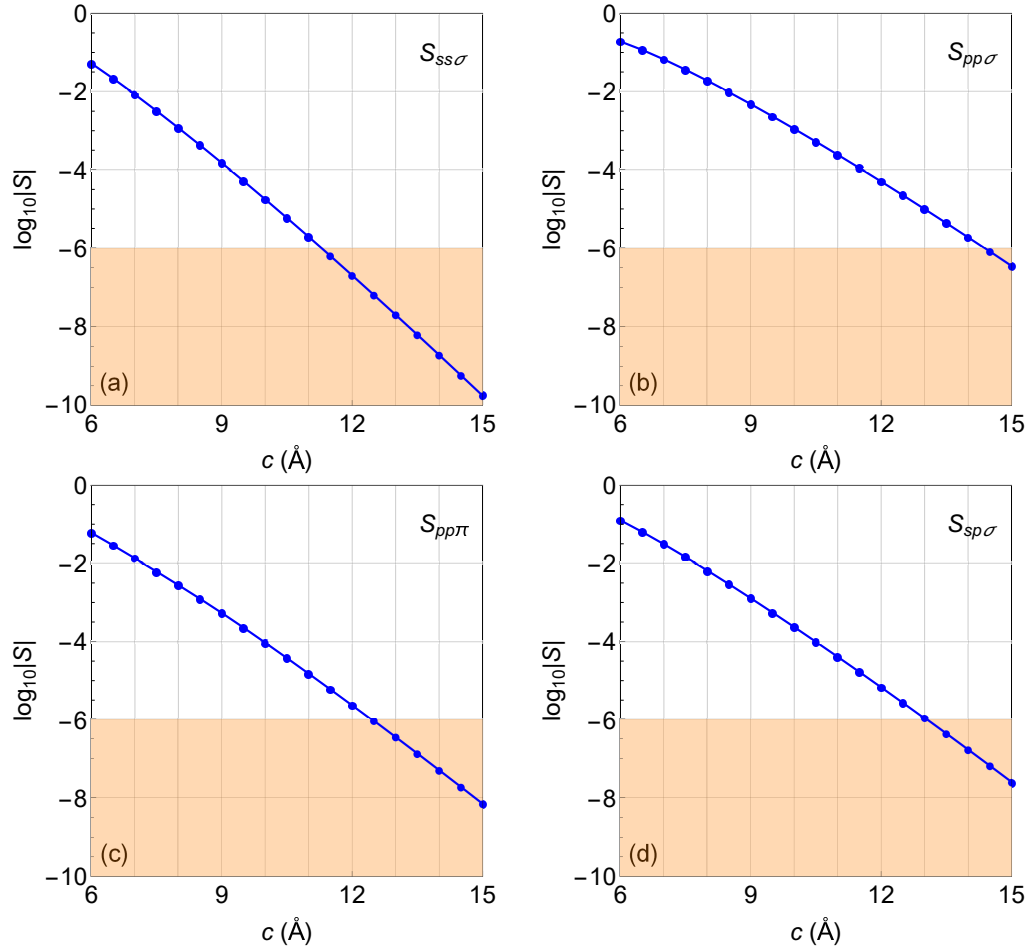
associados às bandas calculadas. Isto explica as restantes siglas do código (scf para *self-consistent field*, do inglês).

Os pseudopotenciais usados os átomos de Mo e S estão contidos nos arquivos Mo.pbe-spn-kjpaw-psl.1.0.0.UPF e S.pbe-n-kjpaw-psl.1.0.0.UPF, respectivamente. São do tipo PAW (ondas planas aumentadas) e usam funcionais PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) e foram gerados por A. dal Corso,¹¹² em 2018 (versão 2.0.1). Esse autor recomenda que as energias de corte do método de ondas planas para as funções de onda, *ecutwfc*, e a densidade de carga, *ecutrho*, estejam acima de certos valores mínimos. Para o Mo recomenda $ecutwfc \geq 49$ Ry e $ecutrho \geq 306$ Ry, enquanto para o S, $ecutwfc \geq 39$ Ry e $ecutrho \geq 181$ Ry. Neste trabalho, para obter a estrutura eletrônica da monocamada de MoS₂, são adotados $ecutwfc = 80$ Ry e $ecutrho = 400$ Ry.

Não foi realizada otimização da geometria da monocamada de MoS₂. Em seu lugar, foram adotados os valores $a = 3,16$ Å e $h = 1,56$ Å, considerados por Ridolfi et al.,⁸⁶ de acordo com reportes experimentais. O cálculo auto-consistente (scf), que visa otimizar o hamiltoniano monoelétrônico, é realizado mediante o código **pw.x**. Esse código é executado para 21 bandas em uma malha $21 \times 21 \times 1$ de vetores de onda \vec{k} .

No arquivo de entrada é necessário fornecer uma estrutura cristalina tridimensional (3D). Para investigar a monocamada de MoS₂, foi convenientemente construída uma es-

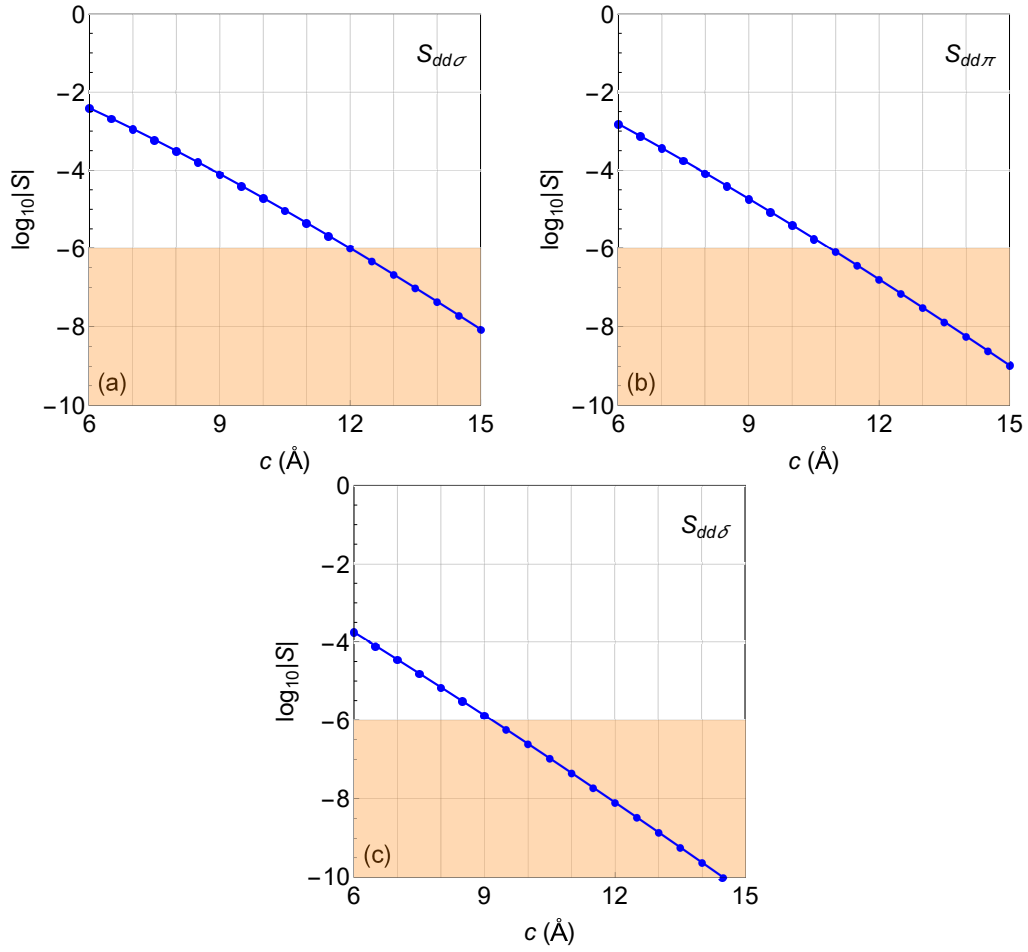
Figura 5.2: Dependência das integrais de sobreposição entre orbitais de átomos de S de monocamadas consecutivas com o parâmetro de rede c da estrutura 3D auxiliar de MoS_2 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

estrutura auxiliar 3D, mediante empilhamento vertical periódico de monocamadas, com a distância entre planos de Mo denotada por c . A Figura 5.1 ilustra duas monocamadas consecutivas desse estrutura, para $c = 7,8$ Å e para $c = 15$ Å. No arquivo de entrada do código `pw.x`, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são dados pelas Equações (3.1) e (3.2), enquanto $\vec{a}_3 = (0, 0, c)$. O valor de c deve ser suficientemente grande, para desacoplar eletronicamente as monocamadas. A dependência do valor absoluto das integrais de sobreposição dos átomos mais próximos de duas monocamadas consecutivas da estrutura auxiliar 3D é mostrada nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4. Pode-se observar que, em todos os casos, $|S|$ diminui de forma aproximadamente exponencial, sendo menor que 10^{-6} para $c = 15$ Å. Entretanto, o aumento excessivo de c incrementa a densidade da rede recíproca na direção do eixo k_z , o que demanda maiores recursos computacionais. Os cálculos apresentados neste trabalho correspondem a $c = 5h = 7,8$ Å, com $|S|$ sendo da ordem ou menor que 10^{-2} . O arquivo

Figura 5.3: Como na Figura 5.2, mas entre átomos de Mo de monocamadas consecutivas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

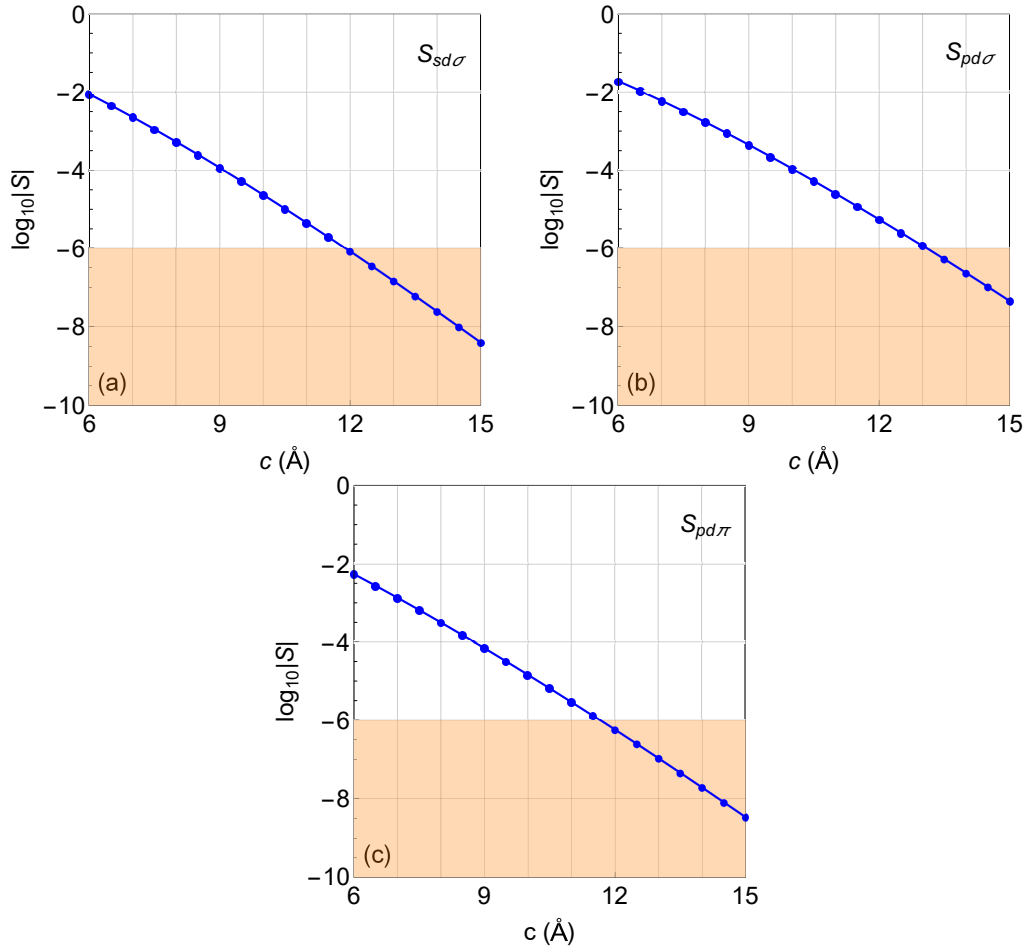
de entrada do cálculo auto-consistente está disponível no Anexo I.

Após realizar o cálculo auto-consistente para cada valor de c , as bandas de energia são calculadas ao longo do caminho $\Gamma - K - M - \Gamma$, executando o código `bands.x` com 120, 60 e 108 divisões nos segmentos $\Gamma - K$, $K - M$ e $M - \Gamma$, respectivamente. O arquivo de entrada desse cálculo está disponível no Anexo II.

A estrutura de banda produzida pelo PWscf mediante a DFT para monocamada de MoS_2 é exibida na Figura 5.5. Apenas as treze bandas mais relevantes dentre as 21 bandas calculadas são mostradas. Os orbitais $4s$, $4p$ e as demais bandas acima daquelas associadas aos orbitais $4d$ não são exibidas.

O código `projwfc.x` foi usado para obter os pesos atômicos que compõem a função de Bloch em cada vetor de onda k (ver arquivo de entrada no Anexo III). Isso requer que seja executado o código `bands.x` com a opção `nosym=.true.`. O subespaço contendo cada função de Bloch pode ser identificado, com base no Capítulo 4, conforme indicado

Figura 5.4: Como na Figura 5.2, mas entre átomos de S e Mo de monocamadas consecutivas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3. Os pontos azuis (vermelhos) são para as bandas com funções de Bloch pares (ímpares) em relação ao plano $z = 0$. As funções pares têm contribuições finitas dos orbitais d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} , enquanto as funções ímpares têm contribuições de d_{xz} e d_{yz} . A separação das bandas no arquivo `MoS2-bands.out`, gerado pelo PWscf, conforme a simetria, é executado com o auxílio do Wolfram Mathematica.⁷⁴ O mesmo código é usado para fazer um deslocamento vertical rígido de todas as bandas, de modo a garantir que o topo da banda de valência esteja em $E = 0$.

O par de bandas mais baixo é dominado pelos orbitais $3s$ dos átomos S. As primeiras seis bandas acima dele estão associadas aos orbitais $3p$ do S. As cinco restantes são dominadas pelos orbitais $4d$ do Mo. O gap fundamental com $E_g = 1,76$ eV de largura divide este grupo de bandas em uma banda de valência $4d$ e as restantes quatro bandas na banda de condução. Essa largura está próxima do valor relatado experimentalmente, de 1,9 eV.^{9,36}

Tabela 5.1: Os valores de energia no ponto K e a classificação entre as funções de Bloch com a mesma simetria em relação a $z = 0$. Conforme dado pela terceira coluna, os estados são agrupados de acordo com sua simetria rotacional em torno do eixo z . Os índices v e c destacam o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, respectivamente.

E (eV)	Posição	Subespaço	Base
$-4,6341$ $1,75944^c$	$4, \mathcal{E}2$ $10, \mathcal{E}6$	$(K, \mathcal{E}, 1)$	$\phi_{d0,K}^{\mathcal{E}}, \phi_{p-1,K}^{\mathcal{E}}$
$-11,9437$ $-3,58384$ $3,57199$	$1, \mathcal{E}1$ $6, \mathcal{E}4$ $12, \mathcal{E}7$	(K, \mathcal{E}, τ)	$\phi_{d-2,K}^{\mathcal{E}}, \phi_{s,K}^{\mathcal{E}}, \phi_{p0,K}^{\mathcal{E}}$
$-4,11159$ $0,00000^v$	$5, \mathcal{E}3$ $9, \mathcal{E}5$	(K, \mathcal{E}, τ^*)	$\phi_{d+2,K}^{\mathcal{E}}, \phi_{p+1,K}^{\mathcal{E}}$
$-2,88049$	$7, \mathcal{O}3$	$(K, \mathcal{O}, 1)$	$\phi_{p-1,K}^{\mathcal{O}}$
$-11,8865$ $-2,11028$ $5,07685$	$2, \mathcal{O}1$ $8, \mathcal{O}4$ $13, \mathcal{O}6$	(K, \mathcal{O}, τ)	$\phi_{d+1,K}^{\mathcal{O}}, \phi_{s,K}^0, \phi_{p0,K}^0$
$-5,46919$ $3,13965$	$3, \mathcal{O}2$ $11, \mathcal{O}5$	(K, \mathcal{O}, τ^*)	$\phi_{d-1,K}^{\mathcal{O}}, \phi_{p+1,K}^{\mathcal{O}}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5.2: Os valores de energia no ponto Γ com classificação das funções de Bloch segundo a simetria em relação ao plano $z = 0$. Na terceira coluna, os estados estão agrupados de acordo com a sua simetria de rotação em relação ao eixo z . O conjunto das funções base está dado na quarta coluna. A quinta e a sexta colunas fornecem o subespaço e o conjunto das funções base para simetria de reflexão em relação ao plano $x = 0$.

E (eV)	Posição	Subespaço	Base	Subespaço	Base
-14,1599	1, $\mathcal{E}1$	$(\Gamma, \mathcal{E}, 1)$	$\phi_{d_0, \Gamma}^{\mathcal{E}}, \phi_{s, \Gamma}^{\mathcal{E}}, \phi_{p_0, \Gamma}^{\mathcal{E}}$	$(\mathcal{E}, \mathcal{E}, i)$	$\phi_{d_{z2}, k}^{\mathcal{E}}, \phi_{s, k}^{\mathcal{E}}, \phi_{p_z, k}^{\mathcal{E}}$
-5,7169	3, $\mathcal{E}2$				
-0,164564	9, $\mathcal{E}5$				
-2,60299	4, $\mathcal{E}3$	$(\Gamma, \mathcal{E}, \tau)$	$\phi_{d_{-2}, \Gamma}^{\mathcal{E}}, \phi_{p_{+1}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$	$(\mathcal{E}, \mathcal{E}, a)$	$\phi_{d_{x^2-y^2}, k}^{\mathcal{E}}, \phi_{p_y, k}^{\mathcal{E}}$
3,09636	12, $\mathcal{E}6$				
-2,60299	5, $\mathcal{E}4$	$(\Gamma, \mathcal{E}, \tau^*)$	$\phi_{d_{+2}, \Gamma}^{\mathcal{E}}, \phi_{p_{-1}, \Gamma}^{\mathcal{E}}$	$(\mathcal{E}, \mathcal{O})$	$\phi_{d_{xy}, k}^{\mathcal{E}}, \phi_{p_x, k}^{\mathcal{E}}$
3,09636	13, $\mathcal{E}7$				
-12,8167	2, $\mathcal{O}1$	$(\Gamma, \mathcal{O}, 1)$	$\phi_{s, \Gamma}^{\mathcal{O}}, \phi_{p_0, \Gamma}^{\mathcal{O}}$	$(\mathcal{O}, \mathcal{E}, i)$	$\phi_{s, k}^{\mathcal{O}}, \phi_{p_z, k}^{\mathcal{O}}$
-1,61642	6, $\mathcal{O}2$				
-1,46528	7, $\mathcal{O}3$	$(\Gamma, \mathcal{O}, \tau)$	$\phi_{d_{+1}, \Gamma}^{\mathcal{O}}, \phi_{p_{+1}, \Gamma}^{\mathcal{O}}$	$(\mathcal{O}, \mathcal{E}, a)$	$\phi_{d_{yz}, k}^{\mathcal{E}}, \phi_{p_y, k}^{\mathcal{E}}$
2,85303	10, $\mathcal{O}5$				
-1,46528	8, $\mathcal{O}4$	$(\Gamma, \mathcal{O}, \tau^*)$	$\phi_{d_{-1}, \Gamma}^{\mathcal{O}}, \phi_{p_{-1}, \Gamma}^{\mathcal{O}}$	$(\mathcal{O}, \mathcal{O})$	$\phi_{d_{xz}, k}^{\mathcal{E}}, \phi_{p_x, k}^{\mathcal{E}}$
2,85303	11, $\mathcal{O}6$				

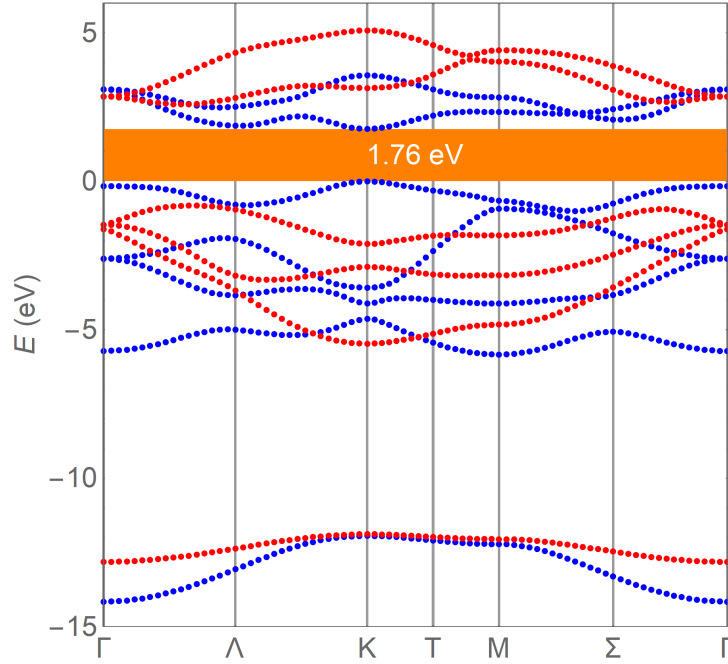
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5.3: Os valores de energia no ponto M com classificação das funções de Bloch segundo a simetria em relação ao plano $z = 0$. Conforme dado pela terceira coluna, os estados são agrupados de acordo com sua simetria de reflexão em relação ao plano $x = 0$.

E (eV)	Posição	Subespaço	Base
-12,2221	1, $\mathcal{E}1$	$(\mathcal{E}, \mathcal{E})$	$\phi_{d_{z^2}, M}^{\mathcal{E}}, \phi_{d_{x^2-y^2}, M}^{\mathcal{E}}, \phi_{s, M}^{\mathcal{E}}, \phi_{p_z, M}^{\mathcal{E}}, \phi_{d_{py}, M}^{\mathcal{E}}$
-5,83659	3, $\mathcal{E}2$		
-4,12301	5, $\mathcal{E}3$		
-0,659476	9, $\mathcal{E}5$		
2,82759	11, $\mathcal{E}7$		
-0,921854	8, $\mathcal{E}4$	$(\mathcal{E}, \mathcal{O})$	$\phi_{d_{xy}, M}^{\mathcal{E}}, \phi_{p_x, M}^{\mathcal{E}}$
2,33249	10, $\mathcal{E}6$		
-12,0536	2, $\mathcal{O}1$	$(\mathcal{O}, \mathcal{E})$	$\phi_{d_{yz}, M}^{\mathcal{O}}, \phi_{s, M}^{\mathcal{O}}, \phi_{p_z, M}^{\mathcal{O}}, \phi_{p_y, M}^{\mathcal{O}}$
-4,82712	4, $\mathcal{O}2$		
-1,82416	7, $\mathcal{O}4$		
4,03039	12, $\mathcal{O}5$		
-3,1638	6, $\mathcal{O}3$	$(\mathcal{O}, \mathcal{O})$	$\phi_{d_{xz}, M}^{\mathcal{O}}, \phi_{p_x, M}^{\mathcal{O}}$
4,41785	13, $\mathcal{O}6$		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.5: Bandas de energia da estrutura eletrônica da monocamada de MoS₂ fornecida pelos cálculos DFT realizados mediante o PWscf. Os pontos azuis (vermelhos) são para funções de Bloch que são simétricas (antissimétricas) em relação ao plano $z = 0$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

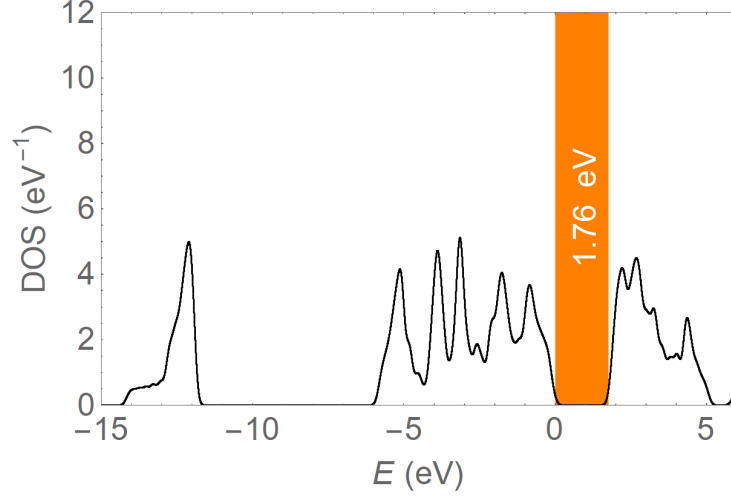
Convém ressaltar que as curvas exibidas ao longo do caminho $\Gamma - K - M - \Gamma$ servem como indícios da existência do gap fundamental. No entanto, é preciso verificar esse gap mediante análise das energias sobre toda a primeira zona de Brillouin. Isso pode ser feito com auxílio do gráfico da densidade de estados mostrado na Figura 5.6. Se trata da densidade de estados por unidade de energia e por cela unitária (DOS). A curva é gerada mediante o código `dos.x` do pacote Quantum Espresso. Uma cópia do arquivo de entrada está disponível no Anexo V.

5.2 Valores de massa efetiva no ponto K

Teoricamente, as bandas de valência e de condução são isotrópicas, até segunda ordem, no ponto K . Entretanto, devido às aproximações envolvidas nos cálculos DFT, essa isotropia pode ser manifestar apenas de forma aproximada (ver as Figuras 5.7 e 5.8). Usando aproximações de segunda ordem para a relação entre a energia de cada banda e o vetor de onda \vec{k} , temos

$$E_{\vec{k}} \approx E_K + s(\vec{k} - K)^2, \quad (5.1)$$

Figura 5.6: Densidade de estados eletrônicos da monocamada de MoS₂, obtida a partir do cálculo DFT auto-consistente realizado mediante o PWscf. O retângulo destaca o gap fundamental.



Fonte: Elaborado pelo autor.

em que s é um parâmetro cujo valor deve ser ajustado. Ao considerar novas variáveis $y = E_{\vec{k}} - E_K$ e $x = |\vec{k} - K|$, a relação é dada por

$$y \approx s x^2. \quad (5.2)$$

Para os caminhos $K - \Gamma$ e $K - M$, o cálculo DFT fornece uma lista de pontos (x_i, y_i) , com i variando de 1 até N_{\max} . Em cada caso, para estimar o valor de s , podem ser escolhidos os primeiros N pontos, com $N \leq N_{\max}$.

O erro quadrático médio depende do valor de N e de s de acordo com

$$f(N, s) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (s x_i^2 - y_i)^2}. \quad (5.3)$$

Esse erro atinge seu valor mínimo

$$f_{\min}(N) = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \frac{\langle x^2 y \rangle^2}{\langle x^4 \rangle}}, \quad (5.4)$$

quando s adota o valor

$$s_{\min}(N) = \frac{\langle x^2 y \rangle}{\langle x^4 \rangle}. \quad (5.5)$$

Aqui, para cada sequência g_i , com $i = 1, 2, \dots, N$, o valor médio é dado por

$$\langle g \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g_i. \quad (5.6)$$

O valor de massa efetiva obtido para cada caminho é dado por

$$s_{\min}(N) = \frac{\hbar^2}{2m^*}, \quad (5.7)$$

portanto

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2s_{\min}(N)}. \quad (5.8)$$

Considerando que a única fonte de erro para estimar m^* seja a incerteza, δy , devida a erros de truncamento nos valores de energia, o erro absoluto de s_{\min} é

$$\delta s(N) \approx \frac{\delta y}{\sqrt{N \langle x^4 \rangle}}. \quad (5.9)$$

Consequentemente, o erro ao estimar o valor da massa efetiva é

$$\delta m^* = \frac{m^*}{s_{\min}(N)} \delta s(N). \quad (5.10)$$

O critério adotado para escolher o valor de N é que $f_{\min} \lesssim 10^{-5}$ eV e $\delta m^* \lesssim 0,01 m_e$.

Tabela 5.4: Valores e parâmetros do ajuste da massa efetiva de condução m_c^* ao redor do ponto K . Em cada caminho são utilizados N pontos, f_{\min} representa o erro quadrático médio e o $\delta m^*/m_e$ a incerteza do valor da massa efetiva.

Caminho	$\Gamma - K$	$K - M$
N	10	11
m_c^*/m_e	0,47	0,49
f_{\min}	$6,6 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$
$\delta m/m_e$	$8,5 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-3}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados da massa efetiva obtidos por aproximações DFT, na banda de condução e na banda de valência são $0,47 m_e$ e $-0,55 m_e$ respectivamente, para o caminho $\Gamma - K$.

Para estimar o grau de confiabilidade dos resultados, são calculados o erro quadrático

Tabela 5.5: Como na Tabela 5.4, mas para massa efetiva de valência m_v^* .

Caminho	$\Gamma - K$	$K - M$
N	12	13
m_v^*/m_e	-0,55	-0,61
f_{\min}	$2,9 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-4}$
$\delta m/m_e$	$7,7 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-2}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

médio (f_{\min}) e a incerteza do valor da massa efetiva, δm , para os caminhos $\Gamma - K$ e $K - M$. Os resultados estão disponíveis nas Tabelas 5.4 e 5.5 e representados nas Figuras 5.9 e 5.10. Por mais que na teoria diz que a massa efetiva é isotrópica, na banda de valência há uma discordância apreciável. Este fato pode ter ocorrido, devido às aproximações da implementação de cálculos DFT ou da aproximação quadrática adotada.

A Tabela 5.6 permite comparar os valores obtidos da massa efetiva da monocamada do MoS₂ com valores na literatura.^{86,110,113,114} Peelaers e van der Walle¹¹⁰ estudaram as deformações que a massa efetiva sofre quando ocorrem pequenas tensões uniaxiais. No artigo de Ridolfi et al.⁸⁶ foi usado o TBM para reproduzir a massa efetiva obtida através de aproximações resultantes da DFT. Biel et al.¹¹³ calcularam a massa efetiva, utilizando a DFT *ab initio*, verificando o seu comportamento quando são aplicadas tensões biaxiais e variações de temperatura. Phuc et al.¹¹⁴ fizeram o cálculo da massa efetiva mediante a DFT, variando o parâmetro rede. Na Figura 5.11 se pode observar que as curvaturas obtidas mediante os valores de massa efetiva disponíveis na literatura^{86,110,113,114} e neste trabalho estão razoavelmente próximas. As diferenças podem ser ocasionadas por escolhas de parâmetros no cálculo DFT e na extração dos valores de massa efetiva.

5.3 Ajuste dos parâmetros do modelo *tight binding*

Neste trabalho o TBM não usa valores das integrais obtidos mediante métodos *ab initio*. As integrais são tratadas como parâmetros que devem ser ajustados aos resultados DFT apresentados na Seção 5.1. Abordagens como esta, que também podem fazer ajustes a dados experimentais, são chamadas de semi-empíricas.

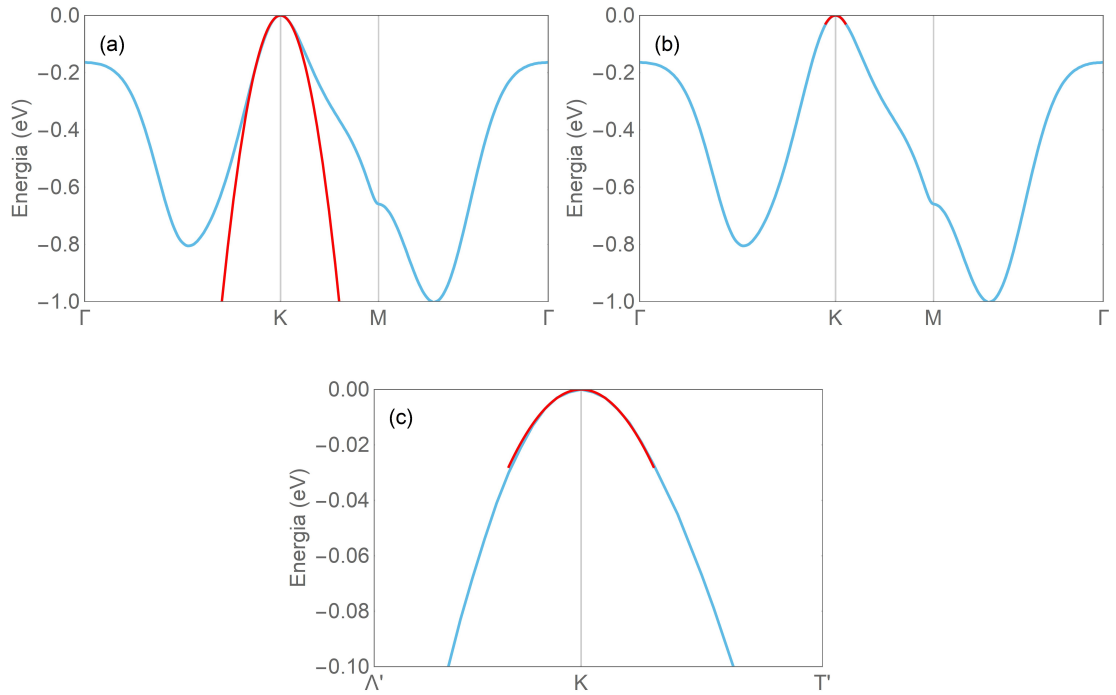
O TBM apresentado no Capítulo 4 envolve 35 parâmetros: (i) 7 energias *on-site* E_{d_0} ,

Tabela 5.6: Valores m_c^* e m_v^* da massa efetiva de condução e valência disponíveis na literatura e valores obtidos neste trabalho. Aqui m_e é a massa do elétron.

Fonte	Ano	m_c^*/m_e	m_v^*/m_e
Peelaers e van der Walle ¹¹⁰	2012	0,37	-0,44
Ridolfi et al. ⁸⁶	2015	0,42	-0,47
Biel et al. ¹¹³	2015	0,61	-0,67
Phuc et al. ¹¹⁴	2018	0,45	-0,63
Este trabalho	2022	0,47	-0,55

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.7: (a) Banda de valência (azul) aproximação quadrática (vermelho), (b) destaque em vermelho da borda da banda, (c) ampliação de (b) perto do ponto K .

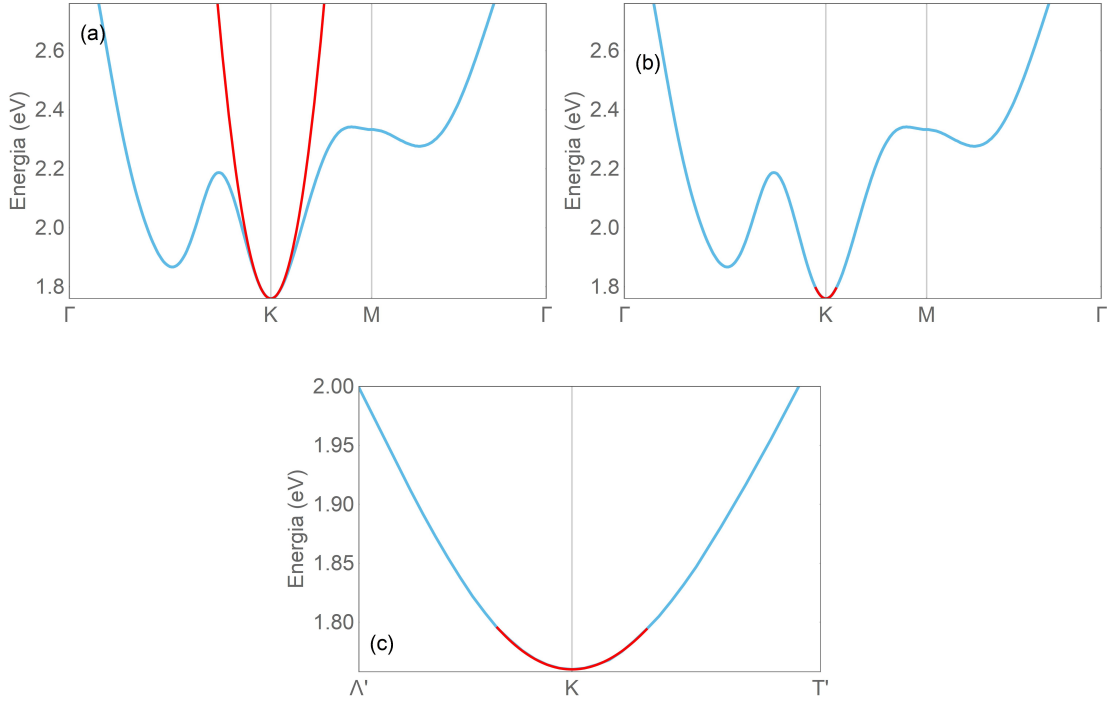


Fonte: Elaborado pelo autor.

E_{d1} , E_{d2} , E_s , E_{sp} , E_{p0} , e E_{p1} , (ii) 14 integrais de *hopping* $V_{dd\sigma}$, $V_{dd\pi}$, $V_{dd\delta}$, $V_{ss\sigma}$, $V_{sp\sigma}$, $V_{pp\sigma}$, $V_{pp\pi}$, $\bar{V}_{ss\sigma}$, $\bar{V}_{sp\sigma}$, $\bar{V}_{pp\sigma}$, $\bar{V}_{pp\pi}$, $V_{sd\sigma}$, $V_{pd\sigma}$, $V_{pd\pi}$, e (iii) 14 integrais de sobreposição $S_{dd\sigma}$, $S_{dd\pi}$, $S_{dd\delta}$, $S_{ss\sigma}$, $S_{sp\sigma}$, $S_{pp\sigma}$, $S_{pp\pi}$, $\bar{S}_{ss\sigma}$, $\bar{S}_{sp\sigma}$, $\bar{S}_{pp\sigma}$, $\bar{S}_{pp\pi}$, $S_{sd\sigma}$, $S_{pd\sigma}$, $S_{pd\pi}$.

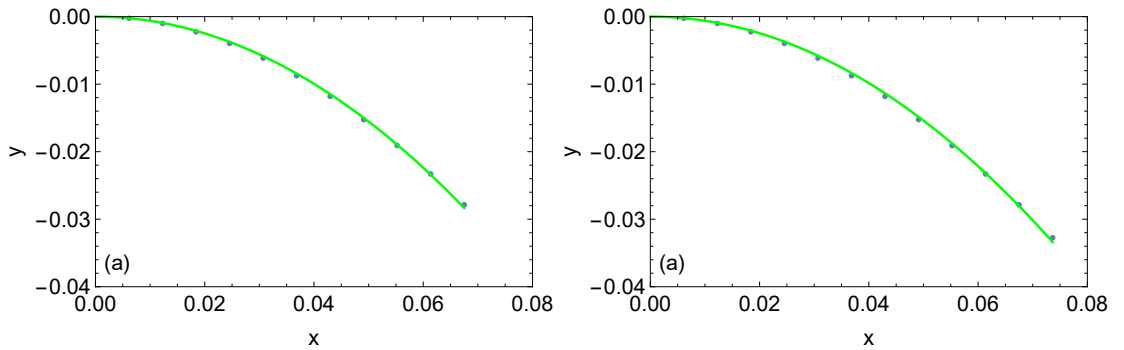
Antes de realizar os cálculos numéricos, o conjunto de parâmetros é reduzido ao desconsiderar o acoplamento *on-site* E_{sp} . Aparentemente, esse efeito não tem sido considerado por outros pesquisadores e sua inclusão constitui uma das perspectivas deste trabalho.

Figura 5.8: Como na Figura 5.7, mas para a banda de condução.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.9: Ajuste quadrático da banda de valência, com o centro no ponto K , ao longo do segmento (a) $K-\Gamma$ e (b) $K-M$. As abscisas e ordenadas são $x = |\vec{k} - K|$ e $y = E_{\vec{k}} - E_K$, respectivamente.

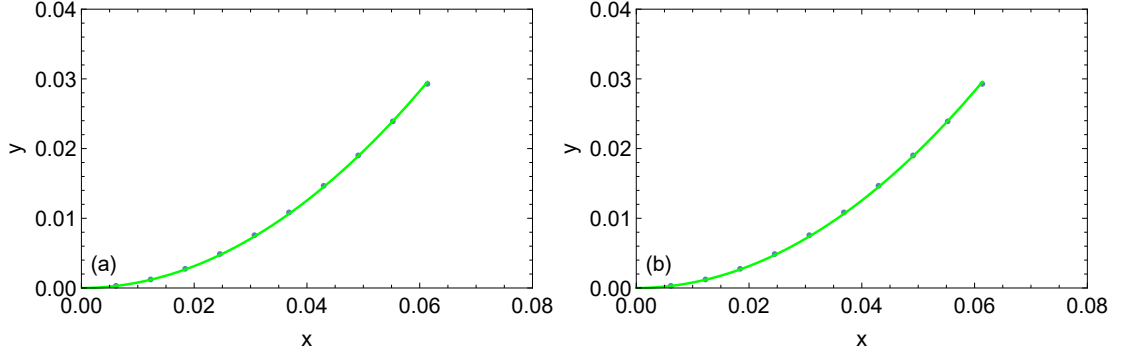


Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, pela pequena diferença de distâncias entre átomos a distância $a \approx 3,16 \text{ \AA}$ entre átomos de enxofre coplanares e $2h \approx 3.12 \text{ \AA}$, entre átomos de enxofre de planos diferentes, são adotadas as igualdades $\bar{S}_{sp\sigma} = S_{ss\sigma}$, $\bar{S}_{ss\sigma} = S_{sp\sigma}$, $\bar{S}_{pp\sigma} = S_{pp\sigma}$, e $\bar{S}_{pp\pi} = S_{pp\pi}$. Desta maneira, restam 30 parâmetros.

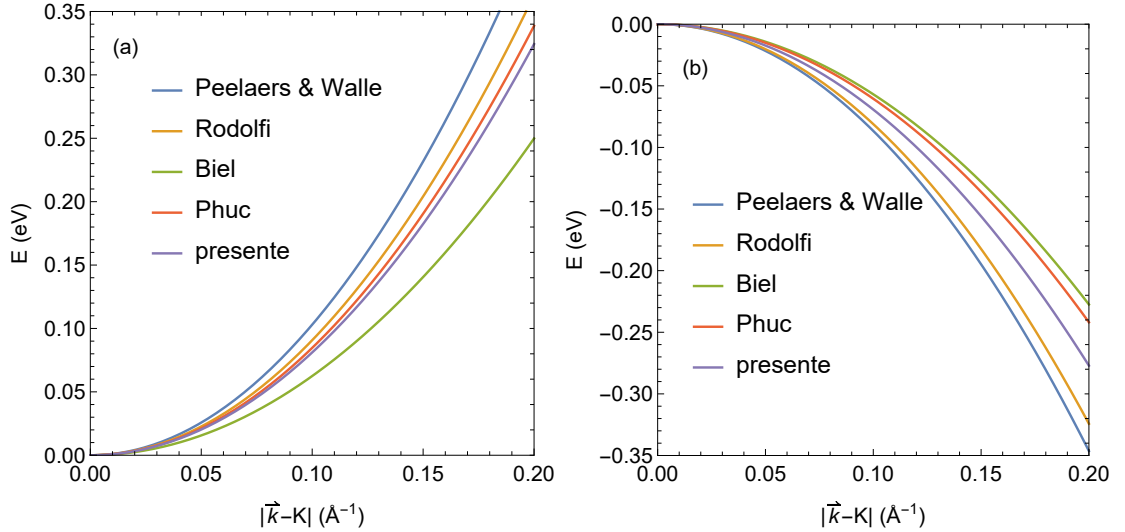
A consideração de sobreposições finitas entre os orbitais de átomos em posições diferentes é uma das novidades mais importantes em relação à literatura. Para comparação,

Figura 5.10: Como na Figura 5.9, mas para a banda de condução.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.11: Aproximações parabólicas das bandas de (a) condução e (b) valência, ao redor do ponto K para os valores de massa efetiva disponíveis na literatura e neste trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

os cálculos numéricos também são feitos aqui com adoção da anulação dessas sobreposições: $S_{dd\sigma} = S_{dd\pi} = S_{dd\delta} = S_{ss\sigma} = S_{sp\sigma} = S_{pp\sigma} = S_{pp\pi} = S_{sd\sigma} = S_{pd\sigma} = S_{pd\pi} = 0$. Para esse caso, as matrizes de sobreposição nos problemas de autovalores generalizados são iguais à matriz identidade. Em outras palavras, isto reduz o problema de autovalores à sua forma tradicional. Resumidamente, o trabalho computacional será realizado para as configurações TBM-30 e TBM-20, que diferem pelo número de parâmetros por conta da consideração, ou não, de sobreposições finitas entre orbitais atômicos.

Os parâmetros devem ser ajustados para minimizar a diferença entre o TBM e os resultados da DFT. Neste trabalho são consideradas duas funções-objetivo: $F_{\Gamma KM}$ e $F_{\Gamma \Lambda K T M \Sigma}$. Os índices correspondem aos vetores de onda \vec{k} em que as diferenças são computadas. Em

Tabela 5.7: Valores das integrais de sobreposição calculadas para os orbitais de Slater dos átomos de Mo e S.

$S_{dd\sigma}$	0,069864	$S_{sd\sigma}$	-0,177044
$S_{dd\pi}$	-0,064102	$S_{pd\sigma}$	0,159145
$S_{dd\delta}$	0,015039	$S_{pd\pi}$	-0,144629
$\bar{S}_{ss\sigma}$	0,034353	$S_{ss\sigma}$	0,031990
$\bar{S}_{pp\sigma}$	-0,152430	$S_{pp\sigma}$	-0,146518
$\bar{S}_{pp\pi}$	0,042221	$S_{pp\pi}$	0,039795
$\bar{S}_{sp\sigma}$	0,091443	$S_{sp\sigma}$	0,086591

Fonte: Elaborado pelo autor.

cada caso, a minimização é feita de forma iterativa a partir de uma escolha inicial dos valores dos parâmetros. Cada ponto de minimização de $F_{\Gamma KM}$ pode ser usado como ponto inicial para a minimização de $F_{\Gamma \Lambda KTM\Sigma}$.

De um lado,

$$F_{\Gamma KM}(E_{d_0}, E_{d_1}, \dots, S_{pd\pi}) = \sqrt{\frac{1}{39} \sum_W |\vec{E}^W - \vec{E}_{\text{DFT}}^W|^2}, \quad (5.11)$$

dá a diferença quadrática média conjunta (rms) entre os resultados do TBM e da DFT, nos pontos Γ , K e M . São 13 valores de energia para cada um dos três valores de \vec{k} , portanto, 39 diferenças. O símbolo W denota os subespaços da segunda coluna das Tabelas 5.1 e 5.3, bem como da quinta coluna da Tabela 5.2. O vetor \vec{E}^W consiste das raízes do polinômio característico

$$p_W(E) = \det(\mathbb{H}_k^W - E \mathbb{S}_k^W), \quad (5.12)$$

para o problema de autovalores generalizados do par de matrizes $(\mathbb{H}_k^W, \mathbb{S}_k^W)$. Já \vec{E}_{DFT}^W é a lista de energias correspondentes na primeira coluna das mesmas tabelas, para o subespaço W .

Do outro lado,

$$F_{\Gamma \Lambda KTM\Sigma} = \sqrt{\frac{F_{\Gamma KM}^2 + F_{\Lambda T\Sigma}^2}{2}} \quad (5.13)$$

que fornece a diferença quadrática média conjunta nos pontos Γ , Λ , K , T , M e Σ . Aqui

$$F_{\Lambda T \Sigma} = \sqrt{\frac{1}{39} \sum_W \sum_{\vec{k}=\Lambda, T, \Sigma} \left| \vec{E}^W - \vec{E}_{\text{DFT}}^W \right|^2} \quad (5.14)$$

é a diferença quadrática média conjunta nos pontos Λ , T , e Σ . Aqui W denota os subespaços (\vec{k}, \mathcal{E}) e (\vec{k}, \mathcal{O}) para as funções de Bloch pares e ímpares em relação ao plano $z = 0$, com \vec{k} tomando os valores Λ , T e Σ . Os valores de energia produzidos pelo código PWscf para os pontos médios Λ , T e Σ estão listados na Tabela 5.8. Também são dados os valores de energia no centro geométrico da região triangular, $\Omega = (\Gamma + K + M)/3$.

Tabela 5.8: Os valores de energia nos pontos médios dos segmentos Λ , T e Σ e no centro geométrico da região triangular, $\Omega = (\Gamma + K + M)/3$, com classificação das funções de Bloch segundo a simetria em relação ao plano $z = 0$.

E_{Λ} (eV)	E_T (eV)	E_{Σ} (eV)	E_{Ω} (eV)	Posição	Subespaço	Base
-13,0691	-12,0973	-13,3084	-12,7181	$\mathcal{E}1$	(\vec{k}, \mathcal{E})	$\phi_{d_{z^2}, \vec{k}}^{\mathcal{E}}$
-4,99762	-5,43801	-5,07175	-5,22626	$\mathcal{E}2$		$\phi_{d_{x^2-y^2}, \vec{k}}^{\mathcal{E}}, \phi_{d_{xy}, \vec{k}}^{\mathcal{E}}$
-3,83935	-3,99791	-3,82703	-3,85063	$\mathcal{E}3$		$\phi_{s, \vec{k}}^{\mathcal{E}}, \phi_{p_z, \vec{k}}^{\mathcal{E}}$
-1,94855	-2,35554	-1,75122	-1,85594	$\mathcal{E}4$		$\phi_{p_x, \vec{k}}^{\mathcal{E}}, \phi_{p_y, \vec{k}}^{\mathcal{E}}$
-0,794558	-0,309316	-0,754974	-0,796927	$\mathcal{E}5$		
1,86791	2,21376	2,08024	2,03403	$\mathcal{E}6$		
2,51145	3,09458	2,42621	2,55497	$\mathcal{E}7$		
-12,3724	-11,9763	-12,4721	-12,2331	$\mathcal{O}1$	(\vec{k}, \mathcal{O})	$\phi_{d_{xz}, \vec{k}}^{\mathcal{O}}, \phi_{d_{yz}, \vec{k}}^{\mathcal{O}}$
-3,68137	-5,12969	-3,57411	-4,26604	$\mathcal{O}2$		$\phi_{s, \vec{k}}^{\mathcal{O}}, \phi_{p_z, \vec{k}}^{\mathcal{O}}$
-3,1772	-3,13594	-2,46899	-3,14667	$\mathcal{O}3$		$\phi_{p_x, \vec{k}}^{\mathcal{O}}, \phi_{p_y, \vec{k}}^{\mathcal{O}}$
-0,958111	-1,83992	-1,23229	-1,33927	$\mathcal{O}4$		
2,81462	3,59132	3,07959	3,27212	$\mathcal{O}5$		
4,32996	4,58174	3,88827	4,43211	$\mathcal{O}6$		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o objetivo de reproduzir algumas características importantes da estrutura de bandas produzidas pela DFT, são impostas algumas restrições adicionais. Isso também reduz o número de variáveis independentes na otimização numérica. Em boa parte, as escolhas feitas neste trabalho são inspiradas no trabalho de Ridolfi et al.⁸⁶

Para reproduzir a largura do gap fundamental reportado na Seção 5.1, é imposto que o TBM gere as bordas do gap que ocorrem no ponto K (ver Figura 5.5). Com o topo da banda de valência fixado em $E = 0$ no cálculo DFT, o fundo da banda de condução está em $E = E_g = 1,76$ eV. Considerando os subespaços correspondentes ao K na Tabela 5.1, as condições são dadas pela anulação dos polinômios característicos da Equação (5.12), ou seja,

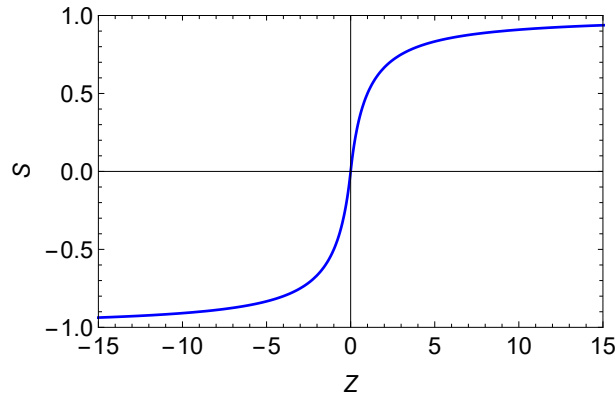
$$p_{(K,\mathcal{E},\tau^*)}(0) = 0 \quad (5.15)$$

e

$$p_{(K,\mathcal{E},1)}(E_g) = 0. \quad (5.16)$$

Essas equações permitem expressar E_{d_0} e E_{d_2} em função dos parâmetros restantes, reduzindo o número de variáveis livres para 28 e 18 nas minimizações das configurações computacionais TBM-30 e TBM-20, respectivamente.

Figura 5.12: Relação entre cada integral de sobreposição S e o parâmetro irrestrito Z correspondente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a configuração TBM-30 é importante notar que cada integral de sobreposição S entre orbitais de átomos diferentes é real e deve satisfazer a desigualdade $-1 < S < 1$. Essas restrições devem ser incluídas no processo de minimização. Para simplificar, cada integral de sobreposição S é expressa em função de um novo parâmetro Z de acordo com $S = Z / (1 + |Z|)$. Os novos parâmetros $Z_{dd\sigma}, \dots, Z_{pd\pi}$ podem tomar quaisquer valores reais, tornando a otimização irrestrita. Como mostra a Figura 5.12, S cresce com Z , sendo S derivável para todo Z tomando todos os valores do intervalo aberto $(-1,1)$. Além disso, é possível recuperar o valor do novo parâmetro mediante $Z = S / (1 - |S|)$.

Há outras formas de relacionar Z e S , guardando as principais características, por

exemplo, $S = 2 \arctg(Z)/\pi$ e $S = \tgh(Z)$. A primeira é infinitamente suave, diferentemente da forma aqui adotada. Esta é derivável em $Z = 0$ até ordem 1 somente.

Mesmo eliminando 20 restrições do processo de otimização mediante a mudança de variáveis $S \rightarrow Z$, ainda é preciso considerar restrições sobre $Z_{dd\sigma}$, ..., $Z_{pd\pi}$. É preciso lembrar que a matriz de sobreposição \mathbb{S} de cada problema de autovalores generalizado deve ser definida positiva. Em outras palavras, deve ter apenas autovalores estritamente positivos.

Neste trabalho essas restrições são aplicadas ao selecionar os valores iniciais de $Z_{dd\sigma}$, ..., $Z_{pd\pi}$ no processo iterativo de minimização. Acontece que durante as iterações as restrições podem ser violadas, levando à parada das iterações. Uma maneira de evitar a violação é adicionar uma função de barreira apropriada à função objetivo. Por exemplo, denotando por λ_{\min} o menor autovalor dentre todas as matrizes de sobreposição envolvidas, a função de barreira poderia ser da forma

$$\beta(Z_{dd\sigma}, \dots, Z_{pd\pi}) = \begin{cases} 0 & \text{para } \lambda_{\min} \geq \epsilon \\ A(\epsilon - \lambda_{\min})^m & \text{para } \lambda_{\min} < \epsilon, \end{cases} \quad (5.17)$$

com valores positivos apropriados de ϵ , A e m . A implementação da barreira é uma das perspectivas do presente trabalho.

O processo iterativo de minimização deve ser inicializado como valores factíveis e razoáveis das variáveis. A respeito das integrais de *hopping*, a transferibilidade de parâmetros entre os diferentes compostos não é garantida. No entanto, pode-se esperar que a ordem de magnitude e até mesmo o sinal seja preservado. Os parâmetros Mo-Mo e S-S são retirados das equações de Harrison^{66,115} como $V_{dd\sigma} \approx -0,834$ eV, $V_{dd\pi} \approx 0,375$ eV, $V_{dd\delta} \approx 0,011$ eV, $V_{ss\sigma} \approx -0,500$ eV, $V_{sp\sigma} \approx -0,498$ eV, $V_{pp\sigma} \approx 1,206$ eV, $V_{pp\pi} \approx -0,217$ eV. Os valores desses e dos outros parâmetros são ajustados mediante minimização da diferença com os valores DFT, a partir de pontos iniciais gerados aleatoriamente.

5.4 Resultados do método *tight binding* e discussão

5.4.1 Bandas de energia

Os parâmetros do TBM foram ajustados, para as configurações computacionais TBM-20 e TBM-30, aos resultados obtidos por DFT nos pontos Γ , Λ , K , T , M e Σ , associados às linhas verticais na Figura 5.5. As Tabelas 5.9, 5.10 e 5.11 exibem os parâmetros que foram encontrados para as configurações TBM-20 (desconsiderando sobreposições) e TBM-30 (com sobreposições finitas). A diferença quadrática média conjunta dos pontos Γ , Λ , K , T , M e Σ para os resultados obtidos por DFT e pelo TBM nas configurações TBM-20 e TBM-30 é aproximadamente igual a 0,331 eV e 0,145 eV, respectivamente. Se observa que os valores das integrais de sobreposição na Tabela 5.11 não estão bem correlacionados com as previsões da Tabela 5.7. Estudos adicionais sobre esse desacordo são necessários.

Tabela 5.9: Valores ajustados dos parâmetros do TBM: energias *on-site*.

Parâmetro	Valor TBM-20	Valor TBM-30
$E_{d,0}$	−0,005 eV	−0,393 eV
$E_{d,1}$	0,165 eV	−1,740 eV
$E_{d,2}$	0,100 eV	−0,538 eV
E_s	−10,455 eV	−11,515 eV
$E_{p,0}$	−1,966 eV	−2,031 eV
$E_{p,1}$	−2,125 eV	−2,287 eV

Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figuras 5.13 e 5.14 mostram as treze bandas da estrutura eletrônica da monocamada de MoS₂ ao longo do caminho $\Gamma-K-M-\Gamma$. Os pontos correspondem aos resultados da DFT que foram gerados mediante o código PWscf já mostrados na Figura 5.5. As curvas contínuas correspondem aos resultados do método tight-binding. A Figura 5.13 é para a configuração computacional TBM-20, enquanto a Figura 5.14 é para a TBM-30.

Os resultados para a configuração TBM-20 estão mostrados na Figura 5.13. Eles estão em concordância parcial com as bandas de energia obtidas por DFT [ver Figura 5.13(a)]. Entretanto, ao desconsiderar as integrais de sobreposição, a forma das bandas DFT na

Tabela 5.10: Valores ajustados dos parâmetros do TBM: energias de *hopping*.

Parâmetro	Valor TBM-20	Valor TBM-30
$V_{dd\sigma}$	-0,739 eV	-0,834 eV
$V_{dd\pi}$	0,716 eV	0,375 eV
$V_{dd\delta}$	-0,065 eV	0,011 eV
$V_{ss\sigma}$	-0,463 eV	-0,500 eV
$V_{pp\sigma}$	0,768 eV	1,206 eV
$V_{pp\pi}$	-0,228 eV	-0,217 eV
$V_{sp\sigma}$	-0,423 eV	-0,498 eV
$V_{sd\sigma}$	2,405 eV	-2,015 eV
$V_{pd\sigma}$	2,105 eV	2,062 eV
$V_{pd\pi}$	-1,014 eV	-1,097 eV
$\bar{V}_{ss\sigma}$	-0,733 eV	-0,892 eV
$\bar{V}_{pp\sigma}$	1,488 eV	1,945 eV
$\bar{V}_{pp\pi}$	-0,419 eV	-0,605 eV
$\bar{V}_{sp\sigma}$	1,451 eV	-0,585 eV

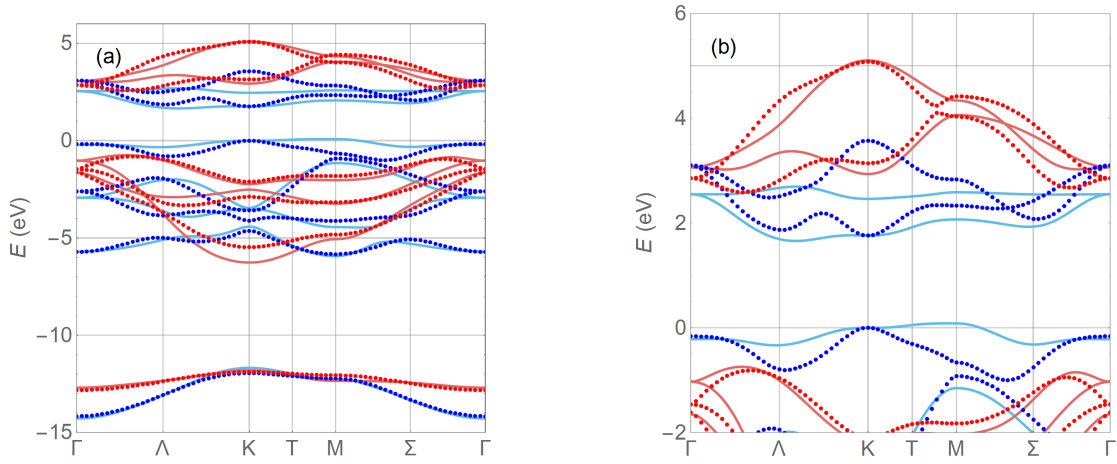
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5.11: Valores ajustados dos parâmetros do TBM: integrais de sobreposição.

Parâmetro	Valor TBM-20	Valor TBM-30
$S_{dd\sigma}$	0	0,110
$S_{dd\pi}$	0	0,011
$S_{dd\delta}$	0	0,031
$S_{sd\sigma}$	0	0,023
$S_{pd\sigma}$	0	-0,166
$S_{pd\pi}$	0	0,104
$S_{ss\sigma}$	0	0,013
$S_{pp\sigma}$	0	-0,064
$S_{pp\pi}$	0	-0,019
$S_{sp\sigma}$	0	0,008

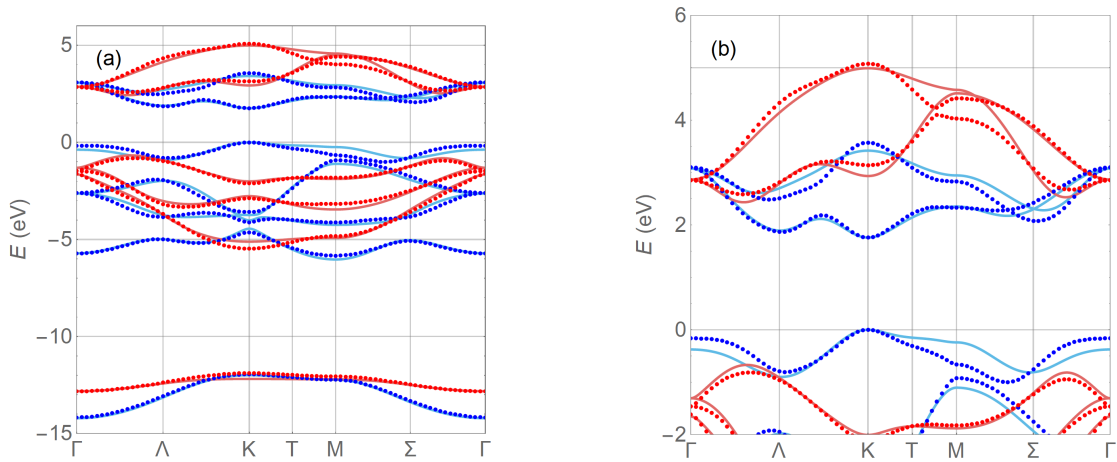
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.13: Bandas de energia da monocamada MoS₂ obtidas mediante a configuração TBM-20 (com 20 parâmetros ajustáveis, desconsiderando a sobreposição). Os pontos representam os resultados da DFT na Figura 5.5, enquanto as linhas são para os cálculos TBM. Os elementos azuis (vermelhos) são para funções de Bloch que são simétricas (antissimétricas) em relação ao plano $z = 0$. Em (a) são mostradas as bandas sob investigação; em (b) está ampliada a região do gap fundamental.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.14: Como na Figura 5.13, mas para a configuração TBM-30 (com 30 parâmetros ajustáveis e considerando a sobreposição).

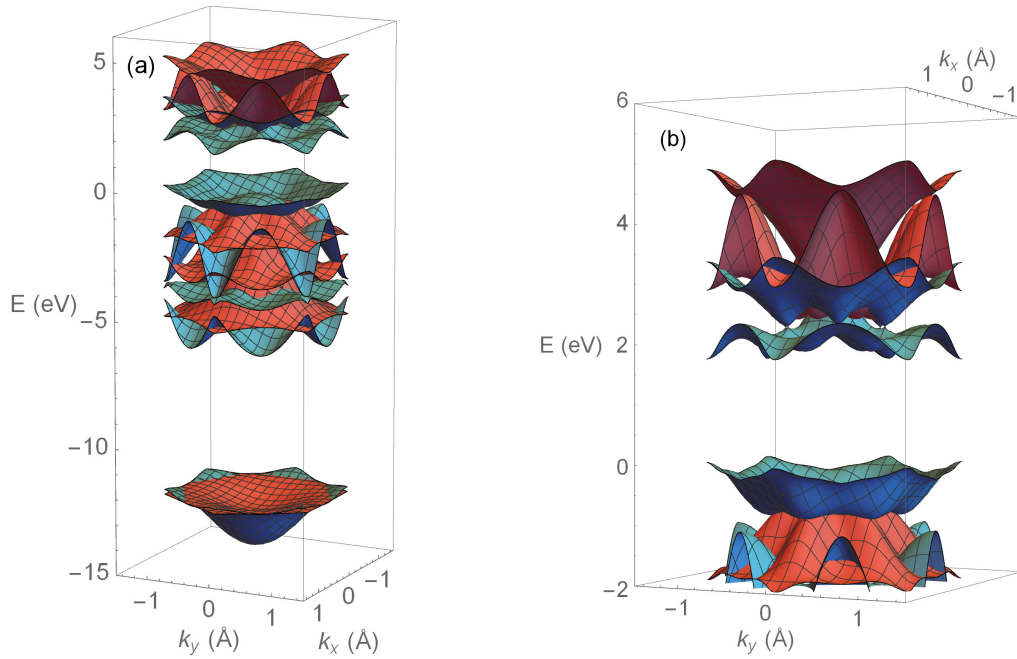


Fonte: Elaborado pelo autor.

região do gap fundamental não é bem reproduzida [ver Figura 5.13(b)]. Neste caso, não está reproduzido o gap direto do material.

Uma concordância melhor pode ser observada na Figura 5.14. A largura do gap fundamental obtida pela DFT, $E_g = 1,76$ eV, é reproduzida. Usando 30 parâmetros com a inclusão de integrais de sobreposição finita entre os vizinhos mais próximos, as duas bandas mais baixas, dominadas pelos orbitais $3s$ do S, estão muito bem ajustadas. As próximas seis bandas, associadas aos orbitais $3p$ do S, estão razoavelmente reproduzidas. As diferenças mais destacadas estão perto do ponto K , na primeira banda vermelha (com funções de Bloch ímpares) e perto do ponto M , na quarta banda azul (com funções de Bloch pares).

Figura 5.15: Representação 3D das bandas de energia mostradas parcialmente na Figura 5.14.



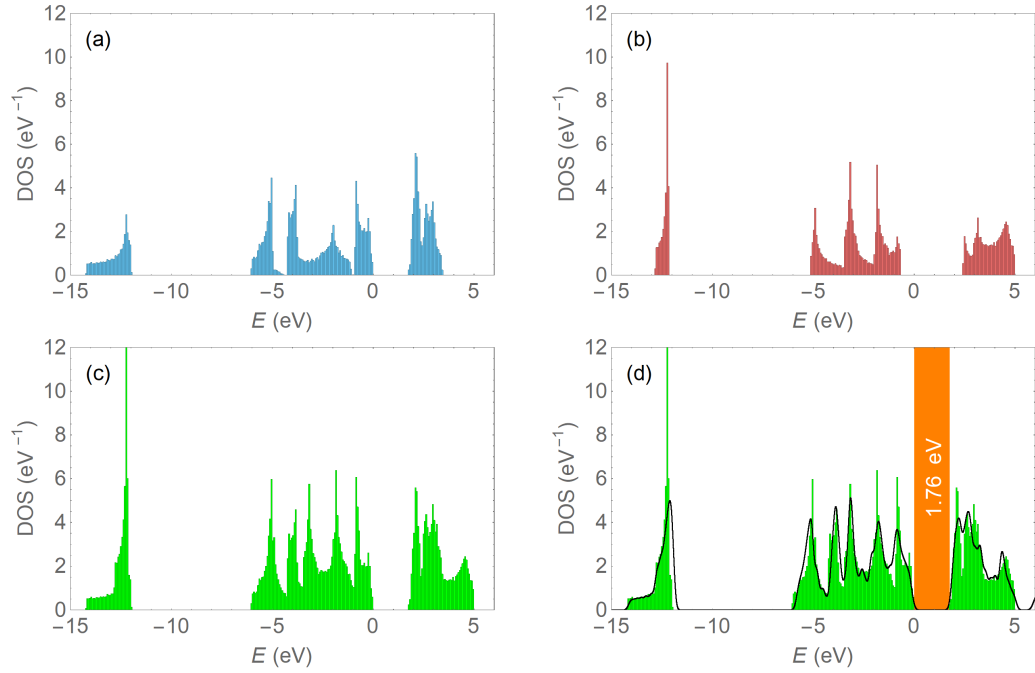
Fonte: Elaborado pelo autor.

As cinco bandas principais, dominadas pelos orbitais $4d$ do Mo exibem uma boa concordância. As diferenças estão perto no ponto M nas bandas mais altas. Convém lembrar que os orbitais $5s$ e $5p$ do átomo de Mo, não estão incluídos na presente implementação do TBM. Esses orbitais podem interagir com os orbitais $4d$ do Mo, afetando a forma das bandas de condução. A inclusão desses orbitais é uma perspectiva do presente trabalho.

A Figura 5.15 mostra de forma mais completa as bandas de energia calculadas, evidenciando a existência do gap fundamental. Em cada uma das superfícies, a energia é

uma função do vetor de onda bidimensional \vec{k} . O gap fundamental obtido pelo TBM também pode ser observado nos gráficos da densidade de estados mostrados Figura 5.16. Os painéis (a) e (b) mostram as contribuições dos estados simétricos e antissimétricos em relação ao plano $z = 0$, respectivamente. O painel (c) mostra a soma das densidades em (a) e (b), enquanto (d) permite observar boa concordância com os resultados da DFT. Uma perspectiva para melhorar o ajuste dos parâmetros do TBM é considerar pontos da zona de Brillouin fora do caminho $\Gamma - K - M - \Gamma$, por exemplo, o ponto médio da região triangular, que é dado por $\vec{k} = \Omega = (\Gamma + K + M)/3$.

Figura 5.16: Densidade de estados eletrônicos da monocamada de MoS₂, obtida a partir do TBM e comparação com resultados da DFT. (a) e (b) Densidade de estados simétricos e antissimétricos em relação ao plano $z = 0$. (c) Densidade de estados obtida mediante o TBM. (d) Sobreposição do painel (c) com a Figura 5.6.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.2 Valores da massa efetiva

O acordo dos resultados do TBM aqui apresentados com os resultados DFT também é superior àquele reportado em vários trabalhos destacados da literatura.^{81, 86} Convém salientar que os processos de otimização numérica ainda podem ser aprimorados e que ainda há cinco parâmetros que poderiam ser ajustados para melhorar o acordo entre os métodos. Essas também são perspectivas do presente trabalho.

Na Figura 5.5, as curvaturas das bandas de valência e condução próximas ao gap fundamental parecem estar em bom acordo. Quantitativamente, o acordo ainda não é tão satisfatório, como mostra a Tabela 5.12. Os desvios se devem às aproximações envolvidas no cálculo DFT, ao ajuste parabólico dessas energias e ao fato das bandas obtidas pelo TBM não reproduzirem suficientemente bem as bandas DFT, na vizinhança do ponto K .

Tabela 5.12: Valores de massa efetiva de condução e valência, no ponto K , obtidos pelos métodos DFT e TB. Aqui m_e é a massa do elétron.

Massa efetiva	DFT	TB
m_c^*/m_e	0,47	0,563
m_v^*/m_e	-0,55	-0,766

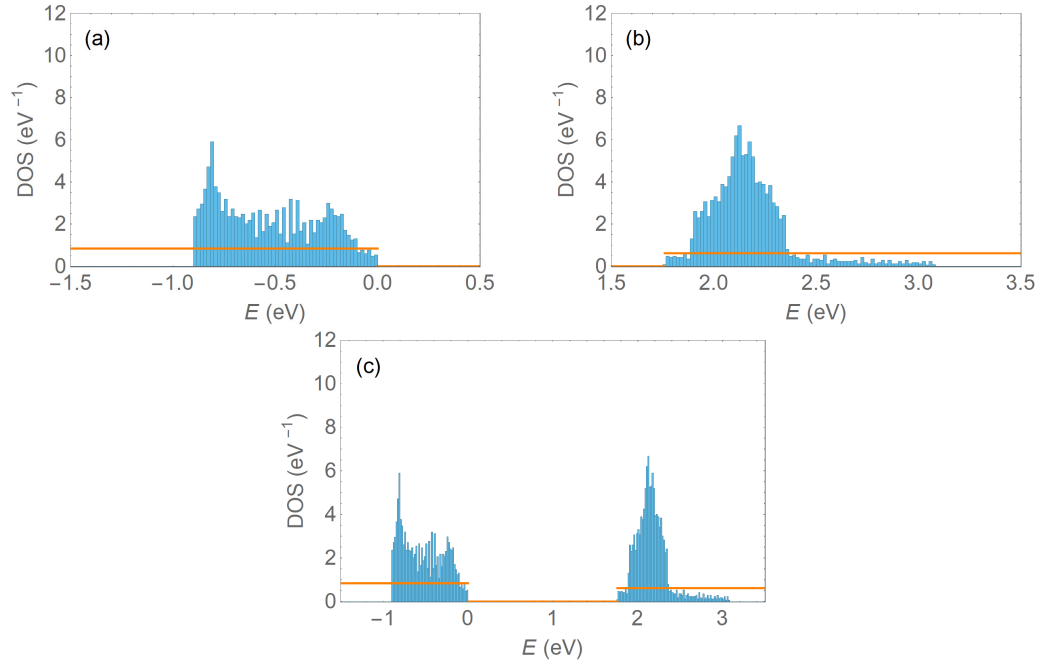
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao comparar as massas efetivas é necessário levar em conta que os valores extraídos dos resultados DFT podem ser aprimorados. A quantidade de vetores de onda usados na execução do código PWscf e o número de casas decimais exportadas por esse código podem ser aumentados. Igualmente, as técnicas de ajuste de curvas para extração das curvaturas podem ser melhoradas. Para o TBM, as massas efetivas neste trabalho são calculadas mediante a Equação (4.143). Entretanto, os valores dependem do quanto o método consegue reproduzir detalhes dos resultados DFT. Uma possibilidade é aumentar o número de vetores \vec{k} em que são computadas as diferenças entre os métodos. Isso foi feito por Ridolfi et al.⁸⁶ Por exemplo, os segmentos $\Gamma - K$, $K - M$ e $M - \Gamma$ poderiam ser divididos em três ou quatro partes.

Convém lembrar que no Capítulo 4 foi obtida uma fórmula exata para o tensor de massa efetiva. Portanto, as diferenças entre os valores das massas efetivas obtidas pelo TBM e pela DFT poderiam ser incluídas na função objetivo. Aumentar a quantidade e qualidade da informação a ajustar é mais uma das perspectivas do presente trabalho.

Uma maneira de verificar a consistência dos resultados apresentados é analisar a forma da densidade de estados perto das bordas das bandas de valência e de condução. Na Figura 5.17 são mostradas as densidades associadas à quinta e à sexta banda de estados simétricos em relação ao plano $z = 0$. Elas determinam as bordas do gap fundamental. Se pode observar que há descontinuidades em forma de degraus nessas bordas, como previsto pelas Equações (2.100) e (2.102). De acordo com a Equação (2.101) e os valores de massa

Figura 5.17: Densidade de estados eletrônicos da monocamada de MoS₂, obtida a partir do TBM: (a) perto do topo da banda de valência, (b) perto do fundo da banda de condução, (c) perto das bordas do band gap.



Fonte: Elaborado pelo autor.

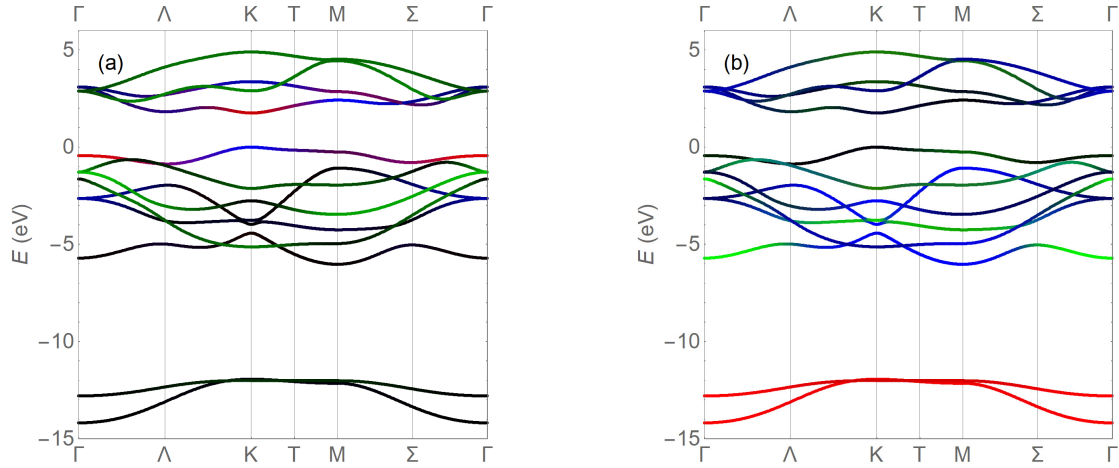
efetiva obtidos pelo TBM (ver Tabela 5.6), as alturas dos degraus nas bandas de valência e condução são 0,841 eV⁻¹ e 0,618 eV⁻¹, respectivamente.

5.4.3 Composição orbital das funções de Bloch

Os pesos dos orbitais atômicos na formação das funções de Bloch podem ser calculados mediante a Eq. (2.72). Nesta seção são mostrados apenas os resultados produzidos mediante a configuração TBM-30, com 30 parâmetros ajustados que consideram a sobreposição finita entre orbitais de átomos vizinhos.

A Figura 5.18(a) mostra, em mapa de cores RGB (vermelho, verde e azul), os pesos dos orbitais atômicos do Mo. A intensidade do vermelho é dada por $w_{n,\vec{k},(\vec{0},d_{z^2})}$, em que n é o índice da banda e varia de 1 a 13. A intensidade de verde (azul) é o peso combinado dos orbitais d_{xz} e d_{yz} ($d_{x^2-y^2}$ e d_{xy}), ou seja, $w_{n,\vec{k},(\vec{0},d_{xz})} + w_{n,\vec{k},(\vec{0},d_{yz})}$ ($w_{n,\vec{k},(\vec{0},d_{x^2-y^2})} + w_{n,\vec{k},(\vec{0},d_{xy})}$). Nas bordas do gap fundamental, perto do ponto K , é percebido que o orbital d_{z^2} (cor vermelha) predomina. Na banda de valência, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} (cor azul) é que predominam. Os outros orbitais do Mo, d_{xz} e d_{yz} (cor verde), assim como os orbitais do S (cor preta), contribuem mais em bandas de valência e de condução afastadas do gap.

Figura 5.18: Pesos dos orbitais atômicos de (a) Mo e (b) S obtidos mediante o TBM-30. Em (a) a intensidade da cor vermelha é dada pelo peso do orbital d_{z^2} , enquanto a intensidade de verde (azul) é o peso combinado dos orbitais d_{xz} e d_{yz} ($d_{x^2-y^2}$ e d_{xy}). Em (b) a intensidade da cor vermelha é dada pelo peso do orbital s , enquanto a intensidade do verde (azul) é proporcional ao peso (combinado) do(s) orbital(is) p_z (p_x e p_y).

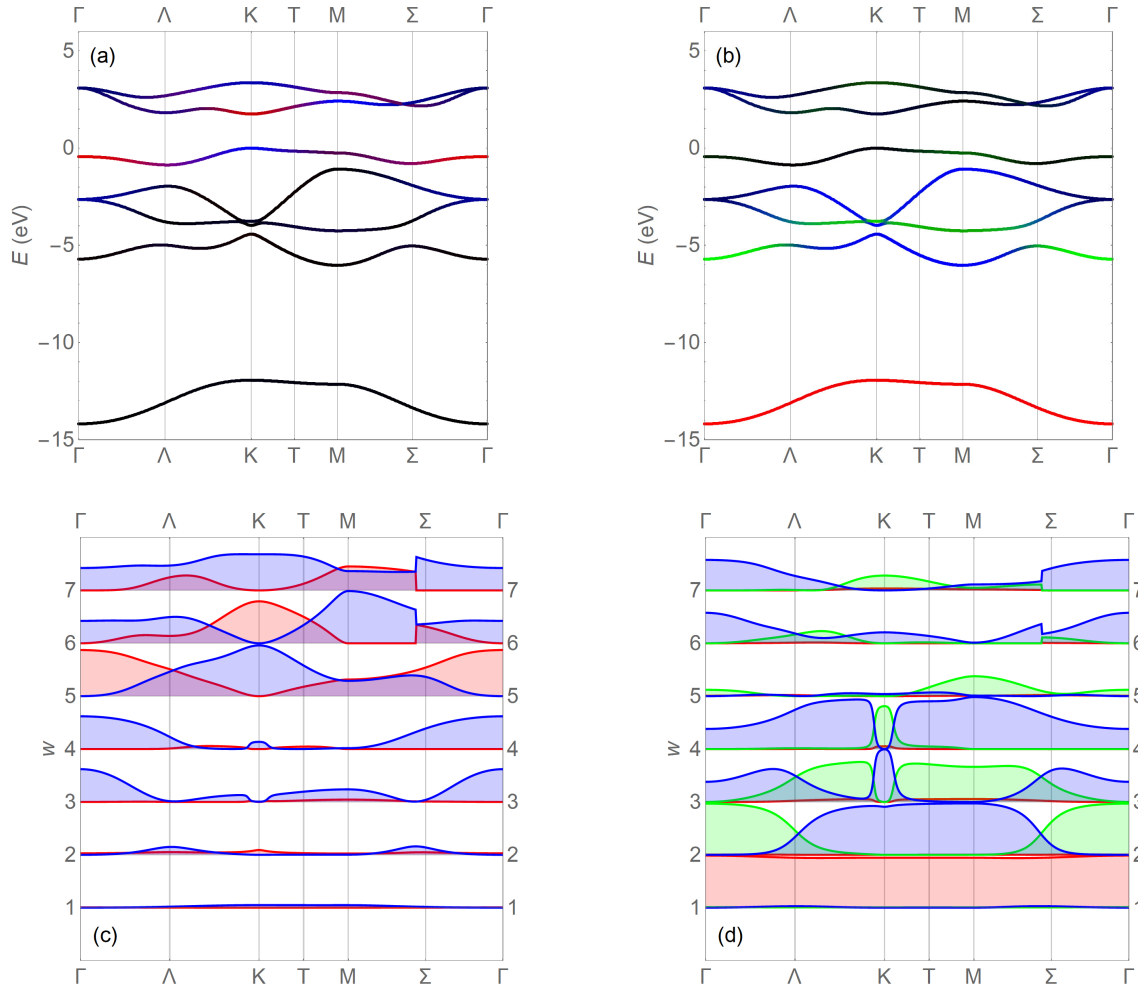


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 5.18(b) mostra os pesos dos orbitais atômicos do S. A intensidade do vermelho é dada por $w_{n,\vec{k},(\vec{0},s)}$, enquanto intensidade do verde (azul) é o peso combinado do(s) orbital(is) p_z (p_x e p_y), ou seja, $w_{n,\vec{k},(\vec{\rho}_+,p_z)} + w_{n,\vec{k},(\vec{\rho}_-,p_z)}$ ($w_{n,\vec{k},(\vec{\rho}_+,p_x)} + w_{n,\vec{k},(\vec{\rho}_-,p_x)} + w_{n,\vec{k},(\vec{\rho}_+,p_y)} + w_{n,\vec{k},(\vec{\rho}_-,p_y)}$). Se observa que o orbital s do S (indicado em vermelho) não tem grande participação nas bandas próximas ao gap fundamental. Isto justifica o fato de outros grupos de pesquisa desconsiderarem tais estados ao aplicarem o TBM.^{81,86} Nas seis bandas que seguem acima delas, há predominância dos orbitais p do S, com alguma contribuição de orbitais d_{xz} e d_{yz} do Mo. Nas quatro bandas de condução mostradas, os orbitais p_x e p_y (cor azul) dominam perto do ponto Γ . Na banda de mais alta energia, o orbital p_z é mais importante perto de K e de M .

Não é muito fácil perceber algumas mudanças de tonalidade na Figura 5.18. Para auxiliar na análise, as Figuras 5.19 e 5.20 mostram separadamente a composição orbital das funções de Bloch simétricas e antissimétricas em relação ao plano $z = 0$, respectivamente. Para cada banda, a linha de referência para os pesos está no índice da banda. As bandas de valência e condução que determinam o gap fundamental são as de índices 5 e 6 na Figura 5.19, respectivamente. Nas Figuras 5.19(c) e (d) se observam discontinuidades nos pesos dos orbitais na sexta e sétima bandas. Como mostram as Figuras 5.19(a) e (b), isso está associado ao cruzamento dessas bandas.

Figura 5.19: Pesos dos orbitais atômicos de (a, c) Mo e (b, d) S nas funções de Bloch simétricas em relação ao plano $z = 0$. Em (a) a intensidade da cor vermelha é dada pelo peso do orbital d_{z^2} , enquanto a intensidade do azul é o peso combinado dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} . Em (b) a intensidade da cor vermelha é dada pelo peso do orbital s , enquanto a intensidade do verde (azul) é proporcional ao peso do(s) orbita(is) p_z (p_x e p_y). Em (c) e (d) os pesos estão deslocados para cima, segundo o índice da banda.

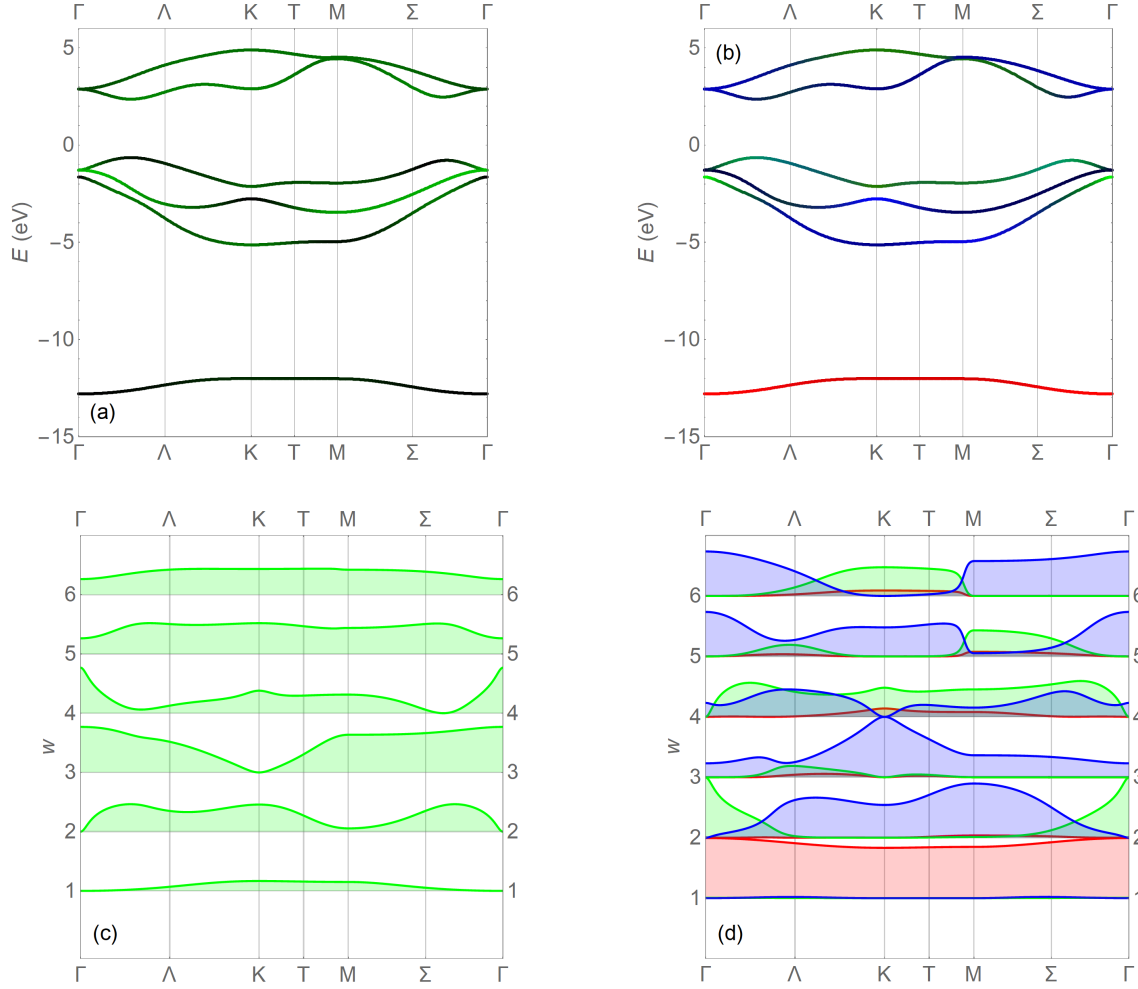


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados na Figura 5.18 estão em bom acordo com aqueles reportados por Capelluti et al.,⁸¹ Ridolfi et al.⁸⁶ e Shahriari et al.⁸⁹ Todos eles destacam a predominância do orbital d_{z^2} do Mo, seguido dos orbitais p_x e p_y do S no fundo da banda de condução, assim como o peso maior dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} do Mo, seguido de p_x e p_y do S, no topo da banda de valência.

Os pesos dos orbitais atômicos também podem ser usados para calcular o peso que cada tipo de simetria tem na composição da função de Bloch. A Figura 5.21 mostra as bandas e a classificação segundo a simetria de reflexão em relação ao plano $z = 0$. As cores azul (vermelho) representam estados simétricos (antissimétricos) em relação ao

Figura 5.20: Como na Figura 5.19, mas para as funções de Bloch antissimétricas em relação ao plano $z = 0$. Em (a) a intensidade da cor verde é o peso combinado dos orbitais d_{xz} e d_{yz} .

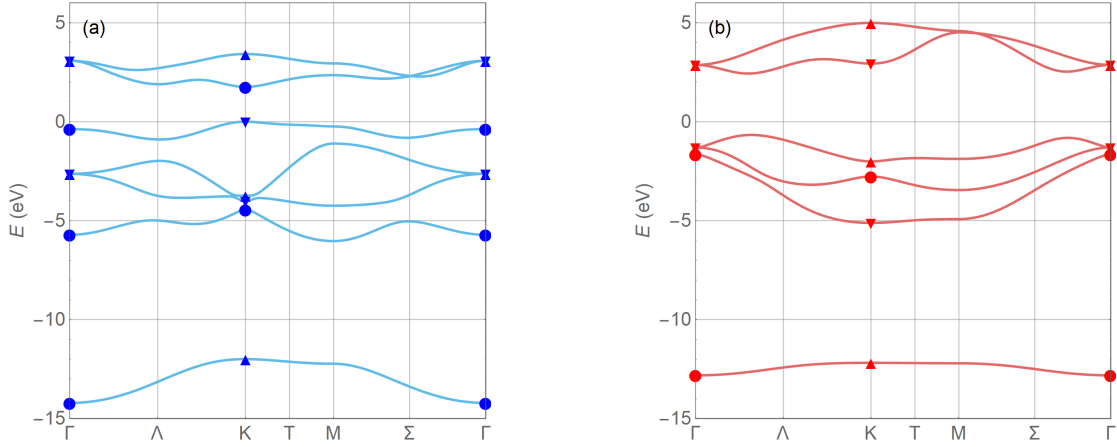


Fonte: Elaborado pelo autor.

plano $z = 0$. Nos pontos Γ e K , também são mostradas as classificações das funções de Bloch, segundo o autovalor do operador de rotação anti-horária de 120° em torno do eixo z : 1 , τ e τ^* . Essas classificações estão de acordo com as classificações nas Tabelas 5.1 e 5.2. No ponto K , os autovalores de valência e condução são 1 e τ^* , respectivamente. Assim, o estado do fundo da banda de condução apresenta simetria de rotação de ordem 3, o que concorda com a predominância do estado d_{z^2} . Para vetores de onda diferentes de Γ e de K , a função de Bloch pode ser decomposta segundo a Equação (3.24). Os cálculos e as análises correspondentes ficam como perspectivas do presente trabalho.

A Figura 5.22 mostra classificação das funções de Bloch segundo a simetria de reflexão em relação ao plano $x = 0$ (ver plano vertical na Figura 3.3), ao longo da linha $M - \Gamma$. As classificações estão de acordo com as Tabelas 5.2 e 5.3. Em outros pontos, cada função de

Figura 5.21: Simetrias das funções de Bloch obtidas na configuração TBM-30. Em (a) [(b)] as curvas correspondem aos resultados do TBM para funções de Bloch simétricas [antissimétricas] em relação ao plano $z = 0$ [ver Figura 5.14]. Os símbolos \bullet , \blacktriangle e \blacktriangledown correspondem aos autovaleiros 1, τ e τ^* do operador de rotação em 120° , em sentido anti-horário, em torno do eixo z , respectivamente.



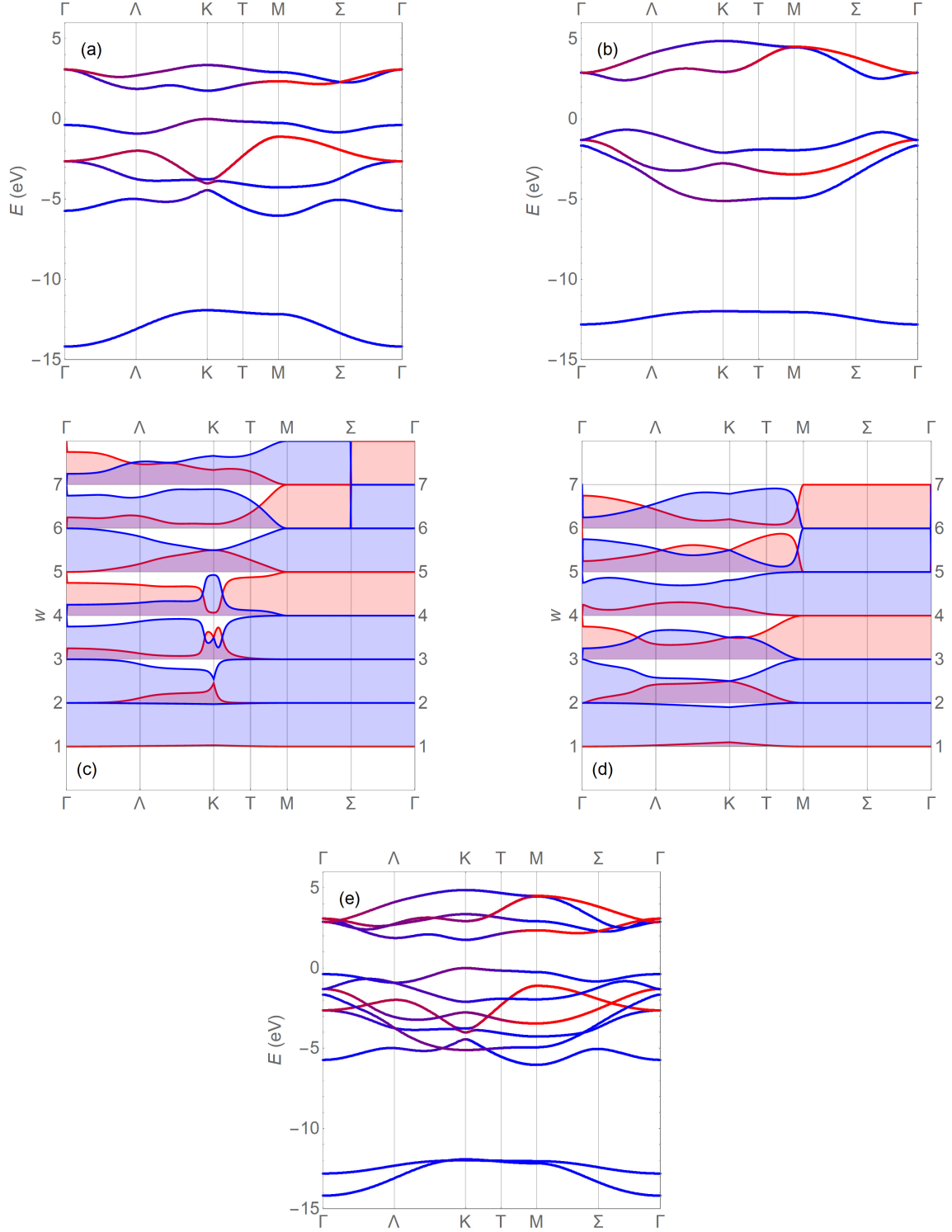
Fonte: Elaborado pelo autor.

Bloch é a soma de uma função par e outra função ímpar em relação a esse plano. Isso é evidenciado pela mistura de cores. No fundo da banda de condução, predomina a simetria em relação a $x = 0$, enquanto no topo da banda de valência parece haver um equilíbrio entre simetria e anti-simetria. O primeiro caso pode ser justificado pela predominância do orbital d_{z^2} , enquanto o segundo, pela mistura entre $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} . Também se observa que as duas bandas inferiores, dominadas pelo orbital s do enxofre, são formadas por orbitais essencialmente simétricos em relação a $x = 0$.

Com auxílio das Figuras 5.22(a) e (c) também é possível compreender como acontece o cruzamento entre a sexta e a sétima bandas de estados simétricos em relação ao plano $z = 0$. Usualmente, se espera que as bandas de estados com igual simetria apresentem repulsão (*anticrossings*).¹¹⁶ Neste caso, se trata de curvas que, no trecho $M - \Gamma$, apresentam diferentes tipos de simetria em relação ao plano $x = 0$. Isto elimina o acoplamento e o *anticrossing*. Por outro lado, as Figuras 5.22(b) e (d) mostram um anticrossing entre a quinta e a sexta bandas de estados antissimétricos em relação ao plano $z = 0$.

O próximo capítulo é dedicado às conclusões e perspectivas deste trabalho.

Figura 5.22: Simetria das funções de Bloch obtidas pelo TBM-30 em relação ao plano $x = 0$. A intensidade da cor azul (vermelha) é proporcional ao peso combinado dos orbitais pares (ímpares) em relação a esse plano. Em (a, c) e (b, d) são mostradas as bandas simétricas e antissimétricas em relação ao plano $z = 0$, respectivamente. O painel (e) é a sobreposição dos painéis (a) e (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Capítulo 6

Conclusões

Um modelo tight binding com treze orbitais por cela unitária foi implementado para o cálculo da estrutura eletrônica e da densidade de estados da monocamada de MoS₂. Para o átomo de molibdênio foram considerados cinco orbitais $4d$ e para cada átomo de enxofre, o orbital $3s$ e três orbitais $3p$. Para cada átomo foram incluídos apenas os acoplamentos com os primeiros vizinhos de cada sub-rede cristalina. Ao calcular as integrais de *hopping* foi usada a aproximação de dois centros para diminuir o número de parâmetros. Inicialmente o modelo precisa dos valores de 35 parâmetros, que foram reduzidos a 30 mediante aproximações. Esses valores foram ajustados para reproduzir os resultados de um cálculo que aplica a teoria do funcional da densidade.

O código foi executado em duas configurações. Na primeira, denotada por TBM-20, é desconsiderada a sobreposição entre orbitais de átomos vizinhos e são usados 20 parâmetros. A segunda, TBM-30, considera a sobreposição entre orbitais de átomos vizinhos e lida com 30 parâmetros. O acordo com os resultados DFT é bastante satisfatório para o cálculo TBM-30, sendo superior ao reportado em trabalhos destacados da literatura.^{81,86} Isso é evidenciado nas bandas de energia e na densidade de estados.

Uma fórmula exata para o tensor de massa efetiva em pontos estacionários foi deduzida. Há trabalhos que consideram as massas efetivas de valência e condução no ponto K como aproximadamente isotrópicas.^{86,110} Neste trabalho foi provado que essa isotropia é exata.

Os resultados do DFT estão em bom acordo qualitativo com a literatura, estando a largura do gap fundamental próxima do valor experimental. Talvez não sejam mais acurados do que outros disponíveis na literatura. Foram usados com o propósito de fornecer informações suficientes para ajustar os parâmetros do TBM. Segundo a necessidade,

os cálculos DFT poderiam ser aprimorados e os métodos aqui apresentados podem ser aplicados novamente para ajustar os parâmetros.

Modelos tight binding mais realistas ainda devem ser investigados. Uma pequena correção poderia ser feita, considerando valores diferentes para as integrais de sobreposição entre orbitais de átomos de S coplanares e em diferentes planos. Considerando a falta de simetria de rotação em torno das linhas Mo-Mo, S-S coplanares ou as linhas Mo-S, poderiam ser incluídas novas integrais *hopping* (ver Apêndice D). Com o aumento do número de parâmetros ajustáveis do TBM, se poderia melhorar o acordo com a DFT.

Com a inclusão dos orbitais 5s e 5p do Mo e, possivelmente, os orbitais 3d do S, o método tight-binding deve descrever melhor a banda de condução. Essa afirmação é motivada por um estudo anterior sobre a eletrônica estrutura do átomo de Mo que coloca o nível 5s abaixo do 4d¹¹⁷ e pela visualização da densidade de estados. Os acoplamentos interatômicos também poderiam ser estendidos até os segundos vizinhos mais próximos. Além disso, há muito espaço para melhorias nos métodos computacionais, em relação a quais informações experimentais ou *ab-initio* serão utilizadas para ajustes, e na escolha de um peso apropriado para cada informação incluída na função objetivo. Outros aprimoramentos poderiam surgir mediante a comparação com implementações computacionais do TBM realizadas por outros grupos de pesquisa⁷³ (ver Capítulo 1).

O TBM pode ser adaptado com relativa facilidade para a investigação de outros materiais bidimensionais. Também pode ser aplicado a estruturas multicamadas que apresentem diferentes padrões do empilhamento. Para o caso do MoS₂ seriam 1H, 2H e 3R.³⁶ Isto exigiria novas discussões sobre simetrias e a inclusão de novos valores nas matrizes de sobreposição e de *hopping*.

Considerando que o Mo é um metal de transição, as propriedades magnéticas do MoS₂ têm sido investigadas,^{38,39,45,46} incluindo a aplicação do TBM.¹¹⁸ Sendo que as propriedades magnéticas dependem dos acoplamentos entre os átomos, dados pelas integrais de *hopping* e de sobreposição,¹¹⁹ a investigação dessas propriedades a partir dos parâmetros ajustados neste trabalho fica em aberto para futuros trabalhos.

Além de apresentar resultados específicos para a monocamada de MoS₂, este trabalho apresenta pontos fundamentais da teoria e discute métodos de ampla aplicabilidade que poderão contribuir para o enriquecimento da área de pesquisa, com destaque para o desenvolvimento de métodos teóricos e computacionais em ciência de materiais.

Bibliografia

- 1 BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. *Quartly Journal of the Chemical Society*, v. 149, n. 1, p. 249–259, 1859.
- 2 BHIMANAPAI, G. R. et al. Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano*, v. 9, n. 12, p. 11509–11539, 2015.
- 3 WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review Journals Archive*, v. 71, p. 622–634, 1947.
- 4 CAHANGIROV, S. et al. *Introduction to the Physics of Silicene and other 2D Materials*. Berlin: Springer International Publishing, 2016. (Lecture Notes in Physics).
- 5 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 6 HATSUGAI, Y. et al. Chiral symmetry and its manifestation in optical responses in graphene: Interaction and multilayers. *New Journal of Physics*, v. 15, p. 035023, 2013.
- 7 DRAGOMAN, D. et al. Graphene-based ultrafast diode. *Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 8, p. 084316, 2010.
- 8 SCHWIERZ, F. Industry-compatible graphene transistors. *Nature*, v. 472, p. 41–42, 2011.
- 9 RADISAVLJEVIC, B.; KIS, A. Mobility engineering and a metal–insulator transition in monolayer MoS₂. *Nature Matter*, v. 6, n. 12, p. 815–820, 2011.
- 10 HONG, S. et al. Highly sensitive active pixel image sensor array driven by large-area bilayer MoS₂ transistor circuitry. *Nature Communications*, v. 12, n. 1, p. 3559, 2021.
- 11 LI, Y. et al. Monolayer MoS₂ photodetectors with a buried-gate field-effect transistor structure. *Nanotechnology*, 2021.
- 12 WANG, X. et al. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, v. 8, n. 1, p. 323–327, 2008.
- 13 RASHIDI, S. et al. WS₂ and MoS₂ counter electrode materials for dye-sensitized solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 29, n. 2, p. 238–261, 2021.
- 14 XIONG, G. et al. Novel porous graphene oxide and hydroxyapatite nanosheets-reinforced sodium alginate hybrid nanocomposites for medical applications. *Materials Characterization*, v. 107, p. 419 – 425, 2015.

- 15 MIRÓ, P. et al. An atlas of two-dimensional materials. *Chem. Soc. Rev.*, v. 43, p. 6537–6554, 2014.
- 16 EBNONNASIR, A. et al. Tunable MoS₂ bandgap in MoS₂-graphene heterostructures. *Applied Physics Letters*, v. 105, n. 3, p. 031603, 2014.
- 17 KIM, J. et al. Observation of ultralong valley lifetime in WSe₂/MoS₂ heterostructures. *Science Advances*, v. 3, n. 7, p. e1700518, 2017.
- 18 ZOU, X.; YAKOBSON, B. I. An Open Canvas - 2D Materials with Defects, Disorder, and Functionality. *Accounts of Chemical Research*, v. 48, n. 1, p. 73–80, 2015.
- 19 BHATTACHARYA, B.; SARKAR, U. The effect of boron and nitrogen doping in electronic, magnetic, and optical properties of graphyne. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 47, p. 26793–26806, 2016.
- 20 FENG, S. et al. Doping two-dimensional materials: ultra-sensitive sensors, band gap tuning and ferromagnetic monolayers. *Nanoscale Horiz.*, v. 2, p. 72–80, 2017.
- 21 SPENCER, M.; MORISHITA, T. *Silicene: Structure, Properties and Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2016. (Springer Series in Materials Science).
- 22 LU, W. et al. Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its Raman characterization. *Nano Research*, v. 7, n. 6, p. 853–859, 2014.
- 23 LIU, X. et al. Borophene synthesis beyond the single-atomic-layer limit. *Nature Materials*, 2021.
- 24 LATE, D. J. et al. GaS and GaSe ultrathin layer transistors. *Advanced Materials*, v. 24, n. 26, p. 3549–3554, 2012.
- 25 LEE, D. et al. High-energy proton irradiation damage on two-dimensional hexagonal boron nitride. *RSC Adv.*, v. 9, p. 18326–18332, 2019.
- 26 VIKRAMAN, D. et al. Facile and cost-effective methodology to fabricate MoS₂ counter electrode for efficient dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, v. 151, p. 7 – 14, 2018.
- 27 XU, J. et al. Frenkel-defected monolayer MoS₂ catalysts for efficient hydrogen evolution. *Nature Communications*, v. 13, n. 1, p. 2193, 2022.
- 28 HWANGBO, S. et al. Wafer-scale monolithic integration of full-colour micro-LED display using MoS₂ transistor. *Nature Nanotechnology*, v. 17, n. 5, p. 500–506, 2022.
- 29 QU, J. et al. Direct thermal enhancement of hydrogen evolution reaction of on-chip monolayer MoS₂. *ACS Nano*, v. 16, n. 2, p. 2921–2927, Feb 2022.
- 30 LE, V. T. et al. Flexible and high-sensitivity sensor based on Ti₃C₂–MoS₂ MXene composite for the detection of toxic gases. *Chemosphere*, v. 291, p. 133025, 2022.
- 31 REN, S. et al. Molecularly imprinted sensor based on 1t/2h MoS₂ and MWCNTs for voltammetric detection of acetaminophen. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 345, p. 113772, 2022.

- 32 HALLIGUDRA, G. et al. Magnetic Fe₃O₄ supported MoS₂ nanoflowers as catalyst for the reduction of p-nitrophenol and organic dyes and as an electrochemical sensor for the detection of pharmaceutical samples. *Ceramics International*, 2022.
- 33 STRAPASSON, G. *Estudo da influência do lubrificante sólido MoS₂ nas propriedades de revestimentos protetores de TiN*. 79 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.
- 34 GONZALEZ, M. *Molibdênio: aplicação, reservas e produção*. 2019. Disponível em: <https://www.notasgeo.com.br/2018/04/molibdenio-aplicacao-reservas-e-producao.html>. Acesso em: 20 de abril de 2020.
- 35 GUSAKOVA, J. et al. Electronic properties of bulk and monolayer TMDs: Theoretical study within DFT framework (GVJ-2e method). *physica status solidi (a)*, v. 214, n. 12, p. 1700218, 2017.
- 36 WYPYCH, F. Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente. *Química Nova*, v. 25, p. 83 – 88, 2002.
- 37 MOLINA-SÁNCHEZ, A. et al. Vibrational and optical properties of MoS₂: From monolayer to bulk. *Surface Science Reports*, v. 70, n. 4, p. 554–586, 2015.
- 38 TONGAY, S. et al. Magnetic properties of MoS₂: Existence of ferromagnetism. *Applied Physics Letters*, v. 101, n. 12, p. 123105, 2012.
- 39 GAO, D. et al. Ferromagnetism in freestanding MoS₂ nanosheets. *Nanoscale Research Letters*, v. 8, n. 1, p. 129, Mar 2013.
- 40 LI, X. et al. Intrinsic electrical transport properties of monolayer silicene and MoS₂ from first principles. *Phys. Rev. B*, v. 87, p. 115418, 2013.
- 41 SPLENDIANI, A. et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano Letters*, v. 10, n. 4, p. 1271–1275, 2010.
- 42 LI, X.; ZHU, H. Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications. *Journal of Materiomics*, v. 1, n. 1, p. 33–44, 2015.
- 43 WANG, Y. et al. Electronic and magnetic properties of co doped MoS₂ monolayer. *Scientific Reports*, v. 6, n. 1, p. 24153, Apr 2016.
- 44 FU, S. et al. Enabling room temperature ferromagnetism in monolayer MoS₂ via in situ iron-doping. *Nature Communications*, v. 11, n. 1, p. 2034, Apr 2020.
- 45 CAI, L. et al. Vacancy-induced ferromagnetism of MoS₂ nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 137, n. 7, p. 2622–2627, Feb 2015.
- 46 BOUARISSA, A. et al. Experimental study of the diamagnetism and the ferromagnetism in MoS₂ thin films. *Applied Physics A*, v. 126, n. 2, p. 93, Jan 2020.
- 47 TANG, G. et al. Preparation, characterization and properties of MoS₂ nanosheets via a microwave-assisted wet-chemical route. *Ceramics International*, v. 44, n. 5, p. 5336–5340, 2018.

- 48 BASTOS, C. M. O. et al. Ab initio investigation of structural stability and exfoliation energies in transition metal dichalcogenides based on Ti-, V-, and Mo-group elements. *Phys. Rev. Materials*, v. 3, p. 044002, 2019.
- 49 SAMBRANO, J. et al. Density functional study of the 5-methylcytosine tautomers. *Chemical Physics*, v. 264, n. 3, p. 333–340, 2001.
- 50 BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 140, p. 18A301, 2014.
- 51 GOMES, E. O. et al. Computational procedure to an accurate DFT simulation to solid state systems. *Computational Materials Science*, v. 170, p. 109176, 2019.
- 52 HAUNSCHILD, R. et al. A comprehensive analysis of the history of DFT based on the bibliometric method RPYS. *Journal of Cheminformatics*, v. 11, p. 1, 2019.
- 53 CACHANESKI-LOPES, J. P.; BATAGIN-NETO, A. Effects of structural distortion on the optoelectronic properties and reactivity of fullerenes: a DFT study. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2021.
- 54 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.
- 55 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, v. 136, p. B864–B871, 1964.
- 56 GOEDECKER, S.; TETER, M. Tight-binding electronic-structure calculations and tight-binding molecular dynamics with localized orbitals. *Phys. Rev. B*, v. 51, p. 9455–9464, 1995.
- 57 GORINGE, C. M. et al. Tight-binding modelling of materials. *Reports on Progress in Physics*, v. 60, n. 12, p. 1447–1512, 1997.
- 58 KATIN, K. P. et al. Molecular hyperdynamics coupled with the nonorthogonal tight-binding approach: Implementation and validation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 16, n. 4, p. 2065–2070, 2020.
- 59 NACBAR, D. R. *Cálculo de Funções de Wannier Eletrônicas para aplicações em Ciência dos Materiais*. 120 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista ‘Júlio de Mesquita Filho’, Bauru, 2007.
- 60 RIBEIRO, A. V. *Cálculos de estrutura eletrônica de materiais mediante combinação linear de orbitais atômicos*. 119 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista ‘Júlio de Mesquita Filho’, Bauru, 2010.
- 61 RIBEIRO, A. V. et al. Wannier functions of cumulene: A tight-binding approach. *physica status solidi (b)*, v. 253, n. 3, p. 604–604, 2016.
- 62 RIBEIRO, A. V. *Cálculo de Funções de Wannier para Nanomateriais: cumuleno e grafeno*. 157 p. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual Paulista ‘Júlio de Mesquita Filho’, Bauru, 2017.
- 63 BLOCH, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, v. 52, n. 7, p. 555–600, 1929.

- 64 SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, v. 94, p. 1498–1524, 1954.
- 65 MIYAZAKI, D. R. e. a. Modelos de polímeros utilizando o hamiltoniano de tight-binding. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 44, 2022.
- 66 HARRISON, W. A.; CIRACI, S. Bond-orbital model. II. *Phys. Rev. B*, v. 10, p. 1516–1527, 1974.
- 67 FROYEN, S.; HARRISON, W. A. Elementary prediction of linear combination of atomic orbitals matrix elements. *Phys. Rev. B*, v. 20, p. 2420–2422, 1979.
- 68 CHADI, D. J.; COHEN, M. L. Tight-binding calculations of the valence bands of diamond and zincblende crystals. *physica status solidi (b)*, v. 68, n. 1, p. 405–419, 1975.
- 69 HARRISON, W. A. New tight-binding parameters for covalent solids obtained using Louie peripheral states. *Phys. Rev. B*, v. 24, p. 5835–5843, 1981.
- 70 HARRISON, W. A. Theory of the two-center bond. *Phys. Rev. B*, v. 27, p. 3592–3604, 1983.
- 71 BOSSCHE, M. Van den et al. Tight-binding approximation-enhanced global optimization. *Journal of Chemical Theory and Computation*, American Chemical Society, v. 14, n. 5, p. 2797–2807, May 2018. ISSN 1549-9618.
- 72 WANG, Z. et al. Machine learning method for tight-binding Hamiltonian parameterization from ab-initio band structure. *npj Computational Materials*, v. 7, n. 1, p. 11, Jan 2021.
- 73 JACOBSE, P. H. Mathematicb: A mathematica package for tight-binding calculations. *Computer Physics Communications*, v. 244, p. 392–408, 2019. ISSN 0010-4655.
- 74 Wolfram Research, Inc. *Mathematica 8.0*. Champaign, Illinois, 2010.
- 75 KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8. ed. [S.l.]: Wiley, 2004.
- 76 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Philadelphia, PA: Saunders College Publishing, 1976.
- 77 SILVEIRINHA, M.; ENGHETA, N. Transformation electronics: Tailoring electron's effective mass. *Physical Review B*, v. 86, 2012.
- 78 JANSSEN, J. L. et al. Precise effective masses from density functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, v. 93, p. 205147, May 2016.
- 79 GIBBS, Z. M. et al. Effective mass and Fermi surface complexity factor from ab initio band structure calculations. *npj Computational Materials*, v. 3, n. 1, p. 8, 2017.
- 80 BASSANI, F. LOCALIZED STATES AND BAND STRUCTURE. *Journal de Physique Colloques*, v. 33, n. C3, p. C3–21–C3–25, 1972.
- 81 CAPPELLUTI, E. et al. Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multilayer MoS₂. *Phys. Rev. B*, v. 88, p. 075409, 2013.

- 82 ZAHID, F. et al. A generic tight-binding model for monolayer, bilayer and bulk MoS₂. *AIP Advances*, v. 3, n. 5, p. 052111, 2013.
- 83 TECHNOLOGIES, N. *Coherent modeling*. Disponível em: <<https://www.nanoacademic.com/>>. Acesso em: 30 de novembro de 2021.
- 84 ROSTAMI, H. et al. Effective lattice Hamiltonian for monolayer MoS₂: Tailoring electronic structure with perpendicular electric and magnetic fields. *Phys. Rev. B*, v. 88, p. 085440, 2013.
- 85 LIU, G.-B. et al. Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, v. 88, p. 085433, 2013.
- 86 RIDOLFI, E. et al. A tight-binding model for MoS₂ monolayers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 27, n. 36, p. 365501, 2015.
- 87 RIDOLFI, E. *Electronic structure, transport and optical properties of MoS₂ monolayers and nanoribbons*. 208 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.
- 88 TAN, Y. *Tight binding parameterization from AB-INITIO calculations and its applications*. 150 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Purdue, West Lafayette, 2016.
- 89 SHAHRIARI, M. et al. Band structure and orbital character of monolayer MoS₂ with eleven-band tight-binding model. *Superlattices and Microstructures*, v. 114, p. 169–182, 2018.
- 90 LV, R. et al. Two-dimensional transition metal dichalcogenides: Clusters, ribbons, sheets and more. *Nano Today*, v. 10, n. 5, p. 559–592, 2015.
- 91 NUGERA, F. A. et al. Bandgap engineering in 2D lateral heterostructures of transition metal dichalcogenides via controlled alloying. *Small*, v. 18, n. 12, p. 2106600, 2022.
- 92 LIU, L. et al. Performance limits of monolayer transition metal dichalcogenide transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 58, n. 9, p. 3042–3047, 2011.
- 93 MENEGHETTI JR, L. A.; BRUNO-ALFONSO, A. Thirteen-band tight-binding model for the MoS₂ monolayer. *Materials Research*, v. 24, n. suppl 1, p. e20210059, 2021.
- 94 BRUNO-ALFONSO, A. Lecture notes on Electronic Structure of Materials (unpublished). Graduate Program in Materials Science and Technology, UNESP. 2019.
- 95 GROSSO, G.; PARRAVICINI, G. P. *Solid State Physics*. San Diego: Academic Press, 2013. 1-873 p.
- 96 CLEMENTI, E.; ROETTI, C. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z \leq 54$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 14, n. 3, p. 177–478, 1974.

- 97 BUNGE, C. F. et al. Roothaan-Hartree-Fock Ground-State Atomic Wave Functions: Slater-Type Orbital Expansions and Expectation Values for $Z = 2 - 54$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 53, n. 1, p. 113–162, 1993.
- 98 MARDER, M. P. *Condensed Matter Physics*. 2nd. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010. 225 p.
- 99 CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 9. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008.
- 100 LEVINE, D.; STEINHARDT, P. J. Quasicrystals: A new class of ordered structures. *Phys. Rev. Lett.*, v. 53, p. 2477–2480, 1984.
- 101 STEINHARDT, P. J. *The second kind of impossible : the extraordinary quest for a new form of matter*. New York, NY: Simon & Schuster, 2019.
- 102 REYES-GÓMEZ, E. et al. Absorption effects on plasmon polaritons in quasiperiodic photonic superlattices containing a metamaterial. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, n. 38, p. 385901, 2010.
- 103 MADELUNG, O. *Introduction to Solid-State Theory*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1978. (Springer Series in Solid-State Sciences).
- 104 MECHOLSKY, N. A. et al. Density of states for warped energy bands. *Scientific Reports*, v. 6, n. 1, p. 22098, 2016.
- 105 TORIYAMA, M. Y. et al. How to analyse a density of states. *Materials Today Electronics*, v. 1, p. 100002, 2022.
- 106 KURGANSKII, S. I. et al. Integration over the two-dimensional brillouin zone. In: _____. *Volume 129, Number 1*. Berlin, Boston: De Gruyter, 1985. p. 293–299.
- 107 YUKAWA, R. et al. Anisotropic effective mass approximation model to calculate multiple subband structures at wide-gap semiconductor surfaces: Application to accumulation layers of SrTiO₃ and ZnO. *Surface Science*, v. 641, p. 224–230, 2015.
- 108 LAI, K. et al. Bending rigidity of transition metal dichalcogenide monolayers from first-principles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 49, n. 18, p. 185301, 2016.
- 109 PASQUIER, D.; YAZYEV, O. V. Crystal field, ligand field, and interorbital effects in two-dimensional transition metal dichalcogenides across the periodic table. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 6, n. 2, p. 025015, 2019.
- 110 PEELAERS, H.; WALLE, C. G. Van de. Effects of strain on band structure and effective masses in MoS₂. *Phys. Rev. B*, v. 86, p. 241401, 2012.
- 111 GIANNOZZI, P. e. a. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 30, p. 395002, 2009.
- 112 Dal Corso, A. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. *Computational Materials Science*, v. 95, p. 337–350, 2014.

- 113 BIEL, B. et al. Tunability of effective masses on MoS₂ monolayers. *Microelectronic Engineering*, v. 147, p. 302–305, 2015.
- 114 PHUC, H. V. et al. Tuning the electronic properties, effective mass and carrier mobility of MoS₂ monolayer by strain engineering: First-principle calculations. *Journal of Electronic Materials*, v. 47, n. 1, p. 730–736, 2018.
- 115 SHI, H. et al. Quasiparticle band structures and optical properties of strained monolayer MoS₂ and WS₂. *Phys. Rev. B*, v. 87, p. 155304, 2013.
- 116 ECK, T. Level crossings and anticrossings. *Physica*, v. 33, n. 1, p. 157–162, 1967.
- 117 OROFINO, H. et al. The use of Rich and Suter diagrams to explain the electron configurations of transition elements. *Química Nova*, v. 36, p. 894–896, 2012.
- 118 SHANAVAS, K. V.; SATPATHY, S. Effective tight-binding model for mX_2 under electric and magnetic fields. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 91, p. 235145, Jun 2015.
- 119 BENCINI, A.; GATTESCHI, D. Exchange and superexchange. In: _____. *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1990. p. 1–19.
- 120 EISBERG, R. M.; RESNICK, R. *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei and particles*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- 121 ZIELINSKI, T. J. et al. Quantum states of atoms and molecules. *Journal of Chemical Education*, v. 82, n. 12, p. 1880, 2005.
- 122 CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, v. 36, p. 1318 – 1343, 2006.
- 123 NASCIMENTO, R. do. *Investigação por primeiros princípios da dopagem em materiais bidimensionais de rede hexagonal: monocamadas de grafeno, nitreto de boro e dissulfeto de molibdênio*. 160 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- 124 TAYLOR, P. L.; HEINONEN, O. *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- 125 SAHNI, V. Quantal density functional theory. In: _____. *Quantal Density Functional Theory*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. p. 49–98.

Apêndice A

Aproximação monoelétrica

Neste apêndice é considerado o cálculo aproximado do estado fundamental de um sistema de N elétrons que interagem entre si segundo a lei de Coulomb. Além disso, cada elétron com vetor de posição \vec{r} interage com outros sistemas de partículas, tais como núcleos atômicos, com energia $v(\vec{r})$. Para simplificar, as interações associadas ao spin não são consideradas. O operador hamiltoniano do sistema tem a forma

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_{\vec{r}_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{k_C e^2}{r_{ij}}, \quad (\text{A.1})$$

em que $r_{ij} = r_{ji} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ e

$$\hat{H}_{\vec{r}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + v(\vec{r}) \quad (\text{A.2})$$

seria o hamiltoniano de um elétron independente dos demais. A função de onda depende as posições \vec{r}_i e das coordenadas de spin σ_i , com $i = 1, \dots, N$.

É importante salientar que os elétrons são considerados como partículas indistinguíveis. Os índices i e j são usados para formar o operador de energia. Entretanto, as funções de onda serão antissimétricas em relação à troca das coordenadas espaciais e de spin, (\vec{r}_i, σ_i) e (\vec{r}_j, σ_j) .

A antissimetria da função de onda tem consequências de grande importância: (i) não permite fazer distinção entre as partículas, (ii) leva ao princípio de exclusão de Pauli.¹²⁰ e (iii) garante que a densidade de probabilidade se anule sempre que $(\vec{r}_i, \sigma_i) = (\vec{r}_j, \sigma_j)$ para quaisquer valores diferentes de i e j .

Não é conhecida a solução geral da equação de Schrödinger para N elétrons. Portanto, recorre-se a métodos aproximados de resolução que tomam como referência algum

caso particular de solução conhecida. A aproximação monoelétrica de Hartree-Fock é inspirada na solução para o sistema de elétrons não-interagentes.^{95,103}

Se os elétrons não interagissem entre si, a base de autovetores de \hat{H} poderia ser formada por funções antissimétricas ortonormais que podem ser expressas mediante determinantes de Slater. Esses determinantes são formados mediante N spin-orbitais que sejam autovetores ortonormais do hamiltoniano de elétron independente na Equação (A.2), isto é,

$$\Phi_n(\vec{r}) = \varphi_n(\vec{r}) \alpha_{m_{s,n}}, \quad (\text{A.3})$$

com $n = 1, \dots, N$.

$$\psi((\vec{r}_1, \sigma_1), \dots, (\vec{r}_N, \sigma_N)) = \frac{\det[\mathcal{S}((\vec{r}_1, \sigma_1), \dots, (\vec{r}_N, \sigma_N))]}{\sqrt{N!}} \quad (\text{A.4})$$

com elementos

$$\mathcal{S}_{n,j}((\vec{r}_1, \sigma_1), \dots, (\vec{r}_N, \sigma_N)) = \varphi_n(\vec{r}_j) \delta_{\sigma_j, m_{s,n}}. \quad (\text{A.5})$$

Retomando o problema dos elétrons interagentes, o métodos de Hartree-Fock consiste em aproximar a função de onda do sistema de N elétrons por um determinante de Slater, na forma das Equações (A.4) e (A.5). Como no caso hipotético dos elétrons não-interagentes, os spin-orbitais $\Phi_n(\vec{r})$ formam um conjunto ortonormal. A diferença é que aqui eles são funções ajustáveis.

O critério adotado para obter as funções $\varphi_n(\vec{r}, \sigma)$ é a minimização do valor esperado da energia do sistema de N elétrons, que é dada por

$$\begin{aligned} E_N = & \sum_{n=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_n^\dagger(\vec{r}) \hat{H}_{\vec{r}} \Phi_n(\vec{r}) d^3r \\ & + \frac{k_C q_e^2}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{\substack{n'=1 \\ n' \neq n}}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Phi_n^\dagger(\vec{r}) \Phi_n(\vec{r}) \Phi_{n'}^\dagger(\vec{r}') \Phi_{n'}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \\ & - \frac{k_C q_e^2}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{\substack{n'=1 \\ n' \neq n}}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Phi_n^\dagger(\vec{r}) \Phi_{n'}(\vec{r}) \Phi_{n'}^\dagger(\vec{r}') \Phi_n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

A primeira parcela dá conta da energia cinética e das interações dos elétrons com outros sistemas e a segunda, da interação de Coulomb entre nuvens de carga negativa. O terceiro termo não tem interpretação clássica e está associado à antissimetria da função de onda

do sistema ante a troca de partículas. Portanto, é chamada de energia de troca (exchange, em Inglês).

A aplicação de métodos do cálculo variacional leva às equações de Hartree-Fock, a saber

$$\hat{F}_{\Phi_1, \dots, \Phi_N} \Phi_n(\vec{r}) = \mathcal{E}_n \Phi_n(\vec{r}), \quad (\text{A.7})$$

para $n = 1, \dots, N$, em que

$$\begin{aligned} & \hat{F}_{\Phi_1, \dots, \Phi_N} f(\vec{r}) \\ = & \hat{H}_{\vec{r}} f(\vec{r}) + k_C q_e^2 \sum_{n'=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(\vec{r}) \Phi_{n'}^\dagger(\vec{r}') \Phi_{n'}(\vec{r}') - \Phi_{n'}(\vec{r}) \Phi_{n'}^\dagger(\vec{r}') f(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

define o operador $\hat{F}_{\Phi_1, \dots, \Phi_N}$ de Fock. Este sistema pode ser resolvido iterativamente a partir de uma aproximação inicial para os N spin-orbitais. Os N orbitais de uma iteração permitem gerar o operador de Fock. Dos autovetores deste são escolhidos os N spin-orbitais que minimizem E_N para iteração seguinte. Quando a sequência de valores de E_N converge, segundo critérios que atendam a precisão desejada, é obtida a solução auto-consistente das equações de Hartree-Fock.¹²¹

Apêndice B

Expansão de Hartree-Fock-Roothaan para os orbitais atômicos

Neste apêndice são apresentados os parâmetros das expansões de Hartree-Fock-Roothaan reportadas por Bunge et al.⁹⁷ para os orbitais atômicos do enxofre e do molibdênio.

Tabela B.1: Coeficientes e parâmetros da expansão de Hartree-Fock-Roothaan para os estados $1s$, $2s$ e $3s$ do átomo de enxofre.

i	k_i	$a_i(a_B^{-1})$	$c_{1,i}$	$c_{2,i}$	$c_{3,i}$
1	1	22,2949	0,367468	0,070509	0,028833
2	1	13,5666	0,471254	-0,492518	-0,160596
3	2	19,4969	0,192030	0,056472	0,022476
4	2	7,5145	0,000539	0,114779	0,056607
5	2	5,7222	0,002074	0,846899	0,107272
6	2	4,2264	-0,000864	0,150553	0,326955
7	3	42,1787	-0,000442	0,000233	0,000067
8	3	3,3088	0,000163	-0,002483	-0,337632
9	3	2,1707	-0,000073	0,001580	-0,602710
10	3	1,5140	0,000140	0,000045	-0,272978

Fonte: Adaptado do trabalho de Bunge et al.⁹⁷

Tabela B.2: Como da Tabela B.1, mas para os estados $2p$ e $3p$ do átomo de enxofre.

i	k_i	$a_i(a_B^{-1})$	$c_{2,i}$	$c_{3,i}$
1	2	22,6414	-0,000466	0,001263
2	2	10,4197	0,141231	-0,047039
3	2	6,1160	0,501894	-0,090305
4	2	4,4156	0,403324	-0,159888
5	3	17,3448	-0,006509	0,005017
6	3	2,6496	0,004375	0,341230
7	3	1,6975	0,000225	0,519259
8	3	1,1477	0,000315	0,262504

Fonte: Adaptado do trabalho de Bunge et al.⁹⁷Tabela B.3: Como da Tabela B.1, mas para os estados $1s$, $2s$, $3s$, $4s$ e $5s$ do átomo de molibdênio.

i	k_i	$a_i(a_B^{-1})$	$c_{1,i}$	$c_{2,i}$	$c_{3,i}$	$c_{4,i}$	$c_{5,i}$
1	1	42,742500	0,962070	0,306935	0,129261	0,050557	0,012933
2	2	36,209800	0,043169	0,237253	0,124528	0,049874	0,012760
3	2	19,924700	-0,001678	-0,995992	-0,529678	-0,212208	-0,054220
4	3	52,453600	0,005573	-0,000250	0,000626	0,000193	0,000020
5	3	14,652000	-0,000202	-0,129301	0,130879	0,028878	0,004143
6	3	8,150500	0,000029	-0,005610	0,842359	0,551495	0,160091
7	4	23,322900	0,000864	-0,125168	-0,176789	-0,076744	-0,019965
8	4	5,115700	-0,000007	0,000881	0,012580	-0,634721	-0,214823
9	4	3,491700	0,000007	-0,000347	-0,001082	-0,553088	-0,132312
10	5	13,685700	-0,000038	0,011029	0,200425	0,051443	0,007496
11	5	2,357100	-0,000002	0,000128	0,000482	-0,019802	0,282363
12	5	1,489700	0,000001	-0,000060	-0,000206	0,004878	0,568779
13	5	0,966100	0,000000	0,000024	0,000057	0,000103	0,305619

Fonte: Adaptado do trabalho de Bunge et al.⁹⁷

Tabela B.4: Como da Tabela B.1, mas para os estados $2p$, $3p$ e $4p$ do átomo de molibdênio.

i	k_i	$a_i(a_B^{-1})$	$c_{2,i}$	$c_{3,i}$	$c_{4,i}$
1	2	51,273600	0,002347	-0,013908	-0,008232
2	2	20,426600	0,862806	0,522435	0,221257
3	3	42,440200	-0,006158	-0,045527	-0,025846
4	3	16,836600	0,193670	0,077421	0,014486
5	3	9,879300	0,004935	-0,585780	-0,208525
6	3	7,367800	-0,000336	-0,541100	-0,312120
7	4	34,187000	-0,024536	-0,060287	-0,033403
8	4	4,923400	0,000000	-0,010869	0,519055
9	4	3,269700	-0,000028	0,000628	0,576360
10	4	2,118500	0,000000	-0,000255	0,090868

Fonte: Adaptado do trabalho de Bunge et al.⁹⁷Tabela B.5: Como da Tabela B.1, mas para os estados $3d$ e $4d$ do átomo de molibdênio.

i	k_i	$a_i(a_B^{-1})$	$c_{3,i}$	$c_{4,i}$
1	3	22,900500	0,014298	0,003366
2	3	12,658000	0,410590	0,108254
3	3	6,052500	0,321217	0,176427
4	3	3,553600	0,010376	-0,395951
5	4	9,748600	0,340238	0,071509
6	4	2,702400	-0,000597	-0,410929
7	4	1,735100	0,000143	-0,335730
8	4	1,134600	-0,000036	-0,110648

Fonte: Adaptado do trabalho de Bunge et al.⁹⁷

Apêndice C

Teoria do funcional da densidade

Como mencionado no Capítulo 1, a aplicação da teoria do funcional da densidade é uma das abordagens mais usadas para calcular a estrutura eletrônica dos materiais.¹²² Se trata da densidade $n(\vec{r})$ de partículas por unidade de volume no estado fundamental de um sistema de N elétrons. Os pilares da teoria são dois famosos teoremas de Hohenberg-Kohn.

O primeiro teorema estabelece, desconsiderando a possibilidade de adicionar uma constante, o potencial externo é determinado pela densidade $n(\vec{r})$. Em outras palavras, o potencial externo é um funcional $v[n](\vec{r})$. Consequentemente, para o estado fundamental, também são funcionais de $n(\vec{r})$ a energia $E[n]$ e a função de onda $\psi[n]$, o valor esperado da energia cinética $T[n]$ e o valor esperado da interação inter-eletrônica $V_{ee}[n]$.

O segundo teorema trata da energia do estado fundamental como funcional da densidade $n(\vec{r})$ e de um potencial externo $v(\vec{r})$, tratados como funções independentes. O teorema afirma que o funcional $E[n, v]$ assume seu valor mínimo quando $v[n] = v$. Então, fixando $v(\vec{r})$, é possível obter $n(\vec{r})$ ao minimizar $E[n, v]$.¹²³

Para fazer a minimização, convém usar o formalismo de Kohn-Sham.^{123–125} Para começar, a densidade é escrita na forma

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Phi_i^\dagger(\vec{r}) \Phi_i(\vec{r}), \quad (\text{C.1})$$

em que as funções $\Phi_i(\vec{r})$ são orbitais de Kohn-Sham. A densidade proposta corresponde a um determinante de Slater de um sistema de partículas não interagentes entre si, sob um

potencial externo desconhecido.⁹⁵ O valor esperado da energia cinética desse sistema é

$$T_0[n] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i^\dagger(\vec{r}) \nabla^2 \Phi_i(\vec{r}) d^3r. \quad (\text{C.2})$$

Através da densidade, a energia é um funcional dos spin-orbitais $\Phi_i(\vec{r})$ de Kohn-Sham, com $i = 1, \dots, N$, isto é,

$$E[n, v] = T_0[n] + V_H[n] + \int_{-\infty}^{+\infty} v(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r + E_{\text{XC}}[n], \quad (\text{C.3})$$

em que

$$V_H[n] = \frac{k_C q_e^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (\text{C.4})$$

e

$$E_{\text{XC}}[n] = T[n] - T_0[n] + V_{ee}[n] - V_H[n] \quad (\text{C.5})$$

é o funcional de troca e correlação. Aqui a letra X representa *exchange*, que significa troca, enquanto a letra C representa correlação.

A aplicação de métodos do Cálculo Variacional garante que os spin-orbitais que minimizam $E[n, v]$ satisfazem o sistema de equações de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}[n](\vec{r}) \right] \Phi_i(\vec{r}) = \mathcal{E}_i \Phi_i(\vec{r}), \quad (\text{C.6})$$

em que o potencial efetivo tem a forma

$$V_{\text{eff}}[n](\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k_C q_e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{\text{XC}}[n](\vec{r}), \quad (\text{C.7})$$

com

$$V_{\text{XC}}[n](\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n}(\vec{r}). \quad (\text{C.8})$$

A derivada variacional é dada pela variação $\delta E_{\text{XC}}[n]$ produzida por uma variação infinitésima δn da densidade, isto é

$$\delta E_{\text{XC}}[n] = \int_{-\infty}^{+\infty} V_{\text{XC}}[n](\vec{r}) \delta n(\vec{r}) d^3r. \quad (\text{C.9})$$

Observa-se que $V_{\text{XC}}[n](\vec{r})$ tem unidades de energia.

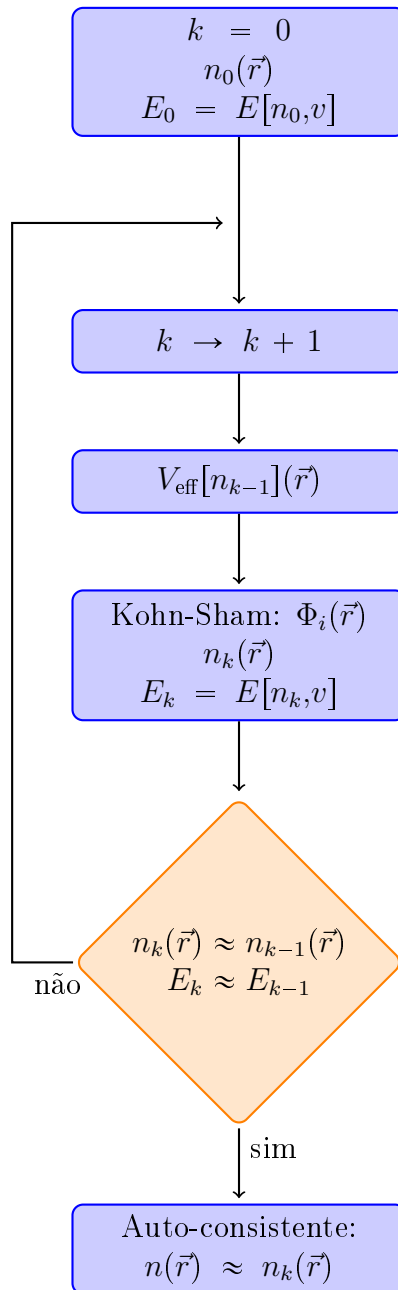
As equações de Kohn-Sham, dadas pela Equação (C.6), equivalem a um problema de autovalores de autovetores. Entretanto, o operador depende da densidade eletrônica, que por sua vez depende de N autovetores, como indica a Equação (C.1). Esse problema costuma ser resolvido iterativamente, como ilustra a Figura C.1. É construída uma sequência recorrente de densidades $n_k(\vec{r})$ e de energias $E_k = E[n_k, v]$. Para iniciar, é proposta uma densidade inicial $n_0(\vec{r})$ e é calculada a energia E_0 correspondente. Então, para cada valor de k : (i) é obtido o potencial efetivo $V_{\text{eff}}[n_{k-1}](\vec{r})$, (ii) são resolvidas as equações de Kohn-Sham, (iii) para cada combinação de N spin-orbitais é calculada uma possível densidade $n_k(\vec{r})$, dentre as quais é escolhida aquela que minimize E_k , (iv) é verificado se $n_k \approx n_{k-1}$ e $E_k \approx E_{k-1}$ com margens de erro prefixadas, (v) em caso negativo os passos de (i) a (iv) são repetidos para o seguinte valor de k ; em caso positivo chega-se a uma solução (aproximadamente) auto-consistente do problema.

A maior dificuldade prática da DFT está na falta de uma fórmula exata para o funcional de troca e correlação $E_{\text{XC}}[n]$.¹²³ Diferentes aproximações têm sido reportadas na literatura. A mais popular delas é a Aproximação da Densidade Local (com siglas LDA em Inglês).⁹⁵ Para cada \vec{r} , é usada a energia de troca e correlação por elétron $\epsilon_{\text{XC}}[n](\vec{r})$ num gás eletrônico uniforme e interagente de densidade $n(\vec{r})$, e o funcional de troca e correlação é proposto na forma

$$E_{\text{XC}}[n] = \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon_{\text{XC}}[n](\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r. \quad (\text{C.10})$$

Visando superar limitações da LDA, foi proposto o método GGA (siglas inglesas para Aproximação Generalizada do Gradiente). Este inclui uma dependência explícita do funcional de troca e correlação com o gradiente da densidade eletrônica.

Figura C.1: Diagrama da resolução auto-consistente das equações de Kohn-Sham.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Apêndice D

Matrizes de hopping com assimetria

Neste apêndice são apresentadas as matrizes de hopping que são afetadas pela assimetria do potencial em torno da linha que une os centros atômicos. Nos cálculos numéricos essa assimetria não é considerada. As equações aqui apresentadas fazem parte de perspectivas para novos cálculos numéricos.

No caso da matriz de interação entre orbitais rotacionados de átomos de molibdênio, o potencial é simétrico em relação ao plano $x' = 0$ e ao plano mediador dos átomos. Convém destacar que é assimétrico em relação ao plano $y' = 0$. Então, a matriz adota a forma:

$$\mathbb{V}_{\vec{0}, \vec{d}}^{(\text{MoMo})} = \tilde{\mathbb{W}}_{\text{Mo}, \vec{d}} \begin{pmatrix} V_{dd\sigma} & 0 & V_{dd}^{(13)} & V_{dd}^{(14)} & 0 \\ 0 & V'_{dd\pi} & 0 & 0 & V_{dd}^{(25)} \\ -V_{dd}^{(13)} & 0 & V''_{dd\pi} & V_{dd}^{(34)} & 0 \\ V_{dd}^{(14)} & 0 & -V_{dd}^{(34)} & V'_{dd\delta} & 0 \\ 0 & -V_{dd}^{(25)} & 0 & 0 & V''_{dd\delta} \end{pmatrix} \mathbb{W}_{\text{Mo}, \vec{d}}, \quad (\text{D.1})$$

com 9 parâmetros ajustáveis.

No caso da matriz de interação entre orbitais rotacionados de átomos de enxofre, o potencial é simétrico em relação ao plano mediador dos átomos. Convém destacar que é

assimétrico em relação aos plano $x' = 0$ e $y' = 0$. Então, a matriz adota a forma:

$$\mathbb{V}_{\vec{\rho}_{\pm}, \vec{d}}^{(\text{SS})} = \tilde{\mathbb{W}}_{\text{S}, \vec{d}} \begin{pmatrix} V_{ss\sigma} & V_{sp\sigma} & V_{sp}^{(13)} & V_{sp}^{(14)} \\ -V_{sp\sigma} & V_{pp\sigma} & V_{pp}^{(23)} & V_{pp}^{(24)} \\ V_{sp}^{(13)} & -V_{pp}^{(23)} & V'_{pp\pi} & V_{pp}^{(34)} \\ V_{sp}^{(14)} & -V_{pp}^{(24)} & V_{pp}^{(34)} & V''_{pp\pi} \end{pmatrix} \mathbb{W}_{\text{S}, \vec{d}}, \quad (\text{D.2})$$

com 10 parâmetros ajustáveis.

No caso da matriz de interação entre orbitais rotacionados de átomos de enxofre e molibdênio, o potencial é simétrico em relação ao plano $y' = 0$. Convém destacar que é assimétrico em relação ao plano $x' = 0$. Então, a matriz adota a forma:

$$\mathbb{V}_{\vec{\rho}_{\pm}, \vec{d}}^{(\text{SMo})} = \tilde{\mathbb{W}}_{\text{S}, \vec{d}} \begin{pmatrix} V_{sd\sigma} & V_{sd}^{(12)} & 0 & V_{sd}^{(14)} & 0 \\ V_{pd\sigma} & V_{pd}^{(22)} & 0 & V_{pd}^{(24)} & 0 \\ V_{pd}^{(31)} & V'_{pd\pi} & 0 & V_{pd}^{(34)} & 0 \\ 0 & 0 & V''_{pd\pi} & 0 & V_{pd}^{(45)} \end{pmatrix} \mathbb{W}_{\text{Mo}, \vec{d}}, \quad (\text{D.3})$$

com 11 parâmetros ajustáveis.

Assim, uma modelagem mais realista, que vai além da aproximação de dois centros, é mais flexível, pois acresce o número de parâmetros ajustáveis em 20. Enquanto as Equações (4.48), (4.49) e (4.50) trazem 10 parâmetros, as Equações (D.1), (D.2) e (D.3) contêm 30 parâmetros.

Apêndice E

Blocos das matrizes segundo a simetria

Neste apêndice são apresentadas as matrizes de energia e de sobreposição correspondentes aos três tipos de simetria discutidos na Seção 4.3. Como as matrizes são hermitianas, os termos abaixo da diagonal principal não são mostrados. Em vez disso, a abreviação c.c. indica que eles são conjugados complexos dos termos como os índices de linha e coluna trocados. Além disso $c = \cos(\beta)$ e $s = \sin(\beta)$ e $c_2 = \cos(2\beta) = c^2 - s^2$, onde $\beta = \arctg(h\sqrt{3}/a)$.

E.1 Ponto Γ

$$\mathbb{H}_{\Gamma}^{\mathcal{E},1} = \begin{pmatrix} E_{d_0} + \frac{3(V_{dd\sigma} + 3V_{dd\delta})}{2} & \frac{3(2-3c^2)V_{sd\sigma}}{\sqrt{2}} & \frac{3s((3c^2-2)V_{pd\sigma} - 2\sqrt{3}c^2V_{pd\pi})}{\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & E_s + 6V_{ss\sigma} + \bar{V}_{ss\sigma} & E_{sp} + \bar{V}_{sp\sigma} \\ \text{c.c.} & \text{c.c.} & E_{p_0} - \bar{V}_{pp\sigma} + 6V_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.1})$$

$$\mathbb{S}_{\Gamma}^{\mathcal{E},1} = \begin{pmatrix} 1 + \frac{3(S_{dd\sigma} + 3S_{dd\delta})}{2} & \frac{3(2-3c^2)S_{sd\sigma}}{\sqrt{2}} & \frac{3s((3c^2-2)S_{pd\sigma} - 2\sqrt{3}c^2S_{pd\pi})}{\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & 1 + 6S_{ss\sigma} + \bar{S}_{ss\sigma} & \bar{S}_{sp\sigma} \\ \text{c.c.} & \text{c.c.} & 1 - \bar{S}_{pp\sigma} + 6S_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.2})$$

$$\mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{E},\tau} = \begin{pmatrix} E_{d_2} + \frac{3(3V_{dd\sigma} + V_{dd\delta})}{4} + 3V_{dd\pi} & \frac{3ic^3(\sqrt{3}V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi})}{2\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & E_{p_1} + 3(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}) + \bar{V}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.3})$$

$$\mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{E},\tau} = \begin{pmatrix} 1 + \frac{3(3S_{dd\sigma} + S_{dd\delta})}{4} + 3S_{dd\pi} & \frac{3ic^3(\sqrt{3}S_{pd\sigma} - 2S_{pd\pi})}{2\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & 1 + 3(S_{pp\sigma} + S_{pp\pi}) + \bar{S}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.4})$$

$$\mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{E},\tau*} = (\mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{E},\tau})^*, \mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{E},\tau*} = (\mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{E},\tau})^*,$$

$$\mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{O},1} = \begin{pmatrix} E_s + 6V_{ss\sigma} - \bar{V}_{ss\sigma} & E_{sp} - \bar{V}_{sp\sigma} \\ \text{c.c.} & E_{p_0} + \bar{V}_{pp\sigma} + 6V_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.5})$$

$$\mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{O},1} = \begin{pmatrix} 1 + 6S_{ss\sigma} - \bar{S}_{ss\sigma} & -\bar{S}_{sp\sigma} \\ \text{c.c.} & 1 + \bar{S}_{pp\sigma} + 6S_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.6})$$

$$\mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{O},\tau} = \begin{pmatrix} E_{d_1} + 3(V_{dd\pi} + V_{dd\delta}) & -\frac{3s(\sqrt{3}c^2V_{pd\sigma} + 2s^2V_{pd\pi})}{\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & E_{p_1} + 3(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}) - \bar{V}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.7})$$

$$\mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{O},\tau} = \begin{pmatrix} 1 + 3(S_{dd\delta} + S_{dd\pi}) & -\frac{3s(\sqrt{3}c^2S_{pd\sigma} + 2s^2S_{pd\pi})}{\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & 1 + 3(S_{pp\sigma} + S_{pp\pi}) - \bar{S}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.8})$$

$$\mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{O},\tau*} = \mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{O},\tau}, \mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{O},\tau*} = \mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{O},\tau}, \mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{E},\mathcal{E},i} = \mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{E},1}, \mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{E},\mathcal{E},i} = \mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{E},1},$$

$$\mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{E},\mathcal{E},a} = \begin{pmatrix} E_{d_2} + \frac{3(3V_{dd\sigma} + V_{dd\delta})}{4} + 3V_{dd\pi} & \frac{3c^3(\sqrt{3}V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi})}{2\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & E_{p_1} + 3(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi}) + \bar{V}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.9})$$

$$\mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{E},\mathcal{E},a} = \begin{pmatrix} 1 + \frac{3(3S_{dd\sigma} + S_{dd\delta})}{4} + 3S_{dd\pi} & \frac{3c^3(\sqrt{3}S_{pd\sigma} - 2S_{pd\pi})}{2\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & 1 + 3(S_{pp\sigma} + S_{pp\pi}) + \bar{S}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.10})$$

$$\mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{E},\mathcal{O}} = \mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{E},\mathcal{E},a}, \quad \mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{E},\mathcal{O}} = \mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{E},\mathcal{E},a}, \quad \mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{O},\mathcal{E},i} = \mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{O},1}, \quad \mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{O},\mathcal{E},i} = \mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{O},1}, \quad \mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{O},\mathcal{O}} = \mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{O},\mathcal{E},a} = \mathbb{H}_\Gamma^{\mathcal{O},\tau},$$

$$\mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{O},\mathcal{O}} = \mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{O},\mathcal{E},a} = \mathbb{S}_\Gamma^{\mathcal{O},\tau}.$$

E.2 Ponto K

$$\mathbb{H}_K^{\mathcal{E},1} = \begin{pmatrix} E_{d_0} - \frac{3(V_{dd\sigma} + 3V_{dd\delta})}{4} & -\frac{3ic((3c^2-2)V_{pd\sigma} + 2\sqrt{3}s^2V_{pd\pi})}{2} \\ \text{c.c.} & E_{p_1} - \frac{3(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi})}{2} + \bar{V}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.11})$$

$$\mathbb{S}_K^{\mathcal{E},1} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{3(S_{dd\sigma} + 3S_{dd\delta})}{4} & -\frac{3ic((3c^2-2)S_{pd\sigma} + 2\sqrt{3}s^2S_{pd\pi})}{2} \\ \text{c.c.} & 1 - \frac{3(S_{pp\sigma} + S_{pp\pi})}{2} + \bar{S}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.12})$$

$$\mathbb{H}_K^{\mathcal{E},\tau} = \begin{pmatrix} E_{d_2} - \frac{3(3V_{dd\sigma} + 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta})}{8} & -\frac{3\sqrt{3}c^2V_{sd\sigma}}{2} & \frac{3c^2s(\sqrt{3}V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi})}{2} \\ \text{c.c.} & E_s - 3V_{ss\sigma} + \bar{V}_{ss\sigma} & E_{sp} + \bar{V}_{sp\sigma} \\ \text{c.c.} & \text{c.c.} & E_{p_0} - \bar{V}_{pp\sigma} - 3V_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.13})$$

$$\mathbb{S}_K^{\mathcal{E},\tau} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{3(3S_{dd\sigma} + 4S_{dd\pi} + S_{dd\delta})}{8} & -\frac{3\sqrt{3}c^2S_{sd\sigma}}{2} & \frac{3c^2s(\sqrt{3}S_{pd\sigma} - 2S_{pd\pi})}{2} \\ \text{c.c.} & 1 - 3S_{ss\sigma} + \bar{S}_{ss\sigma} & \bar{S}_{sp\sigma} \\ \text{c.c.} & \text{c.c.} & 1 - \bar{S}_{pp\sigma} - 3S_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.14})$$

$$\mathbb{H}_K^{\mathcal{E},\tau^*} = \begin{pmatrix} E_{d_2} - \frac{3(3V_{dd\sigma} + 4V_{dd\pi} + V_{dd\delta})}{8} & \frac{3ic(\sqrt{3}c^2V_{pd\sigma} + 2(2-c^2)V_{pd\pi})}{2\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & E_{p_1} - \frac{3(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi})}{2} + \bar{V}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.15})$$

$$\mathbb{S}_K^{\mathcal{E},\tau^*} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{3(3S_{dd\sigma} + 4S_{dd\pi} + S_{dd\delta})}{8} & \frac{3ic(\sqrt{3}c^2S_{pd\sigma} + 2(2-c^2)S_{pd\pi})}{2\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & 1 - \frac{3(S_{pp\sigma} + S_{pp\pi})}{2} + \bar{S}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.16})$$

$$\mathbb{H}_K^{\mathcal{O},1} = \begin{pmatrix} E_{p_1} - \frac{3(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi})}{2} - \bar{V}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.17})$$

$$\mathbb{S}_K^{\mathcal{O},1} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{3(S_{pp\sigma} + S_{pp\pi})}{2} - \bar{S}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.18})$$

$$\mathbb{H}_K^{\mathcal{O},\tau} = \begin{pmatrix} E_{d_1} - \frac{3(V_{dd\pi} + V_{dd\delta})}{2} & -3i\sqrt{3}csV_{sd\sigma} & 3ic(s^2\sqrt{3}V_{pd\sigma} + c_2V_{pd\pi}) \\ \text{c.c.} & E_s - 3V_{ss\sigma} - \bar{V}_{ss\sigma} & E_{sp} - \bar{V}_{sp\sigma} \\ \text{c.c.} & \text{c.c.} & E_{p_0} + \bar{V}_{pp\sigma} - 3V_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.19})$$

$$\mathbb{S}_K^{\mathcal{O},\tau} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{3(S_{dd\pi} + S_{dd\delta})}{2} & -3i\sqrt{3}csS_{sd\sigma} & 3ic(s^2\sqrt{3}S_{pd\sigma} + c_2S_{pd\pi}) \\ \text{c.c.} & 1 - 3S_{ss\sigma} - \bar{S}_{ss\sigma} & -\bar{S}_{sp\sigma} \\ \text{c.c.} & \text{c.c.} & 1 + \bar{S}_{pp\sigma} - 3S_{pp\pi} \end{pmatrix}, \quad (\text{E.20})$$

$$\mathbb{H}_K^{\mathcal{O},\tau^*} = \begin{pmatrix} E_{d_1} - \frac{3(V_{dd\pi} + V_{dd\delta})}{2} & \frac{3c^2s(\sqrt{3}V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi})}{\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & E_{p_1} - \frac{3(V_{pp\sigma} + V_{pp\pi})}{2} - \bar{V}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.21})$$

$$\mathbb{S}_K^{\mathcal{O},\tau^*} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{3(S_{dd\pi} + S_{dd\delta})}{2} & \frac{3c^2s(\sqrt{3}S_{pd\sigma} - 2S_{pd\pi})}{\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & 1 - \frac{3(S_{pp\sigma} + S_{pp\pi})}{2} - \bar{S}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.22})$$

E.3 Ponto M

$$\mathbb{H}_M^{\mathcal{E},\mathcal{O}} = \begin{pmatrix} E_{d_2} - \frac{3(3V_{dd\sigma} + V_{dd\delta})}{4} + V_{dd\pi} & -\frac{c(3\sqrt{3}c^2V_{pd\sigma} + 2(4-3c^2)V_{pd\pi})}{2\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & E_{p_1} + V_{pp\sigma} - 3V_{pp\pi} + \bar{V}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.23})$$

$$\mathbb{S}_M^{\mathcal{E},\mathcal{O}} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{3(3S_{dd\sigma} + S_{dd\delta})}{4} + S_{dd\pi} & -\frac{c(3\sqrt{3}c^2S_{pd\sigma} + 2(4-3c^2)S_{pd\pi})}{2\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & 1 + S_{pp\sigma} - 3S_{pp\pi} + \bar{S}_{ss\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.24})$$

$$\mathbb{H}_M^{\mathcal{O},\mathcal{O}} = \begin{pmatrix} E_{d_1} + V_{dd\pi} - 3V_{dd\delta} & \frac{s(3\sqrt{3}c^2V_{pd\sigma} + 2(1-3c^2)V_{pd\pi})}{\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & E_{p_1} + V_{pp\sigma} - 3V_{pp\pi} - \bar{V}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.25})$$

$$S_M^{\mathcal{O},\mathcal{O}} = \begin{pmatrix} 1 + S_{dd\pi} - 3S_{dd\delta} & \frac{s(3\sqrt{3}c^2 S_{pd\sigma} + 2(1-3c^2)S_{pd\pi})}{\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & 1 + S_{pp\sigma} - 3S_{pp\pi} - \bar{V}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.26})$$

$$\begin{pmatrix}
E_{d_0} - \frac{V_{dd\sigma} + 3V_{dd\delta}}{2} & \sqrt{3}(V_{dd\delta} - V_{dd\sigma}) & \frac{(3c^2 - 2)V_{sd\sigma}}{\sqrt{2}} & \frac{s((2 - 3c^2)V_{pd\sigma} + 2\sqrt{3}c^2V_{pd\pi})}{\sqrt{2}} & \sqrt{2}c((3c^2 - 2)V_{pd\sigma} + 2\sqrt{3}s^2V_{pd\pi}) \\
\text{c.c.} & E_{d_2} + \frac{3V_{dd\sigma} + V_{dd\delta}}{4} - 3V_{dd\pi} & -\sqrt{6}c^2V_{sd\sigma} & \sqrt{2}c^2s(\sqrt{3}V_{pd\sigma} - 2V_{pd\pi}) & \frac{c(2(4 - c^2)V_{pd\pi} + \sqrt{3}c^2V_{pd\sigma})}{2\sqrt{2}} \\
\text{c.c.} & \text{c.c.} & E_s - 2V_{ss\sigma} + \bar{V}_{ss\sigma} & E_{sp} + \bar{V}_{sp\sigma} & 0 \\
\text{c.c.} & \text{c.c.} & \text{c.c.} & E_{p_0} - \bar{V}_{pp\sigma} - 2V_{pp\pi} & 0 \\
\text{c.c.} & \text{c.c.} & 0 & 0 & E_{p_1} - 3V_{pp\sigma} + V_{pp\pi} + \bar{V}_{pp\pi}
\end{pmatrix} \quad (\text{E.27})$$

 $\text{IH}_M^{\mathcal{E}, \mathcal{E}} =$

$$\begin{pmatrix}
1 - \frac{S_{dd\sigma} + 3S_{dd\delta}}{2} & \sqrt{3}(S_{dd\delta} - S_{dd\sigma}) & \frac{(3c^2 - 2)S_{sd\sigma}}{\sqrt{2}} & \frac{s((2 - 3c^2)S_{pd\sigma} + 2\sqrt{3}c^2S_{pd\pi})}{\sqrt{2}} & \sqrt{2}c((3c^2 - 2)S_{pd\sigma} + 2\sqrt{3}s^2S_{pd\pi}) \\
\text{c.c.} & 1 + \frac{3S_{dd\sigma} + S_{dd\delta}}{4} - 3S_{dd\pi} & -\sqrt{6}c^2S_{sd\sigma} & \sqrt{2}c^2s(\sqrt{3}S_{pd\sigma} - 2S_{pd\pi}) & \frac{c(2(4 - c^2)S_{pd\pi} + \sqrt{3}c^2S_{pd\sigma})}{2\sqrt{2}} \\
\text{c.c.} & \text{c.c.} & 1 - 2S_{ss\sigma} + \bar{S}_{ss\sigma} & \bar{S}_{sp\sigma} & 0 \\
\text{c.c.} & \text{c.c.} & \text{c.c.} & 1 - \bar{S}_{pp\sigma} - 2S_{pp\pi} & 0 \\
\text{c.c.} & \text{c.c.} & 0 & 0 & 1 - 3S_{pp\sigma} + S_{pp\pi} + \bar{S}_{pp\pi}
\end{pmatrix} \quad (\text{E.28})$$

 $\mathbb{S}_M^{\mathcal{E}, \mathcal{E}} =$

$$\mathbb{H}_M^{O,\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} E_{d_1} - 3V_{dd\pi} + V_{dd\delta} & 2\sqrt{6}scV_{sd\sigma} & -2\sqrt{2}c(\sqrt{3}s^2V_{pd\sigma} + c_2V_{pd\pi}) & \frac{s(2(1+c^2)V_{pd\pi} - \sqrt{3}c^2V_{pd\sigma})}{\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & E_s - 2V_{ss\sigma} - \bar{V}_{ss\sigma} & E_{sp} - \bar{V}_{sp\sigma} & 0 \\ \text{c.c.} & \text{c.c.} & E_{p_0} + \bar{V}_{pp\sigma} - 2V_{pp\pi} & 0 \\ \text{c.c.} & 0 & 0 & E_{p_1} - 3V_{pp\sigma} + V_{pp\pi} - \bar{V}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.29})$$

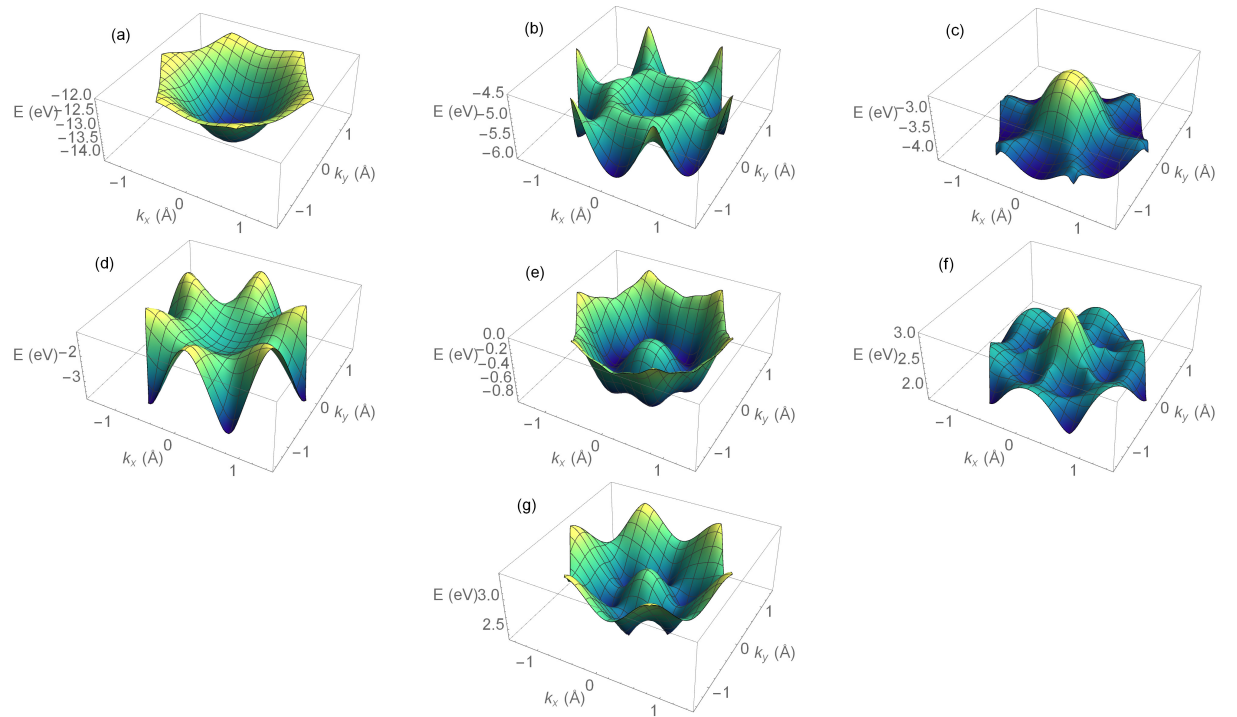
$$\mathbb{S}_M^{O,\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} 1 - 3S_{dd\pi} + S_{dd\delta} & 2\sqrt{6}scS_{sd\sigma} & -2\sqrt{2}c(\sqrt{3}s^2S_{pd\sigma} + c_2S_{pd\pi}) & \frac{s(2(1+c^2)S_{pd\pi} - \sqrt{3}c^2S_{pd\sigma})}{\sqrt{2}} \\ \text{c.c.} & 1 - 2S_{ss\sigma} - \bar{S}_{ss\sigma} & -\bar{S}_{sp\sigma} & 0 \\ \text{c.c.} & \text{c.c.} & 1 + \bar{S}_{pp\sigma} - 2S_{pp\pi} & 0 \\ \text{c.c.} & 0 & 0 & 1 - 3S_{pp\sigma} + S_{pp\pi} - \bar{S}_{pp\pi} \end{pmatrix} \quad (\text{E.30})$$

Apêndice F

Gráficos 2D e 3D de cada banda

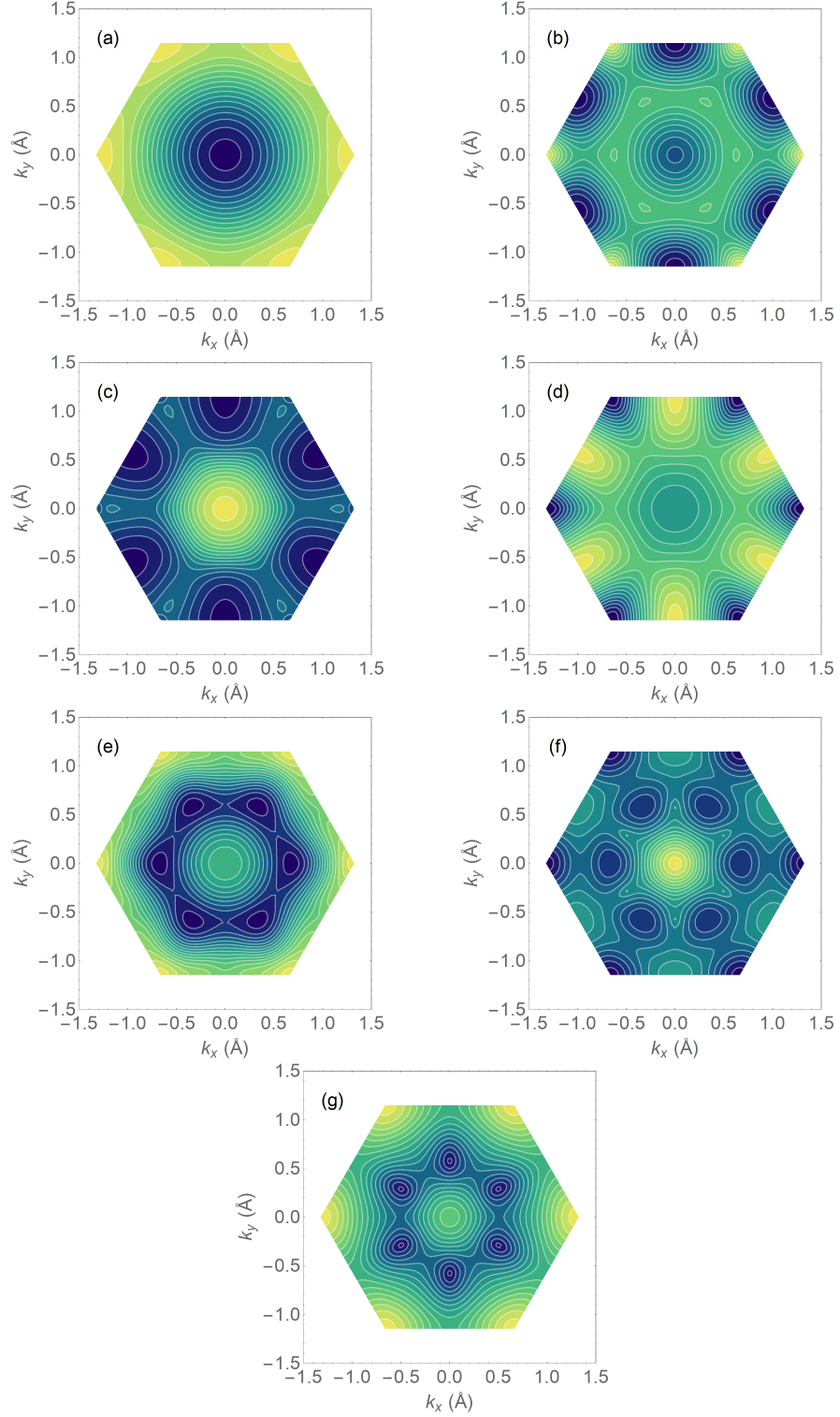
Neste apêndice são apresentados gráficos tridimensionais e bidimensionais de cada uma das bandas obtidas pelo método tight binding, na configuração TBM-30. As Figuras F.1 e F.2 são para as funções de Bloch simétricas em relação ao plano $z = 0$, enquanto as Figuras F.3 e F.4, para as antissimétricas.

Figura F.1: Gráficos das bandas de energia da monocamada de MoS₂ correspondentes a funções de Bloch pares em relação ao plano $z = 0$.



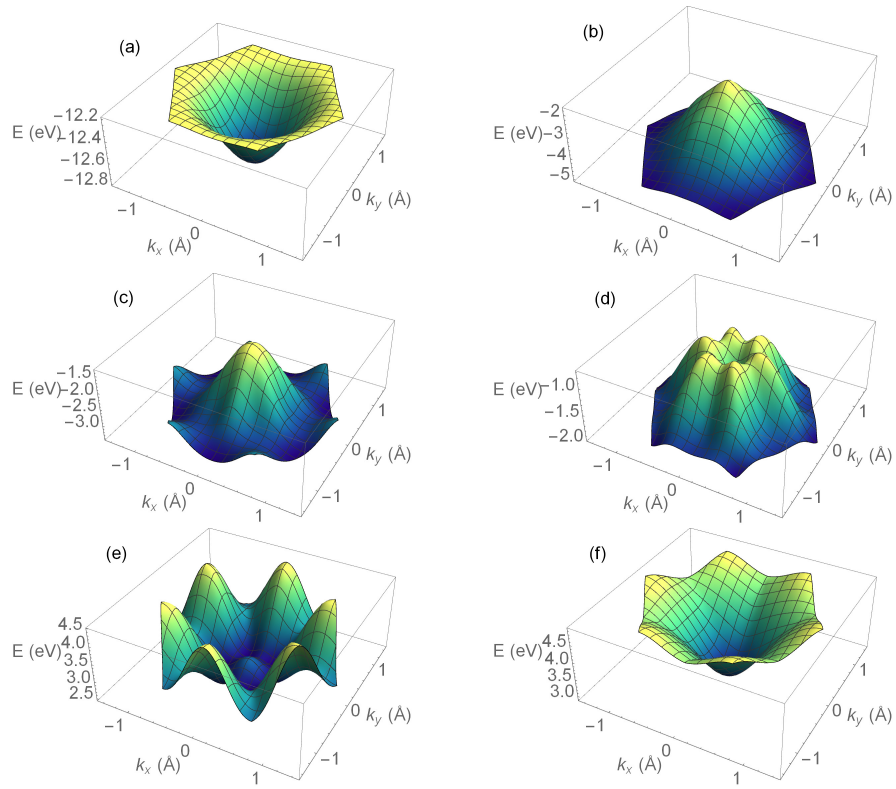
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura F.2: Curvas de nível das bandas de energia da monocamada de MoS₂ correspondentes a funções de Bloch pares em relação ao plano $z = 0$. As cores mais claras correspondem aos valores de energia maiores (ver Figura F.1).



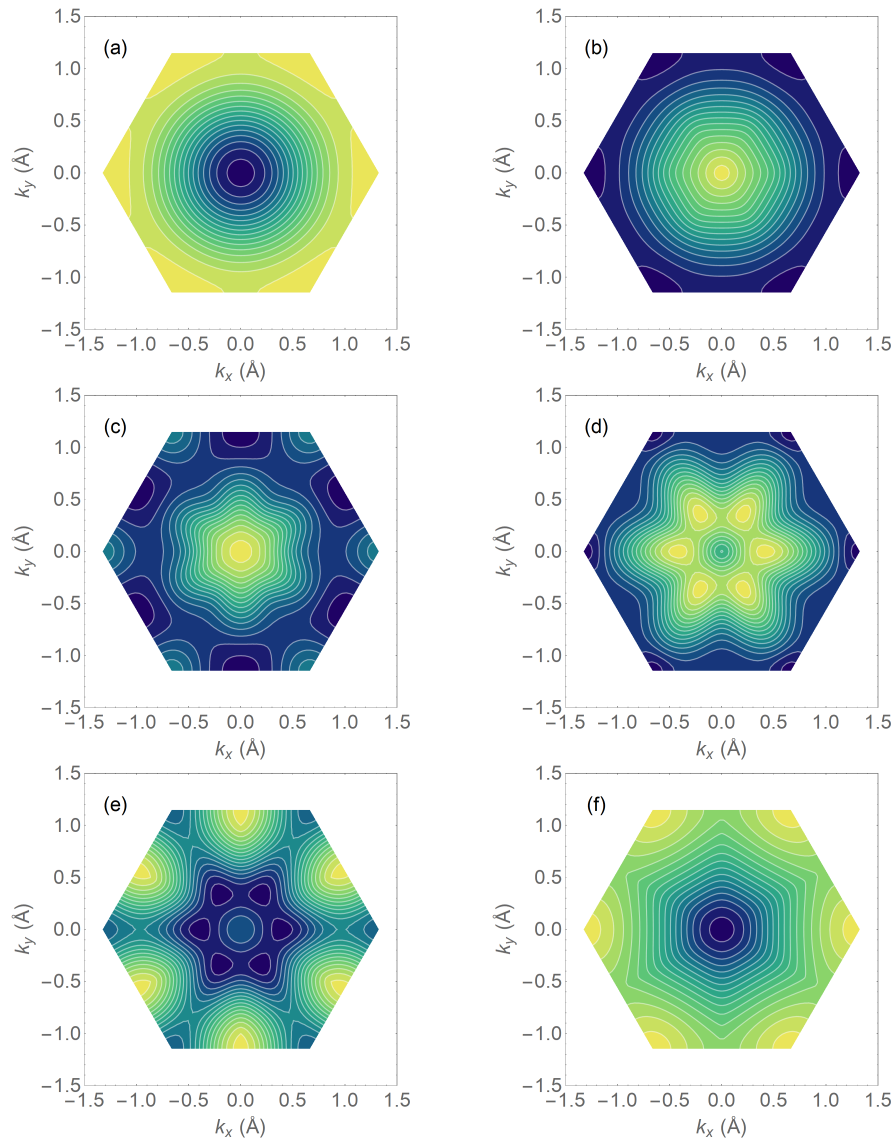
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura F.3: Como na Figura F.1, mas para estados ímpares em relação ao plano $z = 0$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura F.4: Como na Figura F.2, mas para estados ímpares em relação ao plano $z = 0$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Anexo I

PWscf: input file do cálculo auto-consistente

```
1 &CONTROL
2     calculation = 'scf',
3     restart_mode = 'from_scratch',
4     pseudo_dir = 'pseudo/',
5     outdir = 'tmp/',
6     prefix = 'MoS2',
7 /
8 &SYSTEM
9     ibrav = 4,
10     a = 3.160000000,
11     c = 7.800000000,
12     nat = 3,
13     ntyp = 2,
14     occupations = 'smearing',
15     smearing = 'methfessel-paxton',
16     degauss = 0.02,
17     ecutwfc = 80,
18     ecutrho = 400,
19     nbnd = 21,
20 /
21 &ELECTRONS
22     conv_thr = 1.0d-10,
23     mixing_mode = 'plain',
24     mixing_beta = 0.7,
```

```
25 diagonalization = 'cg',
26 /
27 ATOMIC_SPECIES
28 Mo 95.960 Mo.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
29 S 32.065 S.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
30
31 ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
32 Mo 0.000000000 0.000000000 0.000000000
33 S 0.000000000 1.824426851 1.560000000
34 S 0.000000000 1.824426851 -1.560000000
35
36 K_POINTS {automatic}
37 21 21 1 0 0 0
```

Anexo II

PWscf: input file do cálculo das bandas

```
1 &CONTROL
2     calculation = 'bands',
3     restart_mode = 'from_scratch',
4     pseudo_dir = 'pseudo/',
5     outdir = 'tmp/',
6     prefix = 'MoS2',
7     verbosity = 'high',
8 /
9 &SYSTEM
10     ibrav = 4,
11     a = 3.160000000,
12     c = 7.800000000,
13     nat = 3,
14     ntyp = 2,
15     occupations = 'smearing',
16     smearing = 'methfessel-paxton',
17     degauss = 0.02,
18     ecutwfc = 80,
19     ecutrho = 400,
20     nbnd = 21,
21 /
22 &ELECTRONS
23     conv_thr = 1.0d-10,
24     mixing_mode = 'plain',
25     mixing_beta = 0.7,
26     diagonalization = 'cg',
27 /
```

```

28 ATOMIC_SPECIES
29 Mo 95.960 Mo.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
30 S 32.065 S.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
31
32 ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
33 Mo 0.000000000 0.000000000 0.000000000
34 S 0.000000000 1.824426851 1.560000000
35 S 0.000000000 1.824426851 -1.560000000
36
37 K_POINTS {crystal}
38 493
39 0.000000000 0.000000000 0.000000000 0.000000000
40 0.001633987 0.001633987 0.000000000 0.000000000
41 0.003267974 0.003267974 0.000000000 0.000000000
42 .
43 .
44 .
45 0.000000000 0.005555556 0.000000000 0.000000000
46 0.000000000 0.002777778 0.000000000 0.000000000
47 0.000000000 0.000000000 0.000000000 0.000000000

```

Anexo III

Quantum Espresso: input file do cálculo das projeções

```
1 &projwfc
2   prefix  = 'MoS2'
3   outdir='tmp'
4   lwrite_overlaps = .false.
5   filpdos = 'MoS2.pdos.dat'
6 /
```

Anexo IV

Quantum Espresso: output file do cálculo das projeções

```
1
2   Program PROJWFC v.7.1 starts on 20Nov2022 at   6:44:15
3
4   This program is part of the open-source Quantum ESPRESSO suite
5   for quantum simulation of materials; please cite
6       "P. Giannozzi et al., J. Phys.:Condens. Matter 21 395502 (2009)
7   ;
8       "P. Giannozzi et al., J. Phys.:Condens. Matter 29 465901 (2017)
9   ;
10      "P. Giannozzi et al., J. Chem. Phys. 152 154105 (2020);
11      URL http://www.quantum-espresso.org",
12      in publications or presentations arising from this work. More
13      details at
14      http://www.quantum-espresso.org/quote
15
16      Serial version
17      8223 MiB available memory on the printing compute node when the
18      environment starts
19
20      Reading xml data from directory:
21
22      tmp/MoS2.save/
23      file Mo.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF: wavefunction(s)   4S 4D
```

```

renormalized
21   file S.pbe-n-kjpaw_psl.1.1.0.0.UPF: wavefunction(s)  3S 3P
renormalized
22
23   IMPORTANT: XC functional enforced from input :
24   Exchange-correlation= PBE
25               (   1   4   3   4   0   0   0)
26   Any further DFT definition will be discarded
27   Please, verify this is what you really want
28
29
30   G-vector sticks info
31   -----
32   sticks:      dense   smooth      PW      G-vecs:      dense   smooth
33   PW
34   Sum          967      769      235          61299      43907
35   6843
36
37   Using Slab Decomposition
38
39   Gaussian broadening (read from file): ngauss,degauss=  1
40   0.020000
41
42   Calling projwave ....
43
44   Problem Sizes
45   natomwfc =          18
46   nbnd      =          21
47   nkstot    =           7
48   npwx      =        5543
49   nkb       =          54
50
51   Atomic states used for projection
52   (read from pseudopotential files):
53
54   state #    1: atom    1 (Mo ), wfc    1 (l=0 m= 1)

```

```

55     state #    2: atom    1 (Mo ), wfc    2 (l=0 m= 1)
56     state #    3: atom    1 (Mo ), wfc    3 (l=1 m= 1)
57     state #    4: atom    1 (Mo ), wfc    3 (l=1 m= 2)
58     state #    5: atom    1 (Mo ), wfc    3 (l=1 m= 3)
59     state #    6: atom    1 (Mo ), wfc    4 (l=2 m= 1)
60     state #    7: atom    1 (Mo ), wfc    4 (l=2 m= 2)
61     state #    8: atom    1 (Mo ), wfc    4 (l=2 m= 3)
62     state #    9: atom    1 (Mo ), wfc    4 (l=2 m= 4)
63     state #   10: atom    1 (Mo ), wfc    4 (l=2 m= 5)
64     state #   11: atom    2 (S  ), wfc    1 (l=0 m= 1)
65     state #   12: atom    2 (S  ), wfc    2 (l=1 m= 1)
66     state #   13: atom    2 (S  ), wfc    2 (l=1 m= 2)
67     state #   14: atom    2 (S  ), wfc    2 (l=1 m= 3)
68     state #   15: atom    3 (S  ), wfc    1 (l=0 m= 1)
69     state #   16: atom    3 (S  ), wfc    2 (l=1 m= 1)
70     state #   17: atom    3 (S  ), wfc    2 (l=1 m= 2)
71     state #   18: atom    3 (S  ), wfc    2 (l=1 m= 3)
72
73     k =      0.000000000000  0.000000000000  0.000000000000
74 ==== e(    1) =      -53.86851 eV ====
75     psi = 0.961*[#    1]+0.015*[#    2]+0.010*[#   12]+0.010*[#
76     16]+0.002*[#    6]
77     +0.002*[#   11]+0.002*[#   15]
78     |psi|^2 = 1.000
79 ==== e(    2) =      -28.01496 eV ====
80     psi = 0.008*[#   11]+0.008*[#   15]
81     |psi|^2 = 0.015
82 ==== e(    3) =      -27.79679 eV ====
83     psi = 0.998*[#    4]+0.978*[#    3]+0.004*[#   12]+0.004*[#
84     16]+0.001*[#   13]
85     +0.001*[#   17]
86     |psi|^2 = 1.985
87 ==== e(    4) =      -27.79679 eV ====
88     psi = 0.998*[#    5]+0.001*[#   14]+0.001*[#   18]
89     |psi|^2 = 1.000
90 ==== e(    5) =       -7.18963 eV ====
91     psi = 0.383*[#    2]+0.292*[#   11]+0.292*[#   15]+0.019*[#
92     1]+0.006*[#   12]
93     +0.006*[#   16]+0.001*[#    6]

```



```

91     |psi|^2 = 0.999
92 ==== e( 6) =      -5.84652 eV ====
93     psi = 0.491*[# 11]+0.491*[# 15]
94     |psi|^2 = 0.981
95 ==== e( 7) =      1.25333 eV ====
96     psi = 0.297*[# 6]+0.037*[# 2]+0.035*[# 11]+0.035*[#
15]+0.019*[# 1]
97         +0.015*[# 3]
98     |psi|^2 = 0.439
99 ==== e( 8) =      4.36724 eV ====
100    psi = 0.663*[# 9]+0.162*[# 14]+0.162*[# 18]
101    |psi|^2 = 0.989
102 ==== e( 9) =      4.36724 eV ====
103    psi = 0.663*[# 10]+0.162*[# 13]+0.162*[# 17]
104    |psi|^2 = 0.989
105 ==== e( 10) =     5.35381 eV ====
106    psi = 0.162*[# 12]+0.162*[# 16]
107    |psi|^2 = 0.326
108 ==== e( 11) =     5.50495 eV ====
109    psi = 0.564*[# 7]+0.493*[# 12]+0.493*[# 16]+0.211*[#
13]+0.211*[# 17]
110        +0.008*[# 3]
111    |psi|^2 = 1.978
112 ==== e( 12) =     5.50495 eV ====
113    psi = 0.564*[# 8]+0.211*[# 14]+0.211*[# 18]
114    |psi|^2 = 0.986
115 ==== e( 13) =     6.80566 eV ====
116    psi = 0.621*[# 6]+0.168*[# 12]+0.168*[# 16]+0.004*[#
11]+0.004*[# 15]
117        +0.003*[# 2]+0.001*[# 1]
118    |psi|^2 = 0.968
119 ==== e( 14) =     9.82326 eV ====
120    psi = 0.402*[# 8]+0.281*[# 14]+0.281*[# 18]
121    |psi|^2 = 0.966
122 ==== e( 15) =     9.82326 eV ====
123    psi = 0.402*[# 7]+0.281*[# 13]+0.281*[# 17]
124    |psi|^2 = 0.966
125 ==== e( 16) =    10.06659 eV ====
126    psi = 0.333*[# 13]+0.333*[# 17]+0.318*[# 10]+0.001*[# 4]

```

```

127     |psi|^2 = 0.985
128 ==== e( 17) =      10.06659 eV ====
129     psi = 0.333*[# 14]+0.333*[# 18]+0.318*[# 9]+0.001*[# 5]
130     |psi|^2 = 0.984
131 ==== e( 18) =      12.75976 eV ====
132     psi = 0.402*[# 2]+0.122*[# 11]+0.122*[# 15]+0.050*[# 6]
133     |psi|^2 = 0.696
134 ==== e( 19) =      13.71758 eV ====
135     psi = 0.088*[# 2]+0.024*[# 12]+0.024*[# 16]+0.022*[#
136         11]+0.022*[# 15]
137         +0.014*[# 6]
138     |psi|^2 = 0.193
139 ==== e( 20) =      16.11333 eV ====
140     psi = 0.001*[# 11]+0.001*[# 15]
141     |psi|^2 = 0.002
142 ==== e( 21) =      17.78564 eV ====
143     psi = 0.003*[# 14]+0.003*[# 18]+0.002*[# 9]
144     |psi|^2 = 0.009
145     k =      0.1666666670  0.2886751352  0.0000000000
146 ==== e( 1) =      -53.84276 eV ====
147     psi = 0.973*[# 1]+0.006*[# 12]+0.006*[# 16]+0.004*[#
148         14]+0.004*[# 18]
149         +0.002*[# 13]+0.002*[# 17]+0.001*[# 11]+0.001*[# 15]
150     |psi|^2 = 1.000
151 ==== e( 2) =      -28.03069 eV ====
152     psi = 0.731*[# 5]+0.245*[# 4]+0.008*[# 2]+0.002*[#
153         11]+0.002*[# 15]
154         +0.002*[# 12]+0.002*[# 16]+0.001*[# 6]
155     |psi|^2 = 0.995
156 ==== e( 3) =      -27.96406 eV ====
157     psi = 0.004*[# 12]+0.004*[# 16]+0.004*[# 14]+0.004*[#
158         18]+0.003*[# 11]
159         +0.003*[# 15]+0.002*[# 13]+0.002*[# 17]
160     |psi|^2 = 0.024
161 ==== e( 4) =      -27.87419 eV ====
162     psi = 0.743*[# 4]+0.249*[# 5]+0.245*[# 3]+0.001*[#
163         13]+0.001*[# 14]
164         +0.001*[# 17]+0.001*[# 9]+0.001*[# 18]

```

```

161 |psi|^2 = 1.247
162 ==== e( 5) = -6.09887 eV ====
163 psi = 0.354*[# 11]+0.354*[# 15]+0.201*[# 2]+0.016*[#
164 9]+0.011*[# 14]
165 +0.011*[# 18]+0.010*[# 10]+0.008*[# 12]+0.008*[#
166 16]+0.008*[# 5]
167 +0.006*[# 1]+0.004*[# 13]+0.004*[# 17]+0.003*[#
168 4]+0.002*[# 6]
169
170 |psi|^2 = 0.999
171 ==== e( 6) = -5.40220 eV ====
172 psi = 0.426*[# 11]+0.426*[# 15]+0.077*[# 8]+0.029*[#
173 7]+0.012*[# 14]
174 +0.012*[# 18]+0.004*[# 13]+0.004*[# 17]+0.004*[#
175 12]+0.004*[# 16]
176 +0.003*[# 3]
177 |psi|^2 = 1.000
178 ==== e( 7) = 1.97261 eV ====
179 psi = 0.195*[# 9]+0.134*[# 6]+0.098*[# 14]+0.098*[#
180 18]+0.070*[# 10]
181 +0.033*[# 13]+0.033*[# 17]+0.009*[# 3]+0.004*[#
182 5]+0.003*[# 4]
183 +0.001*[# 11]+0.001*[# 15]
184 |psi|^2 = 0.681
185 ==== e( 8) = 3.13088 eV ====
186 psi = 0.107*[# 2]+0.093*[# 14]+0.093*[# 18]+0.084*[#
187 9]+0.057*[# 11]
188 +0.057*[# 15]+0.053*[# 10]+0.041*[# 6]+0.031*[#
189 13]+0.031*[# 17]
190 +0.011*[# 1]+0.004*[# 12]+0.004*[# 16]+0.003*[#
191 5]+0.002*[# 4]
192
193 |psi|^2 = 0.671
194 ==== e( 9) = 3.28886 eV ====
195 psi = 0.236*[# 7]+0.217*[# 14]+0.217*[# 18]+0.088*[#
196 13]+0.088*[# 17]
197 +0.083*[# 8]+0.028*[# 12]+0.028*[# 16]+0.003*[#
198 11]+0.003*[# 15]
199 +0.002*[# 3]

```

```

188 |psi|^2 = 0.991
189 ==== e( 10) =      3.79303 eV ====
190 psi = 0.278*[# 8]+0.135*[# 7]+0.120*[# 13]+0.120*[#
191 17]+0.088*[# 12]
192      +0.088*[# 16]+0.048*[# 14]+0.048*[# 18]+0.015*[#
193 11]+0.015*[# 15]
194
195 |psi|^2 = 0.954
196 ==== e( 11) =      5.02167 eV ====
197 psi = 0.233*[# 13]+0.233*[# 17]+0.138*[# 10]+0.122*[#
198 6]+0.105*[# 12]
199      +0.105*[# 16]+0.079*[# 14]+0.079*[# 18]+0.074*[#
200 9]+0.003*[# 5]
201      +0.003*[# 11]+0.003*[# 15]+0.002*[# 4]
202
203 |psi|^2 = 1.181
204 ==== e( 12) =      6.01212 eV ====
205 psi = 0.120*[# 12]+0.120*[# 16]+0.105*[# 14]+0.105*[#
206 18]+0.100*[# 13]
207      +0.100*[# 17]+0.023*[# 7]+0.009*[# 11]+0.009*[#
208 15]+0.008*[# 8]
209
210 |psi|^2 = 0.698
211 ==== e( 13) =      6.17567 eV ====
212 psi = 0.342*[# 6]+0.206*[# 9]+0.201*[# 10]+0.046*[#
213 12]+0.046*[# 16]
214      +0.036*[# 14]+0.036*[# 18]+0.024*[# 13]+0.024*[#
215 17]+0.011*[# 11]
216      +0.011*[# 15]+0.001*[# 2]
217
218 |psi|^2 = 0.985
219 ==== e( 14) =      8.83814 eV ====
220 psi = 0.253*[# 9]+0.165*[# 10]+0.097*[# 6]+0.093*[#
221 14]+0.093*[# 18]
222      +0.050*[# 13]+0.050*[# 17]+0.024*[# 12]+0.024*[#
223 16]+0.007*[# 11]
224      +0.007*[# 15]+0.003*[# 2]
225
226 |psi|^2 = 0.866
227 ==== e( 15) =      9.48168 eV ====
228 psi = 0.327*[# 10]+0.199*[# 6]+0.116*[# 9]+0.096*[#
229 13]+0.096*[# 17]

```

```

216         +0.064*[# 12]+0.064*[# 16]+0.043*[# 14]+0.043*[#
18]+0.021*[# 2]
217
218     |psi|^2 = 1.071
219 ==== e( 16) =      9.78485 eV ====
220     psi = 0.392*[# 7]+0.208*[# 8]+0.060*[# 14]+0.060*[#
18]+0.050*[# 12]
221         +0.050*[# 16]+0.039*[# 13]+0.039*[# 17]+0.029*[#
11]+0.029*[# 15]
222
223     |psi|^2 = 0.955
224 ==== e( 17) =     11.30018 eV ====
225     psi = 0.316*[# 8]+0.150*[# 7]+0.144*[# 13]+0.144*[#
17]+0.049*[# 12]
226         +0.049*[# 16]+0.049*[# 14]+0.049*[# 18]+0.014*[#
11]+0.014*[# 15]
227
228     |psi|^2 = 0.978
229 ==== e( 18) =     14.24419 eV ====
230     psi = 0.148*[# 2]+0.144*[# 12]+0.144*[# 16]+0.043*[#
6]+0.013*[# 11]
231         +0.013*[# 15]+0.009*[# 14]+0.009*[# 18]+0.005*[#
9]+0.004*[# 13]
232         +0.004*[# 17]+0.002*[# 10]+0.002*[# 1]
233     |psi|^2 = 0.538
234 ==== e( 19) =     15.88866 eV ====
235     psi = 0.234*[# 2]+0.023*[# 11]+0.023*[# 15]+0.019*[#
14]+0.019*[# 18]
236         +0.018*[# 9]+0.011*[# 13]+0.011*[# 17]+0.008*[#
10]+0.004*[# 1]
237         +0.004*[# 12]+0.004*[# 16]+0.003*[# 6]
238     |psi|^2 = 0.380
239 ==== e( 20) =     16.58345 eV ====
240     psi = 0.004*[# 12]+0.004*[# 16]+0.001*[# 8]
241     |psi|^2 = 0.014
242 ==== e( 21) =     17.10907 eV ====
243     psi = 0.113*[# 2]+0.019*[# 9]+0.014*[# 11]+0.014*[#
15]+0.007*[# 10]
244         +0.006*[# 12]+0.006*[# 16]+0.003*[# 13]+0.003*[#

```

```

14]+0.003*[# 17]
245         +0.003*[# 18]+0.001*[# 1]
246 |psi|^2 = 0.191
247
248 k = 0.3333333330 0.5773502686 0.0000000000
249 ==== e( 1) = -53.82206 eV ====
250 psi = 0.960*[# 1]+0.021*[# 2]+0.004*[# 13]+0.004*[#
14]+0.004*[# 17]
251         +0.004*[# 18]
252 |psi|^2 = 1.000
253 ==== e( 2) = -28.09828 eV ====
254 psi = 0.486*[# 4]+0.486*[# 5]+0.004*[# 12]+0.004*[#
16]+0.004*[# 11]
255         +0.004*[# 15]+0.002*[# 9]+0.002*[# 10]
256 |psi|^2 = 0.993
257 ==== e( 3) = -28.05204 eV ====
258 psi = 0.492*[# 4]+0.492*[# 5]+0.008*[# 12]+0.008*[#
16]+0.003*[# 13]
259         +0.003*[# 14]+0.003*[# 17]+0.003*[# 18]+0.002*[#
9]+0.002*[# 10]
260
261 |psi|^2 = 1.015
262 ==== e( 4) = -27.92309 eV ====
263 psi = 0.486*[# 3]+0.004*[# 13]+0.004*[# 14]+0.004*[#
17]+0.004*[# 18]
264
265 |psi|^2 = 0.501
266 ==== e( 5) = -4.97351 eV ====
267 psi = 0.434*[# 11]+0.434*[# 15]+0.046*[# 9]+0.046*[#
10]+0.012*[# 12]
268         +0.012*[# 16]+0.008*[# 4]+0.008*[# 5]
269 |psi|^2 = 0.998
270 ==== e( 6) = -4.91631 eV ====
271 psi = 0.412*[# 11]+0.412*[# 15]+0.085*[# 7]+0.085*[#
8]+0.008*[# 3]
272
273 |psi|^2 = 1.003
274 ==== e( 7) = 1.50104 eV ====
275 psi = 0.219*[# 7]+0.219*[# 8]+0.139*[# 13]+0.139*[#

```

```

14]+0.139*[# 17]
276         +0.139*[# 18]+0.002*[# 12]+0.002*[# 16]
277 |psi|^2 = 0.997
278 ==== e( 8) = 2.33613 eV ====
279 psi = 0.174*[# 13]+0.174*[# 14]+0.174*[# 17]+0.174*[#
18]+0.168*[# 6]
280         +0.123*[# 2]+0.005*[# 1]
281 |psi|^2 = 0.993
282 ==== e( 9) = 2.85864 eV ====
283 psi = 0.200*[# 13]+0.200*[# 14]+0.200*[# 17]+0.200*[#
18]+0.078*[# 9]
284         +0.078*[# 10]+0.008*[# 4]+0.008*[# 5]
285 |psi|^2 = 0.973
286 ==== e( 10) = 3.38639 eV ====
287 psi = 0.200*[# 12]+0.200*[# 16]+0.123*[# 9]+0.123*[#
10]+0.048*[# 11]
288         +0.048*[# 15]+0.008*[# 3]+0.005*[# 4]+0.005*[# 5]
289 |psi|^2 = 0.760
290 ==== e( 11) = 4.08973 eV ====
291 psi = 0.319*[# 12]+0.319*[# 16]+0.243*[# 13]+0.243*[#
14]+0.243*[# 17]
292         +0.243*[# 18]
293 |psi|^2 = 1.609
294 ==== e( 12) = 4.85995 eV ====
295 psi = 0.132*[# 7]+0.132*[# 8]+0.043*[# 11]+0.043*[#
15]+0.005*[# 3]
296
297 |psi|^2 = 0.355
298 ==== e( 13) = 6.97023 eV ====
299 psi = 0.404*[# 9]+0.404*[# 10]+0.044*[# 13]+0.044*[#
14]+0.044*[# 17]
300         +0.044*[# 18]
301 |psi|^2 = 0.982
302 ==== e( 14) = 8.72967 eV ====
303 psi = 0.808*[# 6]+0.053*[# 2]+0.044*[# 12]+0.044*[#
16]+0.030*[# 13]
304         +0.030*[# 14]+0.030*[# 17]+0.030*[# 18]
305 |psi|^2 = 1.067
306 ==== e( 15) = 10.10987 eV ====

```

```

307     psi = 0.245*[# 7]+0.245*[# 8]+0.105*[# 13]+0.105*[#
14]+0.105*[# 17]
308         +0.105*[# 18]
309     |psi|^2 = 0.908
310 ==== e( 16) =    10.54222 eV ====
311     psi = 0.316*[# 9]+0.316*[# 10]+0.030*[# 12]+0.030*[#
16]+0.013*[# 11]
312         +0.013*[# 15]
313     |psi|^2 = 0.718
314 ==== e( 17) =    12.04708 eV ====
315     psi = 0.281*[# 7]+0.281*[# 8]+0.171*[# 12]+0.171*[#
16]+0.044*[# 11]
316         +0.044*[# 15]
317     |psi|^2 = 0.993
318 ==== e( 18) =    14.03566 eV ====
319     psi = 0.010*[# 9]+0.010*[# 10]+0.002*[# 13]+0.002*[#
14]+0.002*[# 17]
320         +0.002*[# 18]
321     |psi|^2 = 0.027
322 ==== e( 19) =    14.28515 eV ====
323     psi = 0.284*[# 2]+0.024*[# 13]+0.024*[# 14]+0.024*[#
17]+0.024*[# 18]
324         +0.014*[# 1]+0.008*[# 6]
325     |psi|^2 = 0.402
326 ==== e( 20) =    17.01871 eV ====
327     psi = 0.006*[# 9]+0.006*[# 10]+0.002*[# 12]+0.002*[# 16]
328     |psi|^2 = 0.017
329 ==== e( 21) =    17.44592 eV ====
330
331     |psi|^2 = 0.000
332
333     k =    0.1666666670    0.5773502698    0.0000000000
334 ==== e( 1) =    -53.82483 eV ====
335     psi = 0.962*[# 1]+0.017*[# 2]+0.007*[# 14]+0.007*[#
18]+0.002*[# 9]
336         +0.001*[# 13]+0.001*[# 17]
337     |psi|^2 = 1.000
338 ==== e( 2) =    -28.16406 eV ====
339     psi = 0.966*[# 5]+0.006*[# 4]+0.004*[# 11]+0.004*[#

```



```

15]+0.002*[# 10]
340         +0.002*[# 14]+0.002*[# 18]+0.001*[# 12]+0.001*[# 16]
341     |psi|^2 = 0.989
342 ==== e( 3) = -27.95200 eV ====
343     psi = 0.981*[# 4]+0.007*[# 12]+0.007*[# 16]+0.006*[#
344           5]+0.003*[# 13]
345           +0.003*[# 17]+0.002*[# 9]
346     |psi|^2 = 1.012
347 ==== e( 4) = -27.92855 eV ====
348     psi = 0.006*[# 3]+0.006*[# 14]+0.006*[# 18]+0.001*[#
349           13]+0.001*[# 17]
350
351     |psi|^2 = 0.022
352 ==== e( 5) = -5.12703 eV ====
353     psi = 0.430*[# 11]+0.430*[# 15]+0.060*[# 9]+0.019*[#
354           2]+0.017*[# 10]
355           +0.012*[# 12]+0.012*[# 16]+0.011*[# 5]+0.003*[#
356           4]+0.001*[# 13]
357           +0.001*[# 17]
358     |psi|^2 = 0.997
359 ==== e( 6) = -5.00604 eV ====
360     psi = 0.411*[# 11]+0.411*[# 15]+0.148*[# 8]+0.023*[#
361           7]+0.003*[# 3]
362           +0.001*[# 12]+0.001*[# 16]
363     |psi|^2 = 1.000
364 ==== e( 7) = 1.53222 eV ====
365     psi = 0.354*[# 14]+0.354*[# 18]+0.095*[# 9]+0.093*[#
366           2]+0.048*[# 6]
367           +0.009*[# 11]+0.009*[# 15]+0.007*[# 10]+0.006*[#
368           1]+0.003*[# 5]
369           +0.002*[# 4]+0.002*[# 12]+0.002*[# 16]
370     |psi|^2 = 0.984
371 ==== e( 8) = 1.84054 eV ====
372     psi = 0.262*[# 14]+0.262*[# 18]+0.171*[# 7]+0.163*[#
373           8]+0.052*[# 13]
374           +0.052*[# 17]+0.009*[# 11]+0.009*[# 15]
375     |psi|^2 = 0.984
376 ==== e( 9) = 2.97232 eV ====
377     psi = 0.239*[# 9]+0.222*[# 12]+0.222*[# 16]+0.112*[#

```

```

6]+0.038*[# 13]
370      +0.038*[# 17]+0.028*[# 11]+0.028*[# 15]+0.021*[#
10]+0.014*[# 14]
371      +0.014*[# 18]+0.004*[# 4]+0.004*[# 5]+0.003*[# 2]
372      |psi|^2 = 0.987
373 ==== e( 10) =      3.83429 eV ====
374      psi = 0.235*[# 7]+0.216*[# 13]+0.216*[# 17]+0.103*[#
14]+0.103*[# 18]
375      +0.038*[# 12]+0.038*[# 16]+0.009*[# 8]+0.007*[#
11]+0.007*[# 15]
376      +0.004*[# 3]
377      |psi|^2 = 0.978
378 ==== e( 11) =      4.61469 eV ====
379      psi = 0.319*[# 13]+0.319*[# 17]+0.059*[# 6]+0.042*[#
12]+0.042*[# 16]
380      +0.019*[# 10]+0.015*[# 2]+0.011*[# 11]+0.011*[#
15]+0.009*[# 9]
381      +0.007*[# 14]+0.007*[# 18]+0.007*[# 5]+0.006*[#
3]+0.003*[# 4]
382
383      |psi|^2 = 0.878
384 ==== e( 12) =      5.13031 eV ====
385      psi = 0.216*[# 12]+0.216*[# 16]+0.154*[# 8]+0.076*[#
14]+0.076*[# 18]
386      +0.028*[# 11]+0.028*[# 15]+0.024*[# 13]+0.024*[#
17]+0.008*[# 7]
387
388      |psi|^2 = 0.848
389 ==== e( 13) =      6.66091 eV ====
390      psi = 0.280*[# 10]+0.249*[# 9]+0.140*[# 6]+0.085*[#
13]+0.085*[# 17]
391      +0.047*[# 12]+0.047*[# 16]+0.013*[# 14]+0.013*[#
18]+0.007*[# 2]
392      +0.001*[# 5]
393      |psi|^2 = 0.969
394 ==== e( 14) =      9.18399 eV ====
395      psi = 0.531*[# 6]+0.242*[# 10]+0.085*[# 12]+0.085*[#
16]+0.048*[# 9]
396      +0.042*[# 14]+0.042*[# 18]+0.021*[# 13]+0.021*[#

```

```

17]+0.018*[# 2]
397
398 |psi|^2 = 1.136
399 ==== e( 15) = 10.06481 eV ====
400 psi = 0.397*[# 10]+0.238*[# 9]+0.091*[# 6]+0.014*[#
14]+0.014*[# 18]
401 +0.011*[# 12]+0.011*[# 16]+0.011*[# 11]+0.011*[#
15]+0.004*[# 2]
402 +0.002*[# 13]+0.002*[# 17]
403 |psi|^2 = 0.806
404 ==== e( 16) = 10.56155 eV ====
405 psi = 0.444*[# 7]+0.187*[# 13]+0.187*[# 17]+0.039*[#
8]+0.027*[# 14]
406 +0.027*[# 18]+0.021*[# 12]+0.021*[# 16]+0.002*[#
11]+0.002*[# 15]
407
408 |psi|^2 = 0.958
409 ==== e( 17) = 11.55197 eV ====
410 psi = 0.437*[# 8]+0.151*[# 12]+0.151*[# 16]+0.067*[#
7]+0.039*[# 11]
411 +0.039*[# 15]+0.022*[# 14]+0.022*[# 18]+0.002*[#
13]+0.002*[# 17]
412
413 |psi|^2 = 0.931
414 ==== e( 18) = 13.27347 eV ====
415 psi = 0.247*[# 2]+0.028*[# 9]+0.022*[# 14]+0.022*[#
18]+0.010*[# 1]
416 +0.005*[# 13]+0.005*[# 17]+0.002*[# 12]+0.002*[# 16]
417 |psi|^2 = 0.344
418 ==== e( 19) = 15.85457 eV ====
419 psi = 0.085*[# 2]+0.008*[# 13]+0.008*[# 17]+0.005*[#
14]+0.005*[# 18]
420 +0.004*[# 1]+0.003*[# 12]+0.003*[# 16]+0.002*[#
10]+0.001*[# 9]
421 +0.001*[# 11]+0.001*[# 15]
422 |psi|^2 = 0.128
423 ==== e( 20) = 16.11192 eV ====
424 psi = 0.005*[# 12]+0.005*[# 16]+0.004*[# 10]+0.003*[#
2]+0.003*[# 9]

```

```

425         +0.002*[# 6]+0.002*[# 13]+0.002*[# 17]
426     |psi|^2 = 0.025
427 ==== e( 21) = 16.43043 eV ====
428     psi = 0.019*[# 7]+0.009*[# 13]+0.009*[# 17]+0.008*[#
12]+0.008*[# 16]
429         +0.008*[# 8]+0.001*[# 11]+0.001*[# 15]
430     |psi|^2 = 0.065
431
432     k = 0.0000000000 0.5773502692 0.0000000000
433 ==== e( 1) = -53.82723 eV ====
434     psi = 0.964*[# 1]+0.014*[# 2]+0.008*[# 14]+0.008*[#
18]+0.003*[# 9]
435         +0.001*[# 12]+0.001*[# 16]
436     |psi|^2 = 1.000
437 ==== e( 2) = -28.19659 eV ====
438     psi = 0.971*[# 5]+0.004*[# 11]+0.004*[# 15]+0.002*[#
14]+0.002*[# 18]
439
440     |psi|^2 = 0.984
441 ==== e( 3) = -27.93327 eV ====
442     psi = 0.008*[# 12]+0.008*[# 16]+0.007*[# 14]+0.007*[# 18]
443     |psi|^2 = 0.031
444 ==== e( 4) = -27.88920 eV ====
445     psi = 0.993*[# 4]+0.003*[# 13]+0.003*[# 17]
446     |psi|^2 = 1.000
447 ==== e( 5) = -5.25183 eV ====
448     psi = 0.430*[# 11]+0.430*[# 15]+0.066*[# 9]+0.033*[#
2]+0.012*[# 12]
449         +0.012*[# 16]+0.012*[# 5]+0.001*[# 6]+0.001*[# 1]
450     |psi|^2 = 0.997
451 ==== e( 6) = -5.08340 eV ====
452     psi = 0.410*[# 11]+0.410*[# 15]+0.174*[# 8]
453     |psi|^2 = 0.995
454 ==== e( 7) = 1.13364 eV ====
455     psi = 0.337*[# 14]+0.337*[# 18]+0.135*[# 9]+0.091*[#
2]+0.025*[# 6]
456         +0.017*[# 11]+0.017*[# 15]+0.009*[# 1]+0.003*[#
5]+0.002*[# 12]
457         +0.002*[# 16]+0.001*[# 3]

```

```

458     |psi|^2 = 0.975
459 ==== e( 8) =      2.14311 eV ====
460     psi = 0.378*[# 14]+0.378*[# 18]+0.147*[# 8]+0.022*[#
11]+0.022*[# 15]
461
462     |psi|^2 = 0.948
463 ==== e( 9) =      2.84722 eV ====
464     psi = 0.246*[# 9]+0.223*[# 12]+0.223*[# 16]+0.151*[#
6]+0.040*[# 14]
465         +0.040*[# 18]+0.028*[# 11]+0.028*[# 15]+0.006*[#
5]+0.002*[# 2]
466
467     |psi|^2 = 0.987
468 ==== e(10) =      3.80643 eV ====
469     psi = 0.508*[# 7]+0.242*[# 13]+0.242*[# 17]
470     |psi|^2 = 0.992
471 ==== e(11) =      5.14607 eV ====
472     psi = 0.147*[# 8]+0.074*[# 14]+0.074*[# 18]+0.024*[#
11]+0.024*[# 15]
473
474     |psi|^2 = 0.342
475 ==== e(12) =      6.04837 eV ====
476     psi = 0.451*[# 13]+0.451*[# 17]+0.242*[# 12]+0.242*[#
16]+0.072*[# 10]
477         +0.007*[# 4]
478     |psi|^2 = 1.465
479 ==== e(13) =      6.31075 eV ====
480     psi = 0.300*[# 6]+0.207*[# 12]+0.207*[# 16]+0.200*[#
9]+0.007*[# 5]
481
482     |psi|^2 = 0.922
483 ==== e(14) =      9.30272 eV ====
484     psi = 0.920*[# 10]+0.037*[# 13]+0.037*[# 17]
485     |psi|^2 = 0.994
486 ==== e(15) =      9.79782 eV ====
487     psi = 0.497*[# 6]+0.277*[# 9]+0.069*[# 14]+0.069*[#
18]+0.008*[# 11]
488         +0.008*[# 15]+0.004*[# 2]
489     |psi|^2 = 0.932

```

```

490 ==== e( 16) =    11.00062 eV ====
491     psi = 0.453*[#    8]+0.037*[#   11]+0.037*[#   15]+0.037*[#
      12]+0.037*[#   16]
492           +0.036*[#   14]+0.036*[#   18]
493     |psi|^2 = 0.673
494 ==== e( 17) =    11.38808 eV ====
495     psi = 0.465*[#    7]+0.256*[#   13]+0.256*[#   17]
496     |psi|^2 = 0.976
497 ==== e( 18) =    12.91127 eV ====
498     psi = 0.326*[#    2]+0.256*[#   12]+0.256*[#   16]+0.040*[#
      9]+0.021*[#   14]
499           +0.021*[#   18]+0.011*[#    1]+0.008*[#    6]+0.001*[#
      11]+0.001*[#   15]
500
501     |psi|^2 = 0.942
502 ==== e( 19) =    14.88832 eV ====
503     psi = 0.119*[#    2]+0.007*[#    9]+0.005*[#   11]+0.005*[#
      14]+0.005*[#   15]
504           +0.005*[#   18]+0.004*[#    1]+0.003*[#   12]+0.003*[#
      16]+0.002*[#    6]
505
506     |psi|^2 = 0.160
507 ==== e( 20) =    14.96591 eV ====
508     psi = 0.017*[#    8]+0.003*[#   14]+0.003*[#   18]
509     |psi|^2 = 0.025
510 ==== e( 21) =    16.47299 eV ====
511     psi = 0.044*[#    2]+0.006*[#    9]+0.003*[#    6]+0.001*[#
      11]+0.001*[#   15]
512
513     |psi|^2 = 0.059
514
515     k =    0.0000000000    0.2886751346    0.0000000000
516 ==== e(  1) =   -53.84792 eV ====
517     psi = 0.973*[#    1]+0.007*[#   12]+0.007*[#   16]+0.005*[#
      14]+0.005*[#   18]
518           +0.002*[#   11]+0.002*[#   15]
519     |psi|^2 = 1.000
520 ==== e(  2) =   -27.99979 eV ====
521     psi = 0.978*[#    5]+0.008*[#    2]+0.001*[#   11]+0.001*[#

```

```

15]+0.001*[# 6]
522 +0.001*[# 14]+0.001*[# 18]
523 |psi|^2 = 0.993
524 ==== e( 3) = -27.97427 eV ====
525 psi = 0.004*[# 14]+0.004*[# 18]+0.004*[# 11]+0.004*[#
15]+0.003*[# 12]
526 +0.003*[# 16]
527 |psi|^2 = 0.023
528 ==== e( 4) = -27.84323 eV ====
529 psi = 0.995*[# 4]+0.002*[# 13]+0.002*[# 17]
530 |psi|^2 = 1.000
531 ==== e( 5) = -6.33816 eV ====
532 psi = 0.339*[# 11]+0.339*[# 15]+0.243*[# 2]+0.018*[#
9]+0.013*[# 14]
533 +0.013*[# 18]+0.009*[# 5]+0.008*[# 1]+0.008*[#
12]+0.008*[# 16]
534 +0.002*[# 6]
535 |psi|^2 = 0.999
536 ==== e( 6) = -5.50187 eV ====
537 psi = 0.434*[# 11]+0.434*[# 15]+0.089*[# 8]+0.016*[#
14]+0.016*[# 18]
538
539 |psi|^2 = 0.988
540 ==== e( 7) = 1.89848 eV ====
541 psi = 0.215*[# 9]+0.165*[# 6]+0.076*[# 14]+0.076*[#
18]+0.011*[# 3]
542 +0.011*[# 11]+0.011*[# 15]+0.007*[# 2]+0.005*[#
5]+0.003*[# 1]
543
544 |psi|^2 = 0.579
545 ==== e( 8) = 3.14320 eV ====
546 psi = 0.182*[# 9]+0.173*[# 14]+0.173*[# 18]+0.088*[#
2]+0.062*[# 6]
547 +0.045*[# 11]+0.045*[# 15]+0.009*[# 1]+0.006*[# 5]
548 |psi|^2 = 0.782
549 ==== e( 9) = 3.39612 eV ====
550 psi = 0.301*[# 8]+0.244*[# 14]+0.244*[# 18]+0.091*[#
12]+0.091*[# 16]
551 +0.008*[# 11]+0.008*[# 15]+0.001*[# 3]

```

```

552     |psi|^2 = 0.990
553 ==== e( 10) =      4.50124 eV ====
554     psi = 0.524*[# 7]+0.233*[# 13]+0.233*[# 17]
555     |psi|^2 = 0.990
556 ==== e( 11) =      5.21901 eV ====
557     psi = 0.463*[# 10]+0.259*[# 13]+0.259*[# 17]+0.004*[# 4]
558     |psi|^2 = 0.984
559 ==== e( 12) =      5.73794 eV ====
560     psi = 0.233*[# 12]+0.233*[# 16]+0.154*[# 14]+0.154*[#
18]+0.017*[# 8]
561         +0.014*[# 11]+0.014*[# 15]
562     |psi|^2 = 0.818
563 ==== e( 13) =      6.21525 eV ====
564     psi = 0.471*[# 6]+0.235*[# 9]+0.074*[# 12]+0.074*[#
16]+0.042*[# 14]
565         +0.042*[# 18]+0.014*[# 11]+0.014*[# 15]+0.010*[#
2]+0.002*[# 1]
566
567     |psi|^2 = 0.978
568 ==== e( 14) =      9.05047 eV ====
569     psi = 0.286*[# 9]+0.229*[# 6]+0.141*[# 14]+0.141*[#
18]+0.010*[# 2]
570         +0.008*[# 11]+0.008*[# 15]
571     |psi|^2 = 0.821
572 ==== e( 15) =      9.39644 eV ====
573     psi = 0.514*[# 10]+0.232*[# 13]+0.232*[# 17]+0.057*[#
12]+0.057*[# 16]
574         +0.001*[# 4]
575     |psi|^2 = 1.093
576 ==== e( 16) =     10.04982 eV ====
577     psi = 0.548*[# 8]+0.075*[# 14]+0.075*[# 18]+0.037*[#
11]+0.037*[# 15]
578
579     |psi|^2 = 0.772
580 ==== e( 17) =     10.85850 eV ====
581     psi = 0.453*[# 7]+0.264*[# 13]+0.264*[# 17]
582     |psi|^2 = 0.981
583 ==== e( 18) =     13.85725 eV ====
584     psi = 0.264*[# 12]+0.264*[# 16]+0.204*[# 2]+0.044*[#

```



```

6]+0.026*[# 11]
585         +0.026*[# 15]+0.015*[# 14]+0.015*[# 18]+0.006*[#
9]+0.001*[# 1]
586
587 |psi|^2 = 0.867
588 ==== e( 19) = 15.73313 eV ====
589 psi = 0.151*[# 2]+0.029*[# 9]+0.021*[# 11]+0.021*[#
15]+0.010*[# 14]
590         +0.010*[# 18]+0.009*[# 12]+0.009*[# 16]+0.004*[#
6]+0.001*[# 1]
591
592 |psi|^2 = 0.267
593 ==== e( 20) = 16.13021 eV ====
594 psi = 0.011*[# 8]+0.003*[# 14]+0.003*[# 18]
595 |psi|^2 = 0.018
596 ==== e( 21) = 16.62966 eV ====
597 psi = 0.158*[# 2]+0.020*[# 11]+0.020*[# 15]+0.018*[#
9]+0.014*[# 14]
598         +0.014*[# 18]+0.010*[# 6]+0.010*[# 12]+0.010*[#
16]+0.001*[# 1]
599
600 |psi|^2 = 0.277
601
602 k = 0.1111111110 0.3849001797 0.0000000000
603 ==== e( 1) = -53.83580 eV ====
604 psi = 0.972*[# 1]+0.006*[# 14]+0.006*[# 18]+0.004*[#
12]+0.004*[# 16]
605         +0.003*[# 2]+0.001*[# 9]+0.001*[# 11]+0.001*[# 15]
606 |psi|^2 = 1.000
607 ==== e( 2) = -28.09744 eV ====
608 psi = 0.934*[# 5]+0.039*[# 4]+0.007*[# 2]+0.003*[#
11]+0.003*[# 15]
609         +0.001*[# 14]+0.001*[# 18]
610 |psi|^2 = 0.991
611 ==== e( 3) = -27.95027 eV ====
612 psi = 0.005*[# 12]+0.005*[# 14]+0.005*[# 16]+0.005*[#
18]+0.002*[# 11]
613         +0.002*[# 15]
614 |psi|^2 = 0.027

```

```

615 ==== e( 4) = -27.88954 eV ====
616     psi = 0.952*[# 4]+0.040*[# 5]+0.039*[# 3]+0.002*[#
        13]+0.002*[# 17]
617
618     |psi|^2 = 1.039
619 ==== e( 5) = -5.74789 eV ====
620     psi = 0.380*[# 11]+0.380*[# 15]+0.138*[# 2]+0.034*[#
        9]+0.012*[# 14]
621           +0.012*[# 18]+0.011*[# 5]+0.009*[# 12]+0.009*[#
        16]+0.006*[# 10]
622           +0.003*[# 1]+0.002*[# 6]+0.001*[# 4]+0.001*[#
        13]+0.001*[# 17]
623
624     |psi|^2 = 0.999
625 ==== e( 6) = -5.26283 eV ====
626     psi = 0.417*[# 11]+0.417*[# 15]+0.122*[# 8]+0.012*[#
        7]+0.010*[# 14]
627           +0.010*[# 18]+0.001*[# 3]+0.001*[# 12]+0.001*[#
        16]+0.001*[# 13]
628           +0.001*[# 17]
629     |psi|^2 = 0.996
630 ==== e( 7) = 1.74397 eV ====
631     psi = 0.275*[# 9]+0.211*[# 14]+0.211*[# 18]+0.068*[#
        6]+0.030*[# 2]
632           +0.016*[# 10]+0.010*[# 13]+0.010*[# 17]+0.006*[#
        11]+0.006*[# 15]
633           +0.006*[# 3]+0.003*[# 1]+0.003*[# 5]+0.002*[# 4]
634     |psi|^2 = 0.857
635 ==== e( 8) = 2.70419 eV ====
636     psi = 0.293*[# 14]+0.293*[# 18]+0.195*[# 8]+0.090*[#
        7]+0.022*[# 13]
637           +0.022*[# 17]+0.012*[# 11]+0.012*[# 15]+0.001*[#
        12]+0.001*[# 16]
638
639     |psi|^2 = 0.941
640 ==== e( 9) = 3.11960 eV ====
641     psi = 0.238*[# 12]+0.238*[# 16]+0.094*[# 6]+0.089*[#
        14]+0.089*[# 18]
642           +0.068*[# 2]+0.052*[# 11]+0.052*[# 15]+0.025*[#

```

```

9]+0.021*[# 10]
643         +0.008*[# 5]+0.006*[# 1]+0.002*[# 13]+0.002*[# 17]
644 |psi|^2 = 0.983
645 ==== e( 10) =      3.82356 eV ====
646     psi = 0.333*[# 7]+0.196*[# 13]+0.196*[# 17]+0.073*[#
8]+0.018*[# 14]
647         +0.018*[# 18]+0.008*[# 11]+0.008*[# 15]+0.002*[#
12]+0.002*[# 16]
648
649 |psi|^2 = 0.853
650 ==== e( 11) =      5.11429 eV ====
651     psi = 0.274*[# 13]+0.274*[# 17]+0.149*[# 6]+0.112*[#
10]+0.071*[# 12]
652         +0.071*[# 16]+0.053*[# 9]+0.022*[# 14]+0.022*[#
18]+0.013*[# 2]
653         +0.004*[# 11]+0.004*[# 15]+0.004*[# 4]+0.003*[# 5]
654 |psi|^2 = 1.075
655 ==== e( 12) =      5.63095 eV ====
656     psi = 0.196*[# 12]+0.196*[# 16]+0.113*[# 14]+0.113*[#
18]+0.054*[# 8]
657         +0.050*[# 13]+0.050*[# 17]+0.030*[# 7]+0.017*[#
11]+0.017*[# 15]
658
659 |psi|^2 = 0.835
660 ==== e( 13) =      6.17330 eV ====
661     psi = 0.258*[# 9]+0.240*[# 6]+0.170*[# 10]+0.082*[#
13]+0.082*[# 17]
662         +0.043*[# 12]+0.043*[# 16]+0.020*[# 14]+0.020*[#
18]+0.011*[# 2]
663         +0.005*[# 11]+0.005*[# 15]
664 |psi|^2 = 0.983
665 ==== e( 14) =      9.00426 eV ====
666     psi = 0.314*[# 10]+0.156*[# 9]+0.125*[# 6]+0.082*[#
12]+0.082*[# 16]
667         +0.055*[# 14]+0.055*[# 18]+0.050*[# 13]+0.050*[#
17]+0.006*[# 2]
668         +0.005*[# 11]+0.005*[# 15]
669 |psi|^2 = 0.987
670 ==== e( 15) =      9.52520 eV ====

```

```

671     psi = 0.338*[# 10]+0.274*[# 6]+0.128*[# 9]+0.065*[#
        12]+0.065*[# 16]
672         +0.059*[# 13]+0.059*[# 17]+0.040*[# 14]+0.040*[#
        18]+0.022*[# 2]
673
674     |psi|^2 = 1.090
675 ==== e( 16) = 10.24235 eV ====
676     psi = 0.297*[# 7]+0.247*[# 8]+0.082*[# 13]+0.082*[#
        17]+0.050*[# 12]
677         +0.050*[# 16]+0.027*[# 14]+0.027*[# 18]+0.025*[#
        11]+0.025*[# 15]
678
679     |psi|^2 = 0.913
680 ==== e( 17) = 11.40233 eV ====
681     psi = 0.266*[# 8]+0.203*[# 7]+0.141*[# 13]+0.141*[#
        17]+0.061*[# 12]
682         +0.061*[# 16]+0.029*[# 14]+0.029*[# 18]+0.017*[#
        11]+0.017*[# 15]
683
684     |psi|^2 = 0.967
685 ==== e( 18) = 14.32681 eV ====
686     psi = 0.141*[# 12]+0.141*[# 16]+0.028*[# 2]+0.020*[#
        6]+0.014*[# 9]
687         +0.002*[# 11]+0.002*[# 15]+0.002*[# 10]
688     |psi|^2 = 0.352
689 ==== e( 19) = 15.03396 eV ====
690     psi = 0.356*[# 2]+0.026*[# 14]+0.026*[# 18]+0.023*[#
        9]+0.022*[# 11]
691         +0.022*[# 15]+0.008*[# 1]+0.008*[# 6]+0.006*[#
        13]+0.006*[# 17]
692
693     |psi|^2 = 0.507
694 ==== e( 20) = 15.85996 eV ====
695     psi = 0.004*[# 13]+0.004*[# 17]+0.004*[# 7]+0.003*[# 8]
696     |psi|^2 = 0.018
697 ==== e( 21) = 17.24317 eV ====
698     psi = 0.026*[# 2]+0.023*[# 9]+0.009*[# 6]+0.004*[#
        11]+0.004*[# 12]
699         +0.004*[# 15]+0.004*[# 16]+0.003*[# 13]+0.003*[# 17]

```

```

700 |psi|^2 = 0.082
701
702 Lowdin Charges:
703
704 Atom # 1: total charge = 0.0000, s = 0.0000,
705 Atom # 1: total charge = 0.0000, p = 0.0000, pz= 0.0000, px=
0.0000, py= 0.0000,
706 Atom # 1: total charge = 0.0000, d = 0.0000, dz2= 0.0000, dxz
= 0.0000, dyz= 0.0000, dx2-y2= 0.0000, dxy= 0.0000,
707 Atom # 2: total charge = 0.0000, s = 0.0000,
708 Atom # 2: total charge = 0.0000, p = 0.0000, pz= 0.0000, px=
0.0000, py= 0.0000,
709 Atom # 2: total charge = 0.0000, d = 0.0000, dz2= 0.0000, dxz
= 0.0000, dyz= 0.0000, dx2-y2= 0.0000, dxy= 0.0000,
710 Atom # 3: total charge = 0.0000, s = 0.0000,
711 Atom # 3: total charge = 0.0000, p = 0.0000, pz= 0.0000, px=
0.0000, py= 0.0000,
712 Atom # 3: total charge = 0.0000, d = 0.0000, dz2= 0.0000, dxz
= 0.0000, dyz= 0.0000, dx2-y2= 0.0000, dxy= 0.0000,
713 Spilling Parameter: 1.0000
714
715 PROJWFC : 2.89s CPU 3.63s WALL
716
717
718 This run was terminated on: 6:44:19 20Nov2022
719
720 =-----=
721 JOB DONE.
722 =-----=

```

Anexo V

Quantum Espresso: input file do cálculo da densidade de estados

```
1 &DOS
2   prefix  = 'MoS2 ',
3   outdir  = './tmp/',
4   Emin    = -10.000000000,
5   Emax    =  20.000000000,
6   DeltaE  =   0.001,
7   degauss =   0.01
8   fildos  = 'MoS2-dos.dat'
9 /
10 EOF
```

Índice

- banda de energia, 39
- bulk, 20
- cela de Wigner-Seitz, 36
- configuração eletrônica, 30
- correlação eletrônica, 140
- densidade de estados, 23, 49, 100, 115
- determinante de Slater, 134
- energia de troca, 135
- equações de Kohn-Sham, 140
- função de Bloch, 38, 41
- GGA, 141
- grafeno, 17
- Hartree-Fock, 134
- LCAO, 40
- LDA, 141
- massa efetiva, 45
- método de Hartree-Fock-Roothaan, 30
- método tight binding, 22, 40
- primeira zona de Brillouin, 37, 49, 52
- princípio de exclusão de Pauli, 133
- pseudopotencial, 93
- PWscf, 92
- Quantum Espresso, 92
- Schrödinger, 28, 40, 133
- simetria de reflexão, 55, 76, 85
- simetria de rotação, 56, 79, 81, 83
- spin, 27
- sub-redes cristalinas, 51
- teoremas de Hohenberg-Kohn, 21, 139
- teoria do campo cristalino, 64
- teoria do funcional da densidade, 21