



Universidade de Brasília

**INFLUÊNCIA DE CONTAMINANTES ATÔMICOS NAS
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE MONOCAMADAS DE
DIBROMETO DE TITÂNIO NA FASE 2H**

ANDRÉ LUIS DE OLIVEIRA BATISTA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM FÍSICA
INSTITUTO DE FÍSICA**



**INSTITUTO
DE FÍSICA**

DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA
INSTITUTO DE FÍSICA**

**INFLUÊNCIA DE CONTAMINANTES ATÔMICOS NAS
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE MONOCAMADAS DE
DIBROMETO DE TITÂNIO NA FASE 2H**

**INFLUENCE OF ATOMIC CONTAMINANTS ON THE ELECTRONIC
PROPERTIES OF TITANIUM DIBROMIDE MONOLAYERS IN THE
2H PHASE**

ANDRÉ LUIS DE OLIVEIRA BATISTA

**ORIENTADOR: PROF. DR. ALEXANDRE C. DIAS
COORIENTADOR: PROF. DR. MAURÍCIO J. PIOTROWSKI**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM FÍSICA

PUBLICAÇÃO: PPGFIS.TD-001/25

BRASÍLIA/DF: JUNHO - 2025

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA
INSTITUTO DE FÍSICA**

**INFLUÊNCIA DE CONTAMINANTES ATÔMICOS NAS
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE MONOCAMADAS DE
DIBROMETO DE TITÂNIO NA FASE 2H**

ANDRÉ LUIS DE OLIVEIRA BATISTA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
FÍSICA DO INSTITUTO DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.**

APROVADA POR:

**Prof. Dr. Alexandre C. Dias – IF/Universidade de Brasília
Orientador**

**Dr. Carlos Maciel O. Bastos – LCCMat/Universidade de Brasília
Membro Interno**

**Prof. Dr. Teldo Anderson da Silva Pereira – Universidade Federal de Mato Grosso
Membro Externo**

BRASÍLIA, 16 DE JUNHO DE 2025.

FICHA CATALOGRÁFICA

BATISTA, ANDRÉ L. O.

Influência de Contaminantes Atômicos nas Propriedades Eletrônicas de monocamadas de Dibrometo de Titânio na fase 2H [Distrito Federal] 2025.

xii, 65p., 210 x 297 mm (IF/UnB, Mestre, Física, 2025).

Dissertação de mestrado – Universidade de Brasília, Programa de Pós Graduação em Física. Instituto de Física

1. Teoria do Funcional da Densidade

2. Vacância

3. Adatoms

4. TiBr_2 2H

I. IF/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BATISTA A. L. O. (2025). Influência de Contaminantes Atômicos nas Propriedades Eletrônicas de monocamadas de Dibrometo de Titânio na fase 2H . Dissertação de mestrado em Física, Publicação PPGFIS.TD-001/25, Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 65p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: André Luis de Oliveira Batista

TÍTULO: Influência de Contaminantes Atômicos nas Propriedades Eletrônicas de monocamadas de Dibrometo de Titânio na fase 2H .

GRAU: Mestre ANO: 2025

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

André Luis de Oliveira Batista

Instituto de Física (IF) - IF

Universidade de Brasília (UnB)

Campus Darcy Ribeiro

CEP 70919-970 - Brasília - DF - Brasil

*"Breathe, keep breathing
I can't do this alone"
Radiohead*

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer ao meu orientador, o professor Alexandre Cavalheiro Dias, por ter me aceitado, em primeiro lugar, como aluno de iniciação científica na graduação e, após formado, como mestrando. Além disso, gostaria de agradecer por todos os ensinamentos. Foram muitas reuniões semanais e muitas conversas no laboratório que contribuíram para minha formação pessoal e profissional. Ao meu coorientador, o professor Maurício Jeomar Piotrowski, que esteve presente em todas as reuniões, me ensinando com paciência e dedicação, e que foi essencial para minha formação. Um agradecimento também ao meu colega de pós-graduação virtual João Marcos, que esteve comigo também durante todo o mestrado e que foi muito importante para minha formação, ajudando-me em diversos momentos.

Eu gostaria de agradecer a todos do LCCMat que fizeram dessa jornada mais divertida. Foram muitas conversas e cafezinhos à tarde, essenciais nesse percurso. Um agradecimento ao professor Luiz Antonio Ribeiro, que me aceitou em seu laboratório, me recebeu e me deu recursos para realizar a pesquisa. É graças a ele também que este trabalho foi possível. Um agradecimento ao meu amigo Emanuel, que desde o início esteve comigo, me ajudando e me ensinando muitas coisas, você também foi essencial nesse processo. Além disso, um agradecimento especial ao Bill, Carlos, Hugo e Rodrigo, que contribuíram para minha formação e também me auxiliaram muito.

Eu gostaria de agradecer aos meus amigos que conheci na UnB e que, há alguns anos, me acompanham nessa jornada. Graças a vocês, esses anos foram mais leves e especiais. Nos divertimos muito, saímos para muitos lugares juntos, e pude viver experiências que jamais viveria sozinho. Vocês foram importantes para minha formação profissional, mas são essenciais, principalmente, para minha formação pessoal. Dito isso, gostaria de agradecer aos meus amigos Gabriel Fiuza, Laura Beatriz, Marcos de Paula, Pedro Elias e Israel da Silva.

Quero agradecer também a dois amigos que estão comigo desde o ensino médio - na verdade, desde um pouco antes - e que contribuíram de forma significativa ao longo dessa jornada. Obrigado, Marcos Guterres e Thiago Moreira.

Por último, gostaria de fazer um agradecimento especial à minha família. Sem vocês, isso certamente não seria possível. Por muitos anos, vocês me permitiram dedicar-me somente aos estudos. Se hoje posso estudar e viver disso, é graças a vocês, principalmente à minha mãe e ao meu pai, que me ensinaram desde cedo o valor dos estudos. Assim, qualquer título ou formação que eu conquistar não pertence apenas a mim, mas a vocês também. Obrigado, Mãe (Elizabete Silva), Pai (José Santos) e minhas irmãs (Sarah e Thalyta).

Dedico este trabalho a todos vocês, que foram de alguma forma essenciais para minha formação!

RESUMO

Título: Influência de Contaminantes Atômicos nas Propriedades Eletrônicas de monocamadas de Dibrometo de Titânio na fase 2H

Autor: André Luis de Oliveira Batista

Orientador: Prof. Dr. Alexandre C. Dias

Coorientador: Prof. Dr. Maurício J. Piotrowski

Programa de Pós-Graduação em Física

Brasília, 16 de junho de 2025

Desde a síntese experimental do grafeno em 2004, a pesquisa sobre materiais bidimensionais (2D) tem crescido consideravelmente. Dentre os materiais 2D mais estudados estão os dicalcogenetos de metais de transição (TMDCs), especialmente na fase 2H, como MoS_2 e WS_2 , que apresentam efeitos excitônicos e de física de vale que possibilita aplicações em nanoeletrônica, fotônica, spintrônica e computação quântica. Nos últimos anos, os dihaletos de metais de transição (TMDHs) surgiram como uma nova classe de materiais 2D estruturalmente similares aos TMDCs, porém há poucos estudos sobre. Os estudos recentes mostram que monocamadas baseadas em metais do grupo IV, podem apresentar estabilidade termodinâmica, propriedades eletrônicas moduláveis, e efeitos excitônicos e de acoplamento spin-órbita, interessantes e promissores. No entanto, estudos envolvendo a modificação eletrônica desses materiais por meio de defeitos estruturais e funcionalização superficial ainda são pouco explorados. Neste trabalho, realizamos um estudo sistemático da monocamada 2H- TiBr_2 funcionalizada com átomos adsorvidos (*adatoms*) (H, C, N e O), considerando tanto a folha pristina ($\text{TiBr}_2^{\text{pri}}$) quanto uma versão com mono vacância de bromo ($\text{TiBr}_2^{\text{vac}}$). Utilizando cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), investigamos a estabilidade estrutural, as energias de adsorção, os efeitos eletrônicos e a redistribuição de carga induzida pela adsorção. Na superfície pristina, os *adatoms* são fracamente adsorvidos por fisissorção, com energias de adsorção inferiores a -1 eV, acomodando-se preferencialmente nos sítios *top* (C), *bridge* (O) e *hollow* (H e N). Por outro lado, a presença de uma vacância de Br promove quimissorção forte dos mesmos *adatoms*, com energias de adsorção variando entre -3,5 e -8,7 eV, além de provocar mudanças significativas na rede cristalina local. A análise da estrutura de bandas e da densidade de estados projetada (PDOS) evidencia o surgimento de estados intermediários no *gap*, indicando uma modificação relevante na estrutura eletrônica do material. A análise de carga de Bader revela transferências de carga relevantes da monocamada para os *adatoms*, especialmente no caso do oxigênio. Esses resultados mostram que a combinação entre defeitos pontuais e adsorção atômica são eficientes para a modificação das propriedades eletrônicas e estruturais da monocamada de TiBr_2 viabilizando manipulações. Essa engenharia pode ser explorada no desenvolvimento de dispositivos baseados em efeitos de vale, sensores químicos de alta seletividade, e catalisadores para reações eletronicamente moduladas.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade, Vacância, Adatoms, TiBr_2 2H.

ABSTRACT

Title: Influence of Atomic Contaminants on the Electronic Properties of Titanium Dibromide Monolayers in the 2H Phase

Author: André Luis de Oliveira Batista

Supervisor: Prof. Dr. Alexandre C. Dias

Co-Supervisor: Prof. Dr. Maurício J. Piotrowski

Graduate Program in UnB

Brasília, June 16th, 2025

Since the experimental synthesis of graphene in 2004, research on two-dimensional (2D) materials has grown significantly. Among the most extensively studied 2D materials are the transition-metal dichalcogenides (TMDCs), particularly in the 2H phase, such as MoS₂ and WS₂, which exhibit excitonic effects and valley physics that enable applications in nanoelectronics, photonics, spintronics, and quantum computing. In recent years, transition-metal dihalides (TMDHs) have emerged as a new class of 2D materials structurally similar to TMDCs, although they remain less explored. Recent studies have shown that monolayers based on group IV metals, can exhibit thermodynamic stability, tunable electronic properties, and promising excitonic and spin–orbit coupling effects. However, investigations focused on the electronic modification of these materials through structural defects and surface functionalization are still scarce. In this work, we present a systematic study of the 2H-TiBr₂ monolayer functionalized with adsorbed atoms (adatoms) (H, C, N, and O) considering both the pristine sheet (TiBr₂^{pri}) and a configuration containing a single Br vacancy (TiBr₂^{vac}). Using density functional theory (DFT) calculations, we investigate the structural stability, adsorption energies, electronic effects, and charge redistribution induced by the adsorption process. On the pristine surface, the adatoms are weakly physisorbed, with adsorption energies below 1 eV, and preferentially occupy the top (C), bridge (O), and hollow (H and N) sites. In contrast, the presence of a Br vacancy promotes strong chemisorption of the same adatoms, with adsorption energies ranging from 3.5 to 8.7 eV, and induces significant distortions in the local crystal structure. Band structure and projected density of states (PDOS) analyses reveal the emergence of mid-gap states, indicating a substantial modification of the material's electronic structure. Bader charge analysis shows a relevant charge transfer from the monolayer to the adatoms, especially in the case of oxygen. These results demonstrate that the combination of point defects and atomic adsorption is an efficient strategy for tuning the electronic and structural properties of the TiBr₂ monolayer. This type of defect engineering can be further explored in the design of valleytronic devices, highly selective chemical sensors, and catalysts for electronically modulated reactions.

Keywords: Density functional theory, TiBr₂ 2H monolayer, vacancy, adatoms.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	3
2	REFERENCIAL TEÓRICO	4
2.1	PROBLEMA DE MUITOS CORPOS	4
2.2	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	6
2.3	HARTREE-FOCK	7
2.3.1	MÉTODO DE HARTREE	7
2.3.2	MÉTODO DE HARTREE-FOCK	9
2.4	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	10
2.4.1	TEOREMAS DE HONENBERG-KOHN	10
2.4.2	EQUAÇÃO DE KOHN-SHAM	13
2.5	FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO	16
2.5.1	APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL (LDA)	17
2.5.2	APROXIMAÇÃO DO GRADIENTE GENERALIZADO (GGA)	18
2.5.3	CORREÇÕES SEMI EMPÍRICAS DE VAN DER WAALS	19
2.6	VASP - VIENNA <i>Ab-initio</i> SIMULATION PACKPAGE	21
3	DIBROMETO DE TITÂNIO 2H: PROPRIEDADES ÓPTICAS, ELETRÔNICAS E EXCITÔNICAS	22
3.1	ESTRUTURA DO CRISTAL E ESTABILIDADE ESTRUTURAL	22
3.2	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	24
3.3	PROPRIEDADES ÓPTICAS E EXCITÔNICAS	26
4	PROCEDIMENTOS DE FUNCIONALIZAÇÃO E ANÁLISE	29
4.1	ANÁLISES ENERGÉTICAS	29
4.2	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	31
4.3	ANÁLISE DE CARGA DE BADER	32
4.4	PROCEDIMENTOS DE ADSORÇÃO	32
5	RESULTADOS	37
5.1	POSIÇÃO DE ADSORÇÃO	37
5.2	ANÁLISE ENERGÉTICA E ESTRUTURAL	38
5.3	ANÁLISE ELETRÔNICA E DAS CARGAS DE BADER	40
6	CONCLUSÃO	44

REFERENCES	44
A DETALHES COMPUTACIONAIS E ARQUIVOS POSCARS	49
A.1 POSCARs	50
A.1.1 $TiBr_2$ - PRISTINO	50
A.1.2 $TiBr_2$ - VACÂNCIA	51
A.1.3 $C/TiBr_2$ - PRISTINO	53
A.1.4 $H/TiBr_2$ - PRISTINO	55
A.1.5 $N/TiBr_2$ - PRISTINO	56
A.1.6 $O/TiBr_2$ - PRISTINO	58
A.1.7 $C/TiBr_2$ - VACÂNCIA	59
A.1.8 $H/TiBr_2$ - VACÂNCIA	61
A.1.9 $N/TiBr_2$ - VACÂNCIA	62
A.1.10 $O/TiBr_2$ - VACÂNCIA	64

LISTA DE FIGURAS

2.1	Representação do ciclo autoconsistente.....	16
3.1	Estrutura cristalina da monocamada 2H-TiBr ₂ , com vistas superior e lateral....	23
3.2	(a) Dispersão de fônons, (b) modos vibracionais em Γ , (c) simulação AIMD (termalização): temperatura em função do tempo (ps) e (d) energia total relativa (ΔE_{tot}) em função do tempo (ps) para a monocamada TiBr ₂ na fase 2H.	23
3.3	(a) Densidade de estados (DOS) obtida por DFT-PBE; (b) estrutura de bandas calculada por DFT-PBE (curvas pretas) e DFT-PBE + SOC (curvas coloridas). O código de cores representa o valor médio do operador de spin S_z ; (c) comparação entre as bandas obtidas por DFT-PBE + SOC (curvas pretas contínuas) e por DFT-HSE06 + SOC (curvas tracejadas vermelhas) da monocamada TiBr ₂ na fase 2H; (d) Curvatura de Berry total (parametrização MLWF-TB com DFT-HSE06 + SOC) obtida na primeira zona de Brillouin (BZ). O nível de Fermi foi ajustado para 0 eV.....	25
3.4	Atividade óptica obtida na primeira zona de Brillouin (BZ), com polarização de luz circular em (a) e (b), com polarização de luz linear em (d) e (e), dicromismo óptico circular em (c) e linear em (f), todos na primeira BZ. Todos os cálculos foram realizados com DFT-HSE06 + SOC e parametrização MLWF-TB.....	26
3.5	(a) Estrutura de bandas excitônicas (DFT-HSE06 + SOC-BSE) e (b) coeficiente de absorção óptica nos níveis IPA (linhas tracejadas) e BSE (linhas contínuas), considerando a polarização linear da luz nas direções $\hat{x}$ (curvas azuis) e $\hat{y}$ (curvas vermelhas); (c) igual a (b), mas com polarização circular da luz σ^+ (curvas azuis) e σ^- (curvas vermelhas).	27
4.1	Representação esquemática (visões superior e lateral) dos substratos (a) TiBr ₂ _{pri} e (b) TiBr ₂ _{vac} (um triângulo vermelho indica a presença de uma monovacância). (c) Representação dos <i>adatoms</i> estudados ($X = \text{H, C, N e O}$), juntamente com seus respectivos valores de eletronegatividade (χ)[1] e raios atômicos (R_{atom}). (d) Representação esquemática (visões superior e lateral) dos possíveis sítios de adsorção não equivalentes: <i>top</i> , <i>bridge</i> , <i>hollow</i> e <i>embedded</i> . Os átomos de Ti e Br são representados em azul-claro e marrom, respectivamente.	33

4.2	Comparação das estruturas de bandas e das densidades de estados parciais (PDOS) para os canais de <i>spin-up</i> e <i>spin-down</i> entre os substratos (a) TiBr_2 pristine e (b) TiBr_2 com vacância. Na estrutura de bandas, a linha preta contínua e a linha vermelha tracejada representam, respectivamente, as bandas de <i>spin-up</i> e <i>spin-down</i> .	34
5.1	Representação esquemática (visões superior e lateral) dos sistemas mais estáveis (a) $\text{X/TiBr}_2^{\text{pri}}$ e (b) $\text{X/TiBr}_2^{\text{vac}}$, onde $\text{X} = \text{H, C, N e O}$, com os sítios <i>top</i> , <i>bridge</i> , <i>hollow</i> e embutido destacados por meio dos esquemas em vista superior e lateral.	37
5.2	(a) Decomposição dos termos de energia para os sistemas X/TiBr_2 de menor energia, considerando os casos prístinos (sem defeitos) e com monovacância, onde $\text{X} = \text{H, C, N e O}$. São apresentados a energia de adsorção (E_{ads}), energia de interação (ΔE_{int}), energia de distorção (ΔE_{dis}) e a energia de ligação após a adsorção ($E_{\text{b,ads}}$). (b) Desvio relativo do número de coordenação efetivo (ΔECN), (c) desvio relativo dos comprimentos médios de ligação (Δd_{av}), e (d) momento magnético total (m_{tot}).	39
5.3	Comparativo das estruturas de bandas e densidade de estados projetada (PDOS) para os canais de <i>spin</i> para cima e para baixo: (a) $\text{H/TiBr}_2^{\text{pri}}$, (b) $\text{C/TiBr}_2^{\text{pri}}$, (c) $\text{N/TiBr}_2^{\text{pri}}$, (d) $\text{O/TiBr}_2^{\text{pri}}$, (e) $\text{H/TiBr}_2^{\text{vac}}$, (f) $\text{C/TiBr}_2^{\text{vac}}$, (g) $\text{N/TiBr}_2^{\text{vac}}$ e (h) $\text{O/TiBr}_2^{\text{vac}}$. Para a estrutura de bandas, a linha preta contínua e a linha vermelha tracejada representam as bandas de <i>spin</i> para cima e para baixo, respectivamente.	42
5.4	Análise de carga de Bader para os sistemas de menor energia (a) $\text{X/TiBr}_2^{\text{pri}}$ e (b) $\text{X/TiBr}_2^{\text{vac}}$, com $\text{X} = \text{H, C, N e O}$. São apresentadas as vistas superior e lateral, com os valores de isosuperfície (iso) para cada caso, onde a região em vermelho representa acúmulo de carga e a região em verde indica depleção de carga.	43

LISTA DE TABELAS

4.1	Distância entre os carbonos na supercélula.....	33
4.2	Adsorção dos átomos nas três posições: <i>Top</i> , <i>Bridge</i> e <i>Hollow</i> , além do substrato com vacância contendo o átomo adsorvido. As energias E_{ads} , E_{int} e E_{dist} correspondem, respectivamente, às energias de adsorção, interação e distorção.	36

1 INTRODUÇÃO

Controlar as propriedades eletrônicas de um material é essencial para sua aplicação no contexto micro e nanoeletrônico. O silício, material amplamente utilizado nesse campo, atingiu seu limite tecnológico, o que impulsionou a busca por novos materiais cuja condutividade pudesse ser modulada eletricamente. A síntese do grafeno com poucas camadas representou um avanço notável, demonstrando propriedades eletrônicas de alta qualidade, por exemplo, alta mobilidade eletrônica e boa condutividade elétrica [2]. O grafeno de camada única apresenta uma dispersão linear na estrutura de bandas nos vales K e K', o que levou à observação de fenômenos, como o efeito Hall quântico ao aplicar campo magnético [2]. Materiais à base de grafeno têm encontrado diversas aplicações, incluindo condutores transparentes e interfaces térmicas eficientes [3].

A partir desse marco, os materiais bidimensionais (2D) passaram a ser amplamente estudados. Diversas classes de materiais 2D revelaram propriedades físicas e químicas únicas, como alta mobilidade eletrônica, estados topologicamente protegidos, estruturas de bandas ajustáveis e alta condutividade térmica. O desenvolvimento desses materiais apresenta grande potencial para aprimorar tecnologias atuais, com destaque para aplicações em dispositivos spintrônicos e fenômenos relacionados à mecânica quântica [3].

Entre os materiais 2D, merecem destaque os TMDCs - dicalcogenetos de metais de transição, cuja descoberta e síntese impulsionaram significativamente essa área. Esses materiais exibem propriedades eletrônicas, ópticas e spintrônicas notáveis [3, 4]. Os TMDCs representam um marco na ciência de materiais por oferecerem vantagens como a possibilidade de ajuste do *gap* de banda e forte acoplamento spin-órbita. A consolidação dos TMDCs como materiais-chave decorre de suas aplicações práticas. Além da eletrônica e optoeletrônica, a engenharia de *gap* de banda em estruturas multicamadas [5], aplicações em spintrônica e valetrônica em bicamadas [6] e o desenvolvimento de fototransistores baseados em monocamadas [7] evidenciam sua versatilidade tecnológica. Dentre as diferentes fases dos TMDCs, a fase 2H tem despertado especial interesse, dada sua promissora aplicabilidade em dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos, spintrônicos e sensores. Sua estrutura hexagonal, semelhante a um favo de mel, é composta por três subcamadas, sendo uma metálica entre duas camadas de calcogenetos. Essa configuração resulta na quebra de simetria de inversão, conferindo ao material propriedades singulares, como o acoplamento spin-órbita dependente do vale (*valley-spin coupling*) [8].

O sucesso dos TMDCs motivou a investigação de outras famílias de materiais com potencial semelhante. Nesse contexto, os dihaletos de metais de transição (TMDHs), esses materiais têm fórmula geral MX_2 , onde M é um metal de transição (como Ti, V, Cr, etc.) e

X é um halogênio (como Cl, Br ou I), têm atraído crescente atenção por apresentarem estrutura e propriedades eletrônicas similares aos TMDCs, embora com comportamentos ópticos, eletrônicos e catalíticos distintos. Apesar de suas promissoras propriedades, os TMDHs permanecem, em grande parte, inexplorados, representando uma classe emergente e intrigante de materiais 2D com potencial funcional considerável. Isso evidencia a necessidade de uma investigação mais aprofundada de suas propriedades, bem como de estratégias de funcionalização.

Estudos teóricos apontam que os TMDHs, como o PbI_2 , exibem estabilidade estrutural e propriedades atrativas, com efeitos excitônicos e de acoplamento spin-órbita relevantes[9], o que reforça sua semelhança com os TMDCs. Entre os TMDHs, destaca-se o TiBr_2 na fase 2H, um sistema promissor que apresenta propriedades ópticas e excitônicas semelhantes às do MoS_2 [10]. Além disso, o TiBr_2 exibe física de vale análoga à dos TMDCs de Mo e W na fase 2H, sugerindo aplicações em tecnologias semelhantes. Este material apresenta estabilidade estrutural e térmica, *gap* de banda direto de 1,19 eV e quebra de simetria entre os vales K e K' induzida pelo acoplamento spin-órbita. Sua energia de ligação do exciton é alta (0,59 eV) e o estado fundamental excitônico é direto, características que tornam o TiBr_2 um forte candidato para aplicações optoeletrônicas e valetrônicas.

Uma abordagem eficaz para modulação das propriedades de materiais 2D, como a monocamada 2H- TiBr_2 , é a engenharia de defeitos. Entender os efeitos desses defeitos é crucial, especialmente vacâncias naturais e dopagens atômicas intencionais. A introdução de defeitos pode modificar significativamente a estrutura eletrônica de semicondutores, criando estados localizados dentro do *gap* de banda e influenciando o transporte de carga.

Nos TMDCs, práticas como a dopagem por átomos e a criação de vacâncias têm sido amplamente exploradas para ajuste de *gap*, aprimoramento da atividade catalítica e detecção de gases [11, 12]. Outra aplicação relevante é o desenvolvimento de transistores de efeito de campo (FETs) e nanossensores [7, 13]. Entretanto, essas estratégias ainda são pouco exploradas no contexto dos TMDHs. Assim, a proposta deste trabalho é investigar a adsorção de átomos em monocamadas de TiBr_2 , com e sem vacâncias, a fim de compreender os efeitos estruturais e eletrônicos associados e avaliar o ajuste no *gap* de banda induzido por esses mecanismos.

Nesta dissertação, selecionamos o TiBr_2 na fase 2H como representante da família dos TMDHs. Investigamos os efeitos da monovacância, criada pela remoção de um átomo de Br, e da adsorção de átomos X (H, C, N, O). Esses elementos foram escolhidos devido à sua relevância ambiental e à frequência com que aparecem em processos catalíticos e poluentes, tornando esta investigação relevante para aplicações futuras em adsorção molecular e sensores.

Para compreender as propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas da monocamada

pura e funcionalizada de TiBr_2 , utilizamos cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A análise concentra-se na adsorção de X sobre a superfície de TiBr_2 , examinando a influência das vacâncias de Br na estrutura eletrônica e na reatividade do sistema.

1.1 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no Capítulo 2, apresenta-se a metodologia geral utilizada ao longo do trabalho, com ênfase em tópicos relacionados à Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O Capítulo 3 é dedicado ao estudo do TiBr_2 , abordando suas propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e excitônicas, conforme publicado no artigo [10]. No Capítulo 4, são discutidos os fundamentos teóricos e procedimentos práticos relacionados ao processo de adsorção, incluindo as equações utilizadas nas análises físico-químicas e os passos seguidos para a modelagem da adsorção atômica. O Capítulo 5 apresenta os resultados obtidos com a funcionalização da monocamada de TiBr_2 , com foco nas alterações eletrônicas, nas análises energéticas e na análise de transferência de carga via método de Bader.

Por fim, no Apêndice, encontram-se os detalhes computacionais utilizados para a realização dos cálculos, bem como os arquivos POSCAR, que contém as estruturas cristalinas correspondentes às simulações executadas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 PROBLEMA DE MUITOS CORPOS

A investigação de sistemas compostos por átomos, como moléculas, sólidos e clusters, só é viável a partir da descrição das interações fundamentais entre seus constituintes, isto é, entre elétrons e núcleos. Essa descrição é realizada por meio da equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E\psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}). \quad (2.1)$$

O operador Hamiltoniano $\hat{H}$ descreve todo o sistema, contendo os termos correspondentes às energias cinéticas e interações presentes. Para uma descrição efetiva, é necessário considerar os graus de liberdade eletrônicos e nucleares [14]. A função de onda $\psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$ descreve o estado quântico do sistema, onde $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ e $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ representam, respectivamente, as coordenadas dos N elétrons e dos M núcleos que compõem o sistema.

O Hamiltoniano do sistema estacionário, dividido em suas contribuições de energia, assume a seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}. \quad (2.2)$$

O Hamiltoniano também pode ser reescrito de outra forma, com o objetivo de explicitar a contribuição de cada termo. Os termos $\hat{T}_n$ e $\hat{T}_e$ representam, respectivamente, as energias cinéticas nuclear e eletrônica, e podem ser expressos da seguinte maneira:

$$\hat{T}_n = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (2.3)$$

e

$$\hat{T}_e = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2. \quad (2.4)$$

Os elementos que compõem o $\hat{T}_n$ são M_A , a massa nuclear do A -ésimo núcleo, e ∇_A^2 , o operador Laplaciano com relação às coordenadas do A -ésimo núcleo, que ocupa a posição $\mathbf{R}_A$. Enquanto isso, o elemento de $\hat{T}_e$ é unicamente o ∇_i^2 , o operador Laplaciano com relação às coordenadas do i -ésimo elétron, que ocupa a posição $\mathbf{r}_i$.

Os sistemas de unidade utilizados aqui são o sistema eletrostático Gaussiano, que considera $4\pi\epsilon_0 = 1$, e o sistema de unidades atômicas, em que $e = \hbar = m_e = 1$, adotado a partir deste ponto. O termo $\hat{V}_{ne}$ é o operador que descreve a atração entre elétron e núcleo, sendo Z_A a carga do núcleo. Já o termo $\hat{V}_{ee}$ é o operador que representa a energia potencial de repulsão entre os elétrons que constituem o sistema. São dados, respectivamente, por:

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{j=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_A|} \quad (2.5)$$

e

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{j=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}. \quad (2.6)$$

Por fim, o termo $\hat{V}_{nn}$ é o operador que se refere à energia potencial repulsiva entre núcleos, sendo Z_B a carga do núcleo B . Essa interação é dada por:

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}. \quad (2.7)$$

A equação que descreve nosso sistema pode ser escrita em termos da evolução temporal. No entanto, as energias potenciais não possuem dependência explícita do tempo. Assim, para resolver esse tipo de problema, podemos aplicar uma separação de variáveis, discriminando os termos que se referem à posição e ao tempo. Ou seja, temos:

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t), \quad (2.8)$$

que resulta na solução descrita,

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t) = \psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) A e^{\frac{-iEt}{\hbar}}. \quad (2.9)$$

No entanto, como sabemos, cada elétron possui 3 graus de liberdade, totalizando $3N$ para N elétrons, e cada núcleo também possui 3 graus de liberdade, resultando em um total de $3N + 3M$ graus de liberdade para cada função de onda [15]. O desenvolvimento desse problema conduz a uma dificuldade intrínseca: a solução analítica torna-se extremamente complexa. Para prosseguir com o processo de solução, será necessário adotar algumas simplificações.

2.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Para obter a solução da equação de Schrödinger, é evidente a necessidade de realizar aproximações. Separar os movimentos nucleares e eletrônicos mostra-se um passo natural, especialmente ao se notar a desigualdade evidente entre a massa dos elétrons e a dos núcleos. A razão entre a massa de um núcleo, M_A , e a massa do elétron, m_e , é aproximadamente 1836. Em outras palavras, a massa do núcleo é significativamente maior que a do elétron. Considerando a dinâmica de ambos, os elétrons movimentam-se muito mais rapidamente que os núcleos. Assim, uma aproximação razoável consiste em supor que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos, o que nos permite subdividir o sistema em duas partes.

Essa sequência de ideias, que conduz ao desacoplamento entre as componentes eletrônica e nuclear, é conhecida como a Aproximação de Born-Oppenheimer [16]. Com isso, a função de onda total pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \phi(\{\mathbf{R}\})\chi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}), \quad (2.10)$$

Sendo $\psi(\{\mathbf{R}\})$ a parte da função referente ao núcleo e $\chi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\})$ referente à parcela eletrônica. A coordenada $\mathbf{R}'$ representa a dependência que a função eletrônica tem sobre as coordenadas nucleares, presente no termo $\hat{V}_{n-e}$ apresentado na Eq. 2.2, que acoplava a parte eletrônica à nuclear antes de se considerar a aproximação.

Dada as equações 2.1 e 2.10, chegamos a seguinte expressão:

$$\hat{H}\phi(\{\mathbf{R}\})\chi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) = E\phi(\{\mathbf{R}\})\chi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}). \quad (2.11)$$

Agora, o Hamiltoniano pode ser escrito em termos da parte eletrônica e da parte nuclear:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n, \quad (2.12)$$

e valendo-se das 2.12 e 2.11, temos

$$\hat{H}_e\chi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) = E_e(\mathbf{R}')\chi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) \quad (2.13)$$

e

$$\hat{H}_n\phi_n(\{\mathbf{R}\}) = E_n\phi_n(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.14)$$

onde a o termo da parte eletrônica é escrito como

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.15)$$

e dos núcleos

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn}. \quad (2.16)$$

Logo, podemos resolver o problema de maneira separada, solucionando primeiro a parcela referente à contribuição eletrônica, que envolve uma função de N elétrons livres e M núcleos fixos, para então resolver a parte correspondente aos núcleos, incluindo sua contribuição cinética. O Hamiltoniano $\hat{H}_n$ pode ser resolvido para estudar o espectro rotacional e vibracional de moléculas, pois esses fenômenos exigem o conhecimento do movimento dos núcleos [17].

A equação de Schrödinger continua impossível de ser solucionada analiticamente, mesmo considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, em grande parte devido à interação elétron-elétron [14]. Existem algumas abordagens para se tratar a Eq. 2.13; duas delas são: a abordagem de Thomas–Fermi (TF), baseada na densidade eletrônica, e a abordagem de Hartree–Fock (HF), baseada em funções de onda, que resolve a equação de Schrödinger de forma autoconsistente.

2.3 HARTREE-FOCK

2.3.1 Método de Hartree

Uma das aproximações para resolver o problema eletrônico foi desenvolvida por Hartree. A forma mais simples dessa aproximação trata os elétrons constituintes como independentes, ou seja, substitui-se o sistema composto por N elétrons por N sistemas contendo apenas um elétron cada, ignorando explicitamente o princípio de exclusão de Pauli. A função de onda é definida como:

$$\psi^H(\{\mathbf{R}\}) = \chi_1(\mathbf{r}_1)\chi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \chi_n(\mathbf{r}_n). \quad (2.17)$$

Cada termo $\chi_j(\mathbf{r}_j)$, onde o índice j percorre todos os elétrons, representa uma função de onda ortonormal para cada elétron que compõe o sistema. Em linhas gerais, a aproximação de Hartree desacopla o movimento dos N elétrons. O princípio de exclusão de Pauli será incorporado posteriormente, restringindo apenas a ocupação de cada elétron [18]. A energia

total do sistema é dada pela expressão $E_H = \langle \psi^H | \hat{H} | \psi^H \rangle$. O Hamiltoniano aqui considerado é o da parte eletrônica (Eq. 2.13), composto por um termo cinético, um termo de interação elétron-núcleo, agora tratado como um potencial externo $\hat{V}_{ext}$ e, por fim, o termo de interação elétron-elétron, que passa a ser chamado de potencial de Hartree, $\hat{V}_H(\mathbf{r})$. A energia total, finalmente, pode ser reescrita como:

$$E_H = \sum_i \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \right) \chi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_j \sum_{i \neq j} \iint \frac{|\chi_i(\mathbf{r})|^2 |\chi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.18)$$

Utilizando o argumento do princípio variacional para obter as equações de Hartree, que permite a minimização do valor esperado do Hamiltoniano, a função de onda pode ser variada na forma $\delta \chi(\mathbf{r})_i^*$, com a restrição $\int |\chi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1$, levando em consideração a introdução de ϵ_i (multiplicador de Lagrange) [18]:

$$\delta \left[E_H - \sum_i \epsilon_i \left(\int |\chi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} - 1 \right) \right] = 0. \quad (2.19)$$

A variação das funções $\chi(\mathbf{r})_i$ e $\chi(\mathbf{r})_i^*$ ocorre de forma independente uma da outra, o que é válido quando representam componentes independentes. Dessa forma, pode-se chegar à seguinte representação:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ef} \right] \chi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

Onde o termo do potencial efetivo, $\hat{V}_{ef}$, é composto por:

$$\hat{V}_{ef} = \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H, \quad (2.21)$$

o termo $\hat{V}_{ext}$ já é conhecido e dado pela equação 2.5 e o segundo termo é dado por:

$$\hat{V}_H = \sum_j \int \frac{|\chi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.22)$$

neste caso, considera-se apenas a interação coulombiana, ou seja, a repulsão entre um elétron e todos os demais. A aproximação de Hartree é, portanto, uma aproximação de campo médio que leva em conta a carga, mas exclui os efeitos de auto-interação [18].

A partir da equação 2.20, é possível obter cada orbital $\chi_i(\mathbf{r})$, desde que todos os termos dos orbitais $\chi_j(\mathbf{r}')$ sejam conhecidos. Esse é o problema da auto-consistência presente no método de Hartree, pois a equação para $\chi_i(\mathbf{r})$ depende, de fato, de todos os termos de $\chi_j(\mathbf{r}')$.

2.3.2 Método de Hartree-Fock

O método de Hartree, como visto no tópico anterior, considera o elétron movendo-se em um campo médio criado pelos demais elétrons que constituem o sistema. A função de onda do sistema, nesse caso, é representada como o produto de funções de uma partícula, ou seja, não é antissimétrica e não satisfaz o princípio de exclusão de Pauli.

O método de Hartree-Fock soluciona as limitações presentes no método de Hartree. A função de onda do sistema passa a ser escrita com o auxílio do determinante de Slater, cuja finalidade é garantir a antissimetria da função, conforme exigido pelo princípio da indistinguibilidade para sistemas de férmions. Assim, para que a função $|\psi_H\rangle$ seja antissimétrica, ela deve ser:

$$|\psi_H\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1) & \chi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \chi_1(\mathbf{r}_N) \\ \chi_2(\mathbf{r}_1) & \chi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \chi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N(\mathbf{r}_1) & \chi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.23)$$

onde N é o número total de elétrons. Explorando o determinante de Slater, dado pela equação 2.23, podemos notar o seguinte: trocar duas linhas entre si equivale a trocar a posição de dois elétrons. Em outras palavras, a troca de linhas implica em uma mudança de sinal do determinante, garantindo a antissimetria da função de onda. Outra interpretação está relacionada ao Princípio de Exclusão de Pauli: é possível observar que, caso dois spin-orbitais sejam idênticos, o determinante será igual a zero.

Agora, o valor esperado do Hamiltoniano, $E_H = \langle \psi^H | \hat{H} | \psi^H \rangle$, pode ser reescrito da seguinte forma:

$$E_H = \sum_i^N \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ef}(\mathbf{r}) \right) \chi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \iint \frac{|\chi_i(\mathbf{r})|^2 |\chi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \\ + \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \iint \frac{\chi_i^*(\mathbf{r}_j) \chi_j^*(\mathbf{r}_i) \chi_j(\mathbf{r}_j) \chi_i(\mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (2.24)$$

utilizando o método variacional, é possível obter, minimizando o valor esperado do Hamiltoniano, a seguinte expressão:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ef}(\mathbf{r})\right) \chi_i(\mathbf{r}) - \left(\sum_j^N \frac{\chi_i^*(\mathbf{r}') \chi_j^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'\right) \chi_i(\mathbf{r}') = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{r}). \quad (2.25)$$

A Eq. 2.25 também deve ser resolvida por meio de um ciclo auto-consistente, uma vez que o potencial efetivo varia para cada elétron e depende de todos os outros orbitais. Além disso, o último termo da equação foi introduzido por construção e é conhecido como termo de troca, sendo o responsável por descrever o efeito de troca entre os elétrons.

2.4 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) moderna tem origem no trabalho escrito por Hohenberg e Kohn em 1964 [19]. Os autores demonstraram que a densidade eletrônica pode ser considerada uma variável fundamental, sendo suficiente para determinar todas as propriedades do sistema.

Outro trabalho essencial para a consolidação da DFT foi desenvolvido por Kohn e Sham em 1965 [20], e serve de base para muitos métodos utilizados no estudo de elétrons em átomos, moléculas e matéria condensada [21]. Nesta seção, lançaremos luz sobre essas formulações com o objetivo de compreender melhor a construção teórica da DFT.

2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema 2.1 *Primeiro Teorema Hohenberg-Kohn*

Para qualquer sistema de partículas interagindo em um potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, o potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$ é determinado exclusivamente, exceto por uma constante, pela densidade de partículas do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$.

A demonstração é feita por *reductio ad absurdum*, ou seja, assume-se uma ou mais hipóteses e, a partir delas, obtém-se uma conclusão absurda, invalidando as suposições iniciais.

Demonstração:

Sendo ψ o estado fundamental de um sistema. Agora iremos supor que os potenciais externos $V_{ext}(\mathbf{r})$ e $V'_{ext}(\mathbf{r})$ correspondem aos Hamiltonianos $\hat{H}$ e $\hat{H}'$ com funções de onda ψ e ψ' . A hipótese a se assumir é que os dois potenciais resultam na mesma densidade ρ .

Para estados não degenerados. Temos então:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.26)$$

e

$$E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle .$$

Pelo teorema variacional, notamos que:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \quad \text{e} \quad E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle . \quad (2.27)$$

Podemos fazer então:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r}) | \psi' \rangle , \quad (2.28)$$

onde:

$$\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r}) | \psi' \rangle = E' + \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.29)$$

Outra manipulação é:

$$\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r}) | \psi \rangle , \quad (2.30)$$

que resulta em:

$$\langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r}) | \psi \rangle = E - \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.31)$$

Partindo das equações 2.28 e 2.29, chegamos à seguinte expressão:

$$E < E' + \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.32)$$

agora em mão das equações 2.30 e 2.31:

$$E' < E - \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.33)$$

Agora basta somar as equações 2.32 e 2.33 que obtêm-se a seguinte expressão:

$$(E + E') < (E' + E), \quad (2.34)$$

está demonstrado por *reductio ad absurdum* que os dois potenciais não podem corresponder a mesma densidade. ■

Teorema 2.2 Segundo Teorema Hohenberg-Kohn

Um funcional universal para a energia $E[n]$ em termos da densidade pode ser definido, válido para qualquer potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Para um determinado $V_{ext}(\mathbf{r})$, a energia exata do estado fundamental do sistema é o valor mínimo global desse funcional, e a densidade que minimiza o funcional é a densidade exata do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$.

Demonstração:

Vamos supor uma densidade $\rho(\mathbf{r})$ para um estado ψ . Sabemos que $\rho_0 \neq \rho$ e que $\psi \neq \psi_0$. Quando $\rho_0 \neq \rho$, temos que, $E_0 < E$ e quando $\rho_0 = \rho$, temos, $E_0 = E$. O nosso $\rho(\mathbf{r})$ não necessariamente será obtido do $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}$.

A energia sera dada por:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (2.35)$$

onde podemos reescrever como:

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle. \quad (2.36)$$

O termo $F[\rho]$ é chamado de funcional universal, pois se aplica a todo sistema Coulombiano. O termo $\hat{U}[\rho]$ representa o potencial interno relacionado à interação elétron-elétron, enquanto o termo $\hat{V}_{ext}[\rho]$ corresponde à contribuição do potencial externo.

Da mesma forma podemos definir:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle . \quad (2.37)$$

Sabemos que ρ_0 determina ψ_0 , e o mesmo vale para ρ e ψ . Além disso, tanto ρ_0 quanto ρ são determinados por algum potencial externo. Assim, aplicando o teorema variacional, temos:

$$E[\psi_0] < E[\psi], \quad (2.38)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle , \quad (2.39)$$

$$F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle . \quad (2.40)$$

Ou seja, podemos concluir que:

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (2.41)$$

■

Para recapitular a ideia dos dois teoremas: o primeiro teorema estabelece que a densidade eletrônica de um sistema determina unicamente o potencial externo e o número de elétrons, e, conseqüentemente, o Hamiltoniano. A energia do sistema, como sabemos, é obtida pela solução da equação de Schrödinger, o que implica que ela é determinada pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. O objetivo geral, portanto, é obter a densidade eletrônica e, a partir dela, calcular as propriedades derivadas. O segundo teorema fornece os meios para resolver esse problema [22].

2.4.2 Equação de Kohn-Sham

Kohn e Sham foram os primeiros a formular, em 1965, um método para realizar cálculos de estrutura eletrônica em sistemas de muitos corpos. A estratégia adotada consistiu em substituir a energia cinética de um sistema interagente pela de um sistema não interagente. Assim, o método de Kohn–Sham (KS) fundamenta-se na igualdade entre a densidade eletrônica do sistema interagente e a do sistema fictício não interagente.

Para apresentar o método, começaremos modificando a expressão da energia dada pela equação 2.37, que pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.42)$$

a equação 2.42, a partir da qual faremos modificações, permite separar a parte Coulombiana clássica do funcional universal $F[\rho]$, tornando evidente o termo de repulsão elétron-elétron (potencial eletrostático de Hartree), que pode ser reescrito da seguinte forma:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho], \quad (2.43)$$

com a definição da nova variável universal $G[\rho]$, denotada pelos termos:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.44)$$

a energia cinética foi aqui dividida em duas partes: $T_s[\rho]$, o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes, sendo importante destacar que a densidade eletrônica considerada ainda é a de um sistema interagente, uma ideia fundamental introduzida por Kohn e Sham. Retornando à energia cinética, o segundo termo dessa divisão corresponde à energia de correlação dinâmica, que será incorporada ao termo de correlação.

Além disso, $G[\rho]$ reúne os termos resultantes da separação do potencial de interação elétron-elétron, incluindo a interação de troca e os efeitos de correlação que estavam contidos em $U[\rho]$. Assim, o termo $E_{xc}[\rho]$, denominado energia de troca e correlação, engloba todas as contribuições energéticas que não foram incluídas explicitamente até aqui. O termo $E_{xc}(\rho)$ inclui, portanto, a energia de troca, a energia de correlação, parte da energia cinética ($T[\rho] - T_s[\rho]$).

Agora é possível, finalmente, após as manipulações definidas nas equações 2.43 e 2.44, reescrever a equação 2.42 da seguinte forma:

$$E[\rho] = \int \rho V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho], \quad (2.45)$$

ou ainda reescrever abrindo o termo universal $G[\rho]$, obtendo:

$$E[\rho] = \int \rho V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.46)$$

Considerando a variação de $E[\rho]$, onde há um vínculo em que a carga total seja um valor fixo, obtemos pelo teorema variacional:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (2.47)$$

ou seja, conseguimos obter os orbitais de KS calculando a minimização o funcional de energia total do sistema. Fazendo:

$$\delta \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right) = 0, \quad (2.48)$$

onde o μ é o multiplicador de Lagrange. Disso conseguimos obter:

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_s}{\delta\rho} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho] - \mu \right\} = 0, \quad (2.49)$$

o termo $V_{xc}[\rho]$ é o potencial de troca e correlação do gás de elétrons, dado da seguinte forma:

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}. \quad (2.50)$$

Sabemos que o termo $T_s[\rho]$ da equação 2.44 não é propriamente funcional de ρ , porém pode ser escrito como termos de orbitais de uma partícula, $\psi_i(\mathbf{r})$, que descreve um sistema não-interagente com densidade ρ , ou seja, podemos fazer:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.51)$$

escrever então o $T_s[\rho]$ como:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.52)$$

podemos então resolver a equação 2.49 de maneira que a solução satisfaça mutuamente as equações 2.47 e 2.51. A solução é obtida através da resolução da equação de Schrödinger de uma partícula:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}^{KS}[\rho] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.53)$$

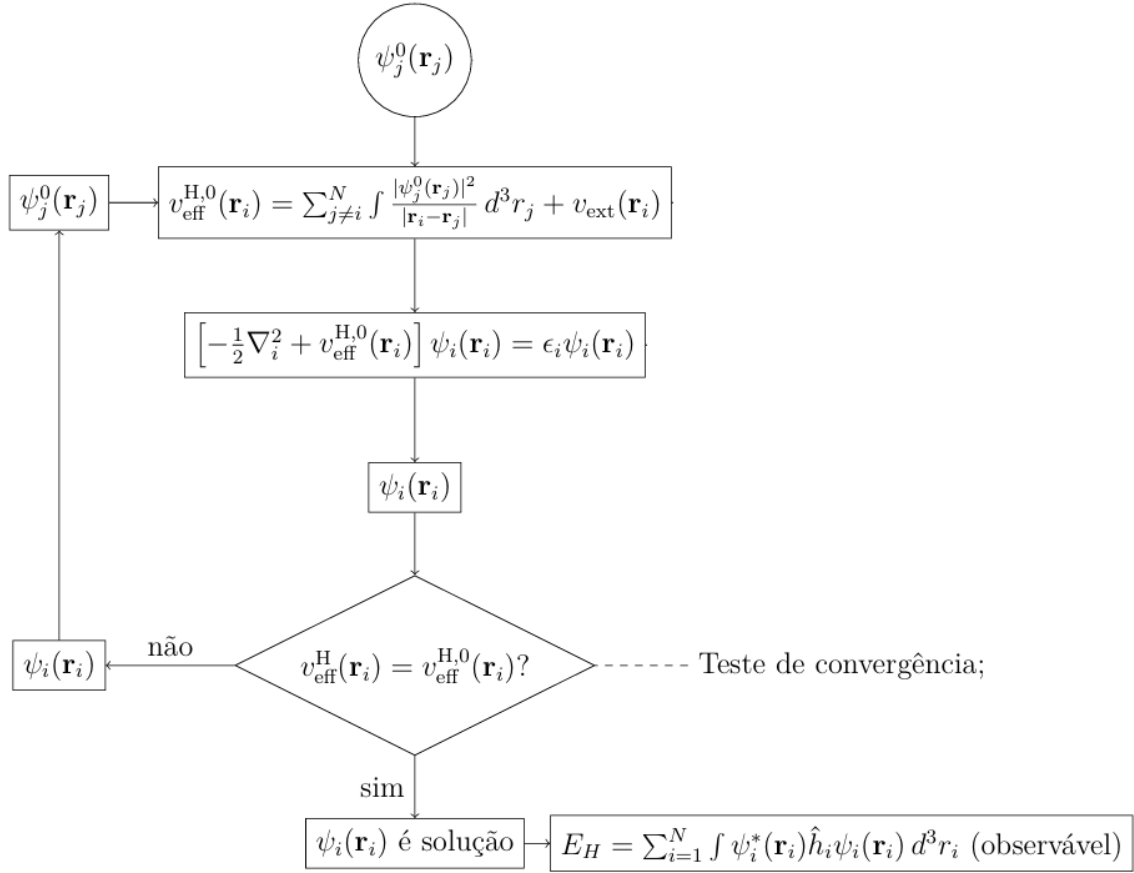
onde o termo $V_{ef}^{KS}[\rho]$ corresponde ao sistema de partículas não interagentes, essas partículas se movem com uma energia potencial de interação dada por um campo externo efetivo [14], descrito como:

$$V_{ef}^{KS}[\rho] = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}. \quad (2.54)$$

O conjunto de equações 2.50, 2.53 e 2.54 constitui o esquema autoconsistente de Kohn–Sham — KS-SCF (Self-Consistent Field). Nesse esquema, a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes é obtida por meio de um sistema auxiliar de

elétrons não interagentes.

Figura 2.1 – Representação do ciclo autoconsistente



Fonte: Adaptado de [23].

De maneira simplificada, o ciclo autoconsistente funciona da seguinte forma: inicia-se com uma densidade inicial estimada; em seguida, constrói-se o potencial efetivo. Resolve-se então a equação 2.53 para obter os orbitais de Kohn–Sham, calcula-se a nova densidade eletrônica, e esta é comparada com a densidade anterior. Caso ainda não se atinja o critério de convergência, o processo é repetido até que a densidade se estabilize dentro do limite estabelecido.

2.5 FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) permite descrever as propriedades eletrônicas de sistemas de muitos corpos por meio de funcionais da densidade eletrônica. Por meio do formalismo de Kohn–Sham, é possível calcular essas propriedades com boa precisão, resolvendo um conjunto de equações de partículas independentes sob a ação de um potencial efetivo. No entanto, a principal dificuldade da DFT reside na escolha de uma aproximação

adequada para a energia de troca e correlação, responsável por incorporar os efeitos quânticos das interações entre os elétrons. O funcional de energia de troca e correlação pode ser expresso da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}([\rho(\mathbf{r})], \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.55)$$

nessa equação a energia exata de troca e correlação é dada pelo termo $\varepsilon_{xc}([\rho(\mathbf{r})])$. O funcional de troca e correlação pode ser reescrito dividindo o termo de troca e correlação obtendo:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.56)$$

Felizmente, houve sucesso na formulação das aproximações que descrevem esse o termo de troca e correlação. Serão discutidas duas delas: a *Local Density Approximation* (LDA) e a *Generalized Gradient Approximation* (GGA).

2.5.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A primeira aproximação foi sugerida por Kohn e Sham. A ideia introduzida por eles foi considerar que, em cada ponto $\mathbf{r}$, a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ é equivalente à densidade constante de um gás homogêneo de elétrons interagentes, ou seja, levando em conta a repulsão Coulombiana entre os elétrons [24]. No entanto, um gás de elétrons sujeito apenas à repulsão Coulombiana não é estável. Para solucionar esse problema, introduz-se uma distribuição de carga positiva que neutraliza o sistema, tendo como único objetivo garantir sua estabilidade.

Um sistema real, não homogêneo, pode ser considerado como a soma de sistemas homogêneos, desde que essa análise seja feita localmente. A vantagem dessa composição é permitir a obtenção da energia de troca e correlação local, expressa por $\varepsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r}))$. Com isso, torna-se possível calcular a energia total de troca e correlação, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, dada por:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.57)$$

Agora, derivando o termo E_{xc}^{LDA} , análogo a equação 2.50, obtemos o potencial de troca e correlação $V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})$, escrito como:

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{LDA}}{\partial \rho}. \quad (2.58)$$

A energia de troca e correlação de um gás homogêneo pode ser escrita como a soma entre a energia de troca e de correlação:

$$\varepsilon_{xc}^h = \varepsilon_x^h + \varepsilon_c^h, \quad (2.59)$$

onde o termo ε_x^h pode ser obtido analiticamente, dado por:

$$\varepsilon_x^h(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.60)$$

porém, o termo ε_c^h não pode ser obtido analiticamente. Existem algumas aproximações para obter esse termo restante, a melhor delas é a obtida por Ceperley e Adler usando cálculos de Monte Carlo Quântico. Alguns autores propuseram funções que conseguem reproduzir os resultados de Ceperley e Adler com precisão, uma dessas aproximações é do Perdew-Wang[24].

$$\varepsilon_c^h(r_s) = \alpha_1(1 + \alpha_2 r_s) \cdot \ln \left[1 + \frac{1}{\alpha_1(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right], \quad (2.61)$$

sendo $\alpha_1 = 0,062182$, $\alpha_2 = 0,21370$, $\beta_1 = 7,5957$, $\beta_2 = 3,5876$, $\beta_3 = 1,6382$ e $\beta_4 = 0,49294$. O termo r_s é o conjunto de densidades por elétron:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.62)$$

A aproximação LDA por construção é feita para produzir bons resultados quando há uma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ praticamente constante. Porém, pode-se observar que há uma certa acurácia mesmo em sistemas onde isso não ocorre.

2.5.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A aproximação do gradiente generalizado (GGA), ao contrário da LDA, que considera apenas o valor da densidade eletrônica em um ponto específico do espaço, leva em conta também o gradiente dessa densidade. Essa aproximação pode ser escrita como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^h(\rho, |\nabla\rho|) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.63)$$

essa aproximação não é única, mas sim um conjunto de aproximações, uma vez que a densidade de energia $\varepsilon_{xc}^h(\rho, |\nabla\rho|)$ não é definida de forma exclusiva, havendo diversas formulações alternativas na literatura científica. Essas aproximações diferenciam-se por sua origem, podendo ser baseadas em primeiros princípios (*ab initio*) ou híbridas (semi-empíricas).

As *ab initio* são obtidas usando apenas condições exatas ou assintóticas oriundas de um

formalismo rigoroso da Mecânica Quântica [24]. A aproximação PBE desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof [25] é um exemplo de *ab initio*.

O PBE divide o funcional $E_{xc}^{GGA}[\rho]$ em duas partes, o termo de troca, dado por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_x^h(\rho) F_x^h(\rho, |\nabla\rho|) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.64)$$

o termo $\varepsilon_x^h(\rho)$ é definido pela equação 2.60 e o termo $F_x^h(\rho, |\nabla\rho|)$ é:

$$F_x^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \quad (2.65)$$

os valores que compõe a equação são $\kappa = 0,804$; $\mu = 0,2195$ e $s = |\nabla\rho|/2\rho(3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}$.

O segundo termo do funcional PBE, o termo de correlação, é dado por:

$$E_c^{PBE}[\rho] = \int \varepsilon_c^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.66)$$

onde podemos expandir $\varepsilon_c^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|)$,

$$\varepsilon_c^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) = \varepsilon_c^h(\rho) + H(\rho, |\nabla\rho|), \quad (2.67)$$

aqui o $\varepsilon_c^h(\rho)$ é a densidade de energia de correlação para um gás homogêneo interagente e o $H(\rho, |\nabla\rho|)$ é dado por:

$$H[\rho, \tau] = 0,031091 \cdot \ln(1 + 2,146119456\tau^2 \left[\frac{1 + A\tau^2}{1 + A\tau^2 + A^2\tau^4} \right]), \quad (2.68)$$

sendo $\tau = \nabla\rho/2\kappa_s\rho$, o $\kappa_s = \frac{4}{\pi}(3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}$ e o $A = 2,146119456 [\exp(-\varepsilon_c^{LDA}[\rho]/0,031091) - 1]^{-1}$.

A aproximação PBE tem uma melhor acurácia quando se obtém a energia de ligação e atomização em comparação a LDA. Os parâmetros de rede e as propriedades magnéticas também são melhores descritas. Um ponto onde a aproximação PBE não apresenta melhoria é nas propriedades geométricas das moléculas.

2.5.3 Correções Semi Empíricas de van der Waals

Os funcionais construídos com base na aproximação da densidade local (LDA) e na aproximação do gradiente generalizado (GGA) são eficientes para descrever ligações em moléculas, sólidos, entre outros sistemas. No entanto, apresentam limitações na descrição de sistemas em que predominam interações fracas. As forças de dispersão de London, presen-

tes, por exemplo, em processos de adsorção superficial, são um caso típico dessas limitações, pois as aproximações LDA e GGA não descrevem adequadamente as flutuações instantâneas da densidade eletrônica.

Para esses casos, a correção DFT+D3, proposta por Grimme et al[26][27] é utilizada para incluir interações fracas e de longo alcance. Tais interações requerem uma correção de van der Waals (vdW), que é implementada com base em um modelo semi-empírico, atuando diretamente na correção da energia de ligação.

A energia total corrigida, considerando as interações de van der Waals, é dada por:

$$E_{DFT+D3} = E_{DFT} + E_{disp}^{D3}, \quad (2.69)$$

aqui o termo E_{DFT} é a energia total obtida através das equações de Kohn-Sham e o termo E_{disp}^{D3} é dado como:

$$E_{disp}^{D3} = -\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \sum_{n=6;8} s_n \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n} f_{damp,n}^{D3}(R_{ij}), \quad (2.70)$$

aqui E_{disp}^{D3} é a contribuição total de dispersão, N é o número total de átomos no sistema, C_n^{ij} são os coeficientes de dispersão interatômica, s_n o parâmetro de dimensionamento que depende do funcional e $f_{damp,n}^{D3}(R_{ij})$ é o fator de amortecimento associado que determina o alcance da correção de dispersão e evita singularidade para valores pequenos de R .

A função de amortecimento $f_{damp,n}^{D3}(R_{ij})$ pode ser escrita da seguinte forma:

$$f_{damp,n}^{D3}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6 \left(\frac{R_{ij}}{s_{r,n} R_0^{ij}} \right)^{-\alpha_n}}, \quad (2.71)$$

o parâmetro $s_{r,n}$ é o fator de dimensionamento que depende da ordem dos raios R_0^{ij} , o termo R_{ij} tem dimensões da ordem dos valores típicos de comprimento de ligação covalente e α_n controla a inclinação das funções de amortecimento [23].

Os termos C_n^{ij} os coeficiente de dispersão interatômica são calculados com base na relação recursiva:

$$C_8^{ij} = 3C_6^{ij} \sqrt{Q_i Q_j}, \quad (2.72)$$

sendo Q_i dado da seguinte forma:

$$Q_i = \frac{1}{2} Z_i \frac{\langle r^4 \rangle_i}{\langle r^2 \rangle_i}, \quad (2.73)$$

onde Z é a carga nuclear, $\langle r^4 \rangle_i$ os valores esperados de ordem quatro e $\langle r^2 \rangle_i$ são os valores esperados na ordem de momento dipolar.

2.6 VASP - VIENNA *AB-INITIO* SIMULATION PACKAGE

Os cálculos realizados neste trabalho foram executados no pacote *VASP* [28, 29], o qual resolve as equações de Kohn–Sham por meio do método de ondas planas (PAW, *projector augmented wave*) [30], no qual os estados de Kohn–Sham são expandidos em ondas planas.

As simulações envolvendo o material TiBr_2 conduzidas com o *VASP* incluíram: otimização estrutural, simulações de dinâmica molecular, cálculo da estrutura de bandas e da densidade de estados (DOS). As propriedades excitônicas e ópticas, bem como a curvatura de Berry, foram obtidas utilizando o pacote WanTiBEXOS (<https://wantibexos.readthedocs.io/>) [31].

No estudo de adsorção de átomos sobre o substrato, o *VASP* também foi empregado para investigar as propriedades estruturais, a estrutura de bandas e a densidade de estados. Os detalhes completos desses cálculos estão descritos no apêndice - Detalhes Computacionais e arquivos POSCARs.

3 DIBROMETO DE TITÂNIO 2H: PROPRIEDADES ÓPTICAS, ELETRÔNICAS E EXCITÔNICAS

Em um estudo anterior, investigamos a monocamada de TiBr_2 na fase 2H [10], identificando seu potencial promissor para aplicações optoeletrônicas. A partir dessa análise, propusemos um protocolo computacional para sua caracterização detalhada. O objetivo deste capítulo é apresentar e discutir os resultados obtidos com a aplicação desse protocolo. O material em questão é composto por átomos de titânio (Ti) intercalados entre duas camadas de bromo (Br), formando uma estrutura semelhante à do MoS_2 na fase 2H. No trabalho anterior, confirmamos sua estabilidade energética, estrutural e termodinâmica [10].

O foco agora é compreender as propriedades do TiBr_2 escolhido como substrato, a fim de, nas próximas seções, analisar as mudanças estruturais, energéticas e eletrônicas decorrentes da adsorção. Essa abordagem permitirá uma melhor compreensão dos efeitos da funcionalização sobre o material.

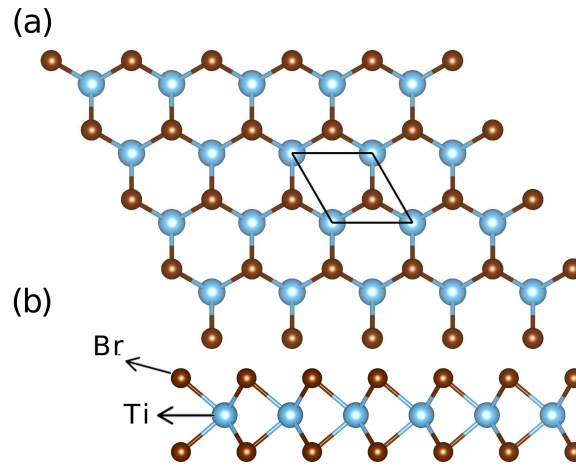
3.1 ESTRUTURA DO CRISTAL E ESTABILIDADE ESTRUTURAL

A estrutura cristalina do TiBr_2 na fase 2H, representado nas Figs. 3.1 (a) e (b), apresenta um parâmetro de rede de 3,47 Å, com distância Ti-Br de 2,61 Å e separação entre os átomos de Br nas camadas superior e inferior de 3,37 Å. A energia de coesão da monocamada de TiBr_2 na fase 2H foi calculada como -3,962 eV/átomo, indicando que se trata de uma estrutura energeticamente estável e fortemente ligada.

A estabilidade da monocamada foi verificada em duas etapas, visando confirmar sua estabilidade termodinâmica. Na primeira etapa, foi calculada a dispersão de fônons. Nesse resultado, não foram observadas frequências imaginárias, um indicativo direto de estabilidade dinâmica da estrutura Fig. 3.2 (a). Além disso, todas as frequências vibracionais obtidas ficaram abaixo de 10 THz, como mostrado na Fig. 3.2 (b). Observa-se, também, a presença de nove modos vibracionais: três acústicos e seis ópticos, conforme esperado para um sistema composto por três átomos na célula unitária. A segunda etapa consistiu em uma simulação de termalização por dinâmica molecular *ab-initio* (AIMD) a 300 K. Observou-se que a estrutura da monocamada TiBr_2 2H manteve sua configuração original ao longo da simulação, indicando estabilidade térmica mesmo frente às flutuações térmicas Figs. 3.2 (c) e (d). Esses resultados confirmam que a estrutura permanece em um mínimo da superfície

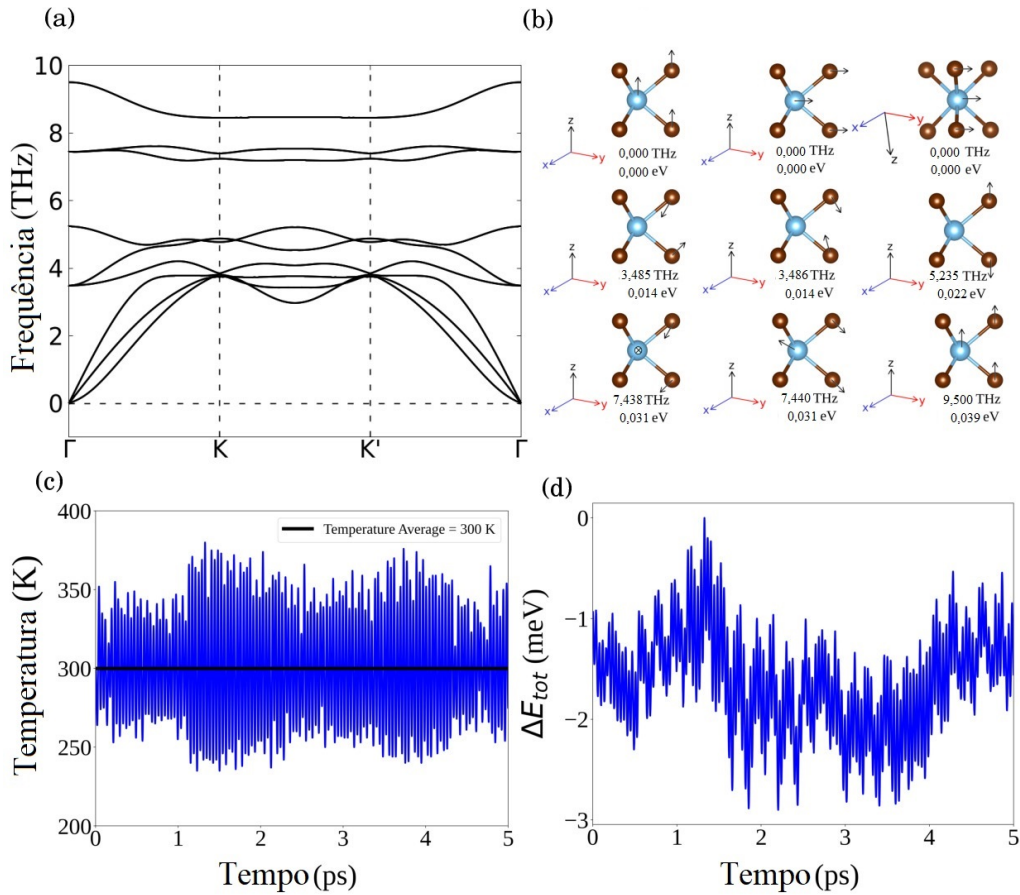
de energia potencial à temperatura ambiente.

Figura 3.1 – Estrutura cristalina da monocamada 2H-TiBr₂, com vistas superior e lateral.



Fonte: Adaptado de [10].

Figura 3.2 – (a) Dispersão de fônons, (b) modos vibracionais em Γ , (c) simulação AIMD (termalização): temperatura em função do tempo (ps) e (d) energia total relativa (ΔE_{tot}) em função do tempo (ps) para a monocamada TiBr₂ na fase 2H.



Fonte: Adaptado de [10].

3.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Na Fig. 3.3 (a), observa-se que o TiBr_2 apresenta caráter semicondutor, tendo próximo ao nível de Fermi uma contribuição predominante dos orbitais d do Ti e p do Br. Essas contribuições foram projetadas para a construção do Hamiltoniano de Wannier, utilizando o código Wannier90 [10].

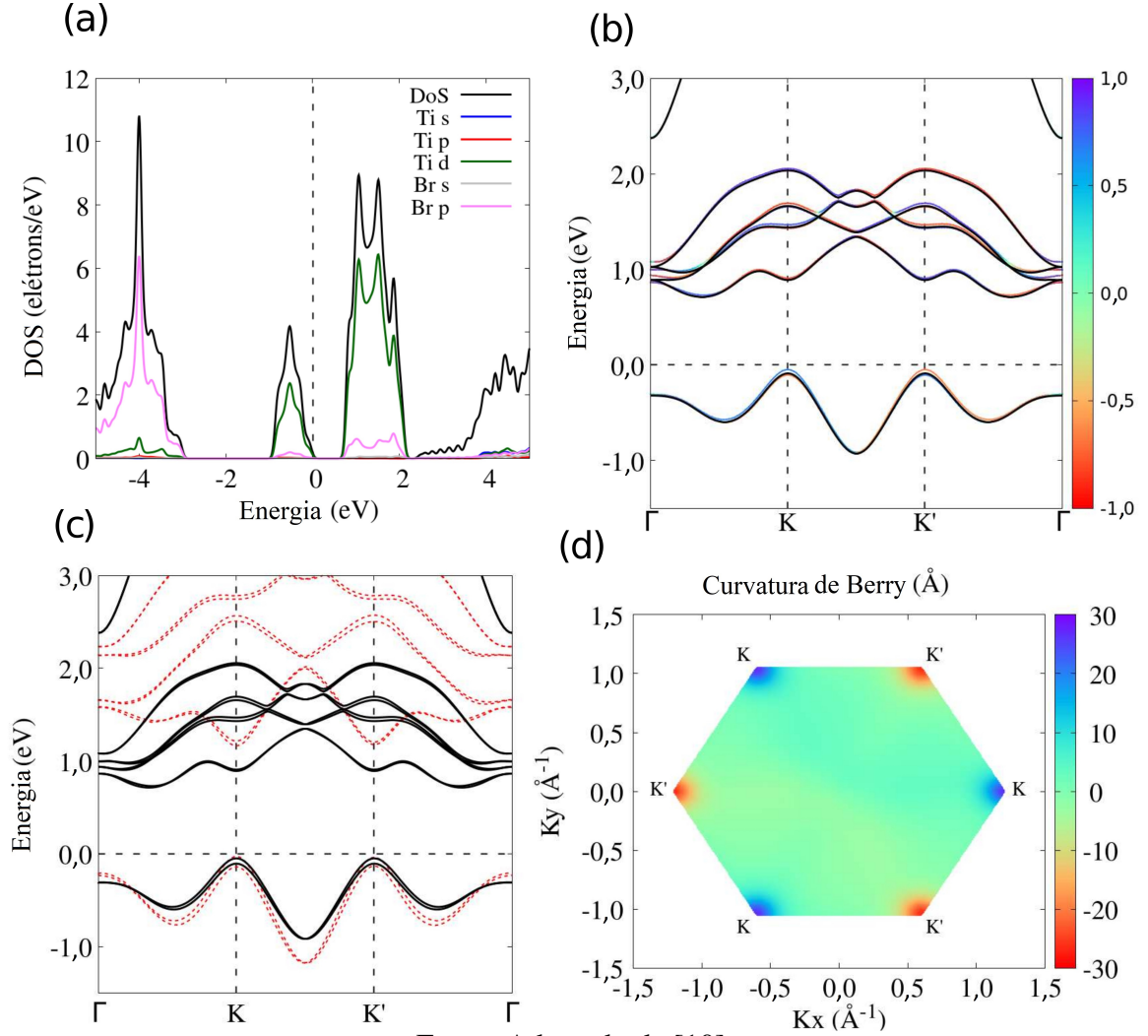
Na Fig. 3.3(b), é apresentada uma comparação entre as estruturas de bandas eletrônicas obtidas por dois métodos diferentes: DFT-PBE e DFT-PBE + SOC (acoplamento spin-órbita), visando compreender os efeitos associados ao SOC. Pelo método DFT-PBE, observa-se um *gap* de banda fundamental indireto de 0,80 eV, com o topo da banda de valência (VBM) localizado nos vales K e K', e o mínimo da banda de condução (CBM) situado entre os vales (K e K') e o ponto Γ . O *gap* direto nos vales K e K' apresenta valor de 0,98 eV. Ao incluir o efeito do SOC, nota-se que o *gap* fundamental se reduz levemente para 0,76 eV, enquanto o *gap* direto passa a 0,94 eV. Portanto, do ponto de vista da largura de *gap*, o impacto do SOC é pequeno. No entanto, os principais efeitos do SOC manifestam-se em outras propriedades da estrutura de bandas. Ao analisar os vales K e K', observa-se a quebra da degenerescência de spin nas bandas de valência, um dos efeitos mais relevantes. Embora os vales permaneçam energeticamente equivalentes, eles passam a exibir configurações de spin opostas. Esse comportamento, evidenciado nos cálculos com DFT-PBE + SOC, tem sido amplamente explorado no estudo de TMDCs baseados em Mo.

Ao observar a Fig. 3.3(c), nota-se que o cálculo de bandas com base no DFT-PBE + SOC subestima o *gap* eletrônico em comparação ao cálculo com DFT-HSE06 + SOC. Na figura, a linha preta contínua representa o resultado obtido com DFT-PBE + SOC, enquanto a linha tracejada em vermelho corresponde à estrutura de bandas calculada com DFT-HSE06 + SOC. O funcional híbrido HSE06, que inclui os efeitos de não localidade, corrige o *gap* fundamental para 1,19 eV, tornando-o direto nos vales K e K'. A quebra da degenerescência de spin nos vales também é ampliada, embora de forma sutil, como resultado da correção introduzida pelo funcional híbrido. Esse comportamento já foi observado anteriormente em monocamadas de TMDCs baseadas em Mo e W.

Para finalizar a análise, a Fig. 3.3(d) apresenta a curvatura de Berry total na primeira zona de Brillouin (BZ). Nessa figura, é possível confirmar que os vales K e K' não são equivalentes, pois apresentam sinais opostos na curvatura de Berry. Esse comportamento tem sido reportado em monocamadas de TMDCs baseadas em Mo e W, sendo semelhante ao resultado apresentado na referência [32]. No caso do TiBr_2 , esse efeito permite a seleção de vale via helicidade óptica — em outras palavras, a transição eletrônica induzida por luz circularmente polarizada ocorre seletivamente em um dos vales. Tal mecanismo é considerado fundamental no campo da valetrônica.

Em suma, percebemos que o TiBr_2 é um semicondutor de *gap* direto. O *gap* obtido pelo

Figura 3.3 – (a) Densidade de estados (DOS) obtida por DFT–PBE; (b) estrutura de bandas calculada por DFT–PBE (curvas pretas) e DFT–PBE + SOC (curvas coloridas). O código de cores representa o valor médio do operador de spin S_z ; (c) comparação entre as bandas obtidas por DFT–PBE + SOC (curvas pretas contínuas) e por DFT–HSE06 + SOC (curvas tracejadas vermelhas) da monocamada TiBr_2 na fase 2H; (d) Curvatura de Berry total (parametrização MLWF–TB com DFT–HSE06 + SOC) obtida na primeira zona de Brillouin (BZ). O nível de Fermi foi ajustado para 0 eV.



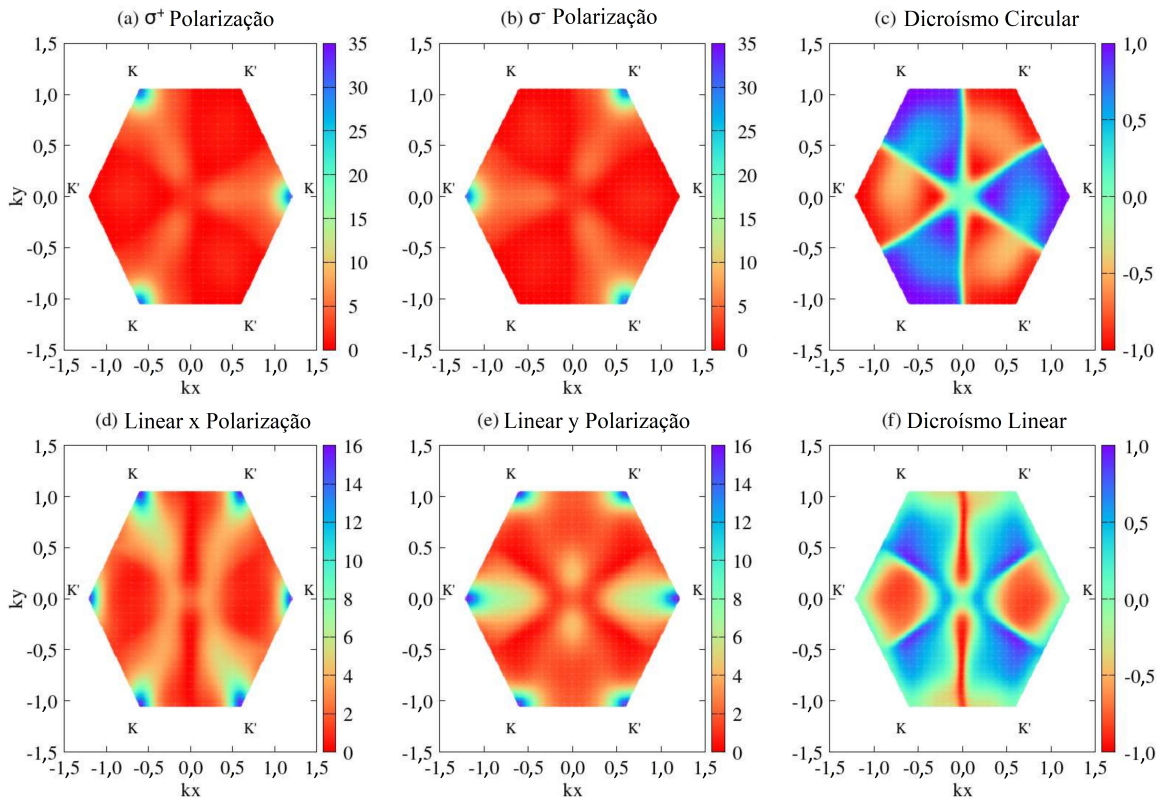
Fonte: Adaptado de [10].

método HSE06 é direto e vale 1,19 eV. Além disso, foi possível observar que o material permite excitação seletiva por luz circularmente polarizada. Essas características são observadas em TMDCs, dessa forma é possível ver a semelhança entre o nosso material e os TMDCs que vem sendo amplamente estudados.

3.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS E EXCITÔNICAS

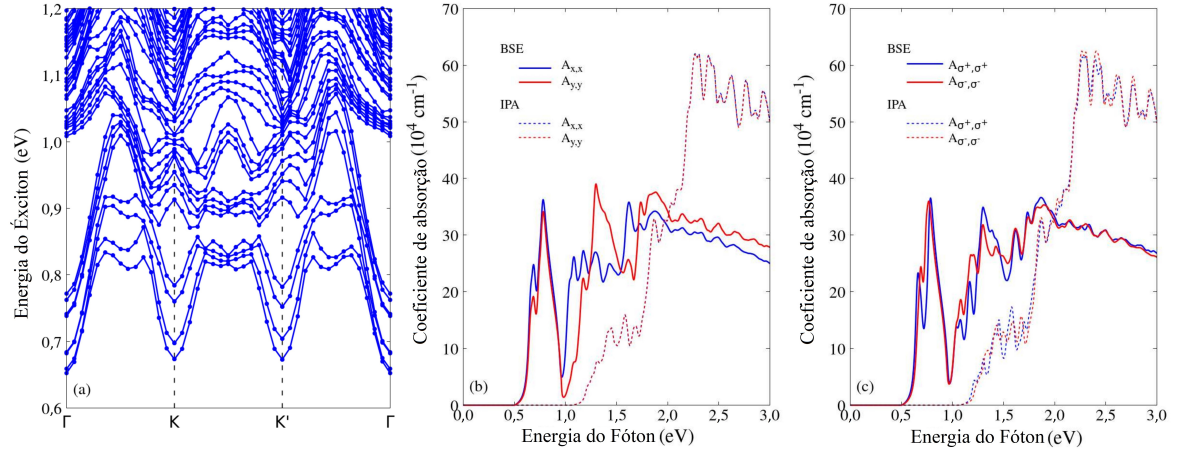
A figura 3.4 apresenta a atividade óptica na zona de Brillouin (BZ), calculada no regime de aproximação de partícula independente (do inglês *Independent Particle Approach* - IPA), por meio da soma das forças dos osciladores para todas as possíveis transições ópticas. Considerou-se a atividade óptica para as duas primeiras bandas de condução e valência em cada ponto $\mathbf{k}$. Os gráficos nos painéis (a) e (b) mostram a atividade óptica sob polarização circular da luz, o que evidencia a regra de seleção óptica dos vales. A luz com polarização σ^+ excita o vale K , enquanto a polarização σ^- excita apenas o vale K' . O painel (c) exibe dicroísmo óptico circular, que indica como a excitação óptica em toda a BZ se distribui conforme a helicidade, momento angular intrínseco, da luz incidente projetado na direção do seu momento linear. A ativação óptica de ambos os vales também é observada sob luz com polarização linear, como mostrado nos painéis (d) e (e). No entanto, o padrão de atividade óptica na primeira BZ varia para cada polarização linear, resultando no dicroísmo óptico linear, ilustrada no painel (f). Observa-se que a atividade óptica nos vales K e K' sob luz com polarização circular é quase duas vezes mais intensa do que sob luz com polarização linear.

Figura 3.4 – Atividade óptica obtida na primeira zona de Brillouin (BZ), com polarização de luz circular em (a) e (b), com polarização de luz linear em (d) e (e), dicroísmo óptico circular em (c) e linear em (f), todos na primeira BZ. Todos os cálculos foram realizados com DFT–HSE06 + SOC e parametrização MLWF–TB.



Fonte: Adaptado de [10].

Figura 3.5 – (a) Estrutura de bandas excitônicas (DFT–HSE06 + SOC–BSE) e (b) coeficiente de absorção óptica nos níveis IPA (linhas tracejadas) e BSE (linhas contínuas), considerando a polarização linear da luz nas direções $\hat{x}$ (curvas azuis) e $\hat{y}$ (curvas vermelhas); (c) igual a (b), mas com polarização circular da luz σ^+ (curvas azuis) e σ^- (curvas vermelhas).



Fonte: Adaptado de [10].

A figura 3.5(a) mostra que a estrutura de bandas de éxcitons apresenta um estado fundamental direto no ponto Γ , com energia de 0,65 eV. A formação desse estado está associada à criação de pares elétron-buraco com o mesmo momento $\mathbf{k}$. A energia de ligação excitônica é obtida subtraindo-se o *gap* fundamental da energia do estado excitônico fundamental, resultando em um valor de 0,56 eV. Esse valor é atribuído ao confinamento quântico da monocamada na direção z . A estrutura de bandas excitônicas da monocamada de TiBr_2 2H mostra um comportamento semelhante ao observado por [33] para a monocamada de MoS_2 . Em ambos os sistemas, identifica-se o estado fundamental no ponto Γ , além de dois mínimos locais nos vales K e K' .

Nas figuras 3.5(b) e (c), são apresentados os espectros de absorção para luz com polarizações linear e circular, respectivamente. As linhas sólidas correspondem aos espectros obtidos com a equação de Bethe–Salpeter, enquanto as linhas tracejadas representam os resultados sob a aproximação IPA. O estado excitônico fundamental é opticamente ativo, o que pode ser identificado nos espectros. Os éxcitons A e B , com energias de 0,65 e 0,74 eV, refletem o efeito do acoplamento spin-órbita. Esses éxcitons são análogos aos observados em monocamadas de TMDCs baseados em Mo e W. Além disso, ao considerar os efeitos de quase-partículas, observa-se uma leve variação nas intensidades de absorção dependendo da polarização da luz incidente. Já na aproximação IPA, os espectros permanecem praticamente idênticos para polarizações circular e linear.

Em resumo, os resultados indicam que a monocamada de TiBr_2 2H apresenta forte atividade óptica nos vales K e K' , com clara dependência da polarização da luz. A estrutura excitônica revela estados ligados energeticamente estáveis, com um exciton fundamental direto em Γ e excitações óticas seletivas nos vales. Esses comportamentos são compatíveis

com as propriedades típicas de materiais 2D com forte acoplamento spin-órbita, destacando o potencial da TiBr_2 para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e valetrônicos.

4 PROCEDIMENTOS DE FUNCIONALIZAÇÃO E ANÁLISE

Neste capítulo, abordaremos os procedimentos de funcionalização e as análises físico-químicas realizadas. Recapitulando brevemente, o objetivo do trabalho é descrever o processo de adsorção de átomos sobre o substrato de TiBr_2 , visando funcionalizá-lo, a funcionalização de substrato via vacância e adsorção consiste na modificação controlada da superfície do material por meio da introdução de defeitos estruturais (vacâncias) e da fixação de átomos ou moléculas adsorvidas, visando alterar suas propriedades físico-químicas e otimizar seu desempenho em aplicações específicas. Para isso, foram adsorvidos átomos de H, C, N e O em duas configurações do substrato: um puro (sem vacância) e um com vacância. Uma das principais descrições do trabalho é referente as propriedades físico-químicas do substrato, são elas energia de ligação (E_b), comprimento médio de ligação (d_{av}), número de coordenação efetivo (ECN) e momento magnético total (m_T), essas propriedades são alteradas devido à adsorção de átomos e a vacância.

4.1 ANALISES ENERGÉTICAS

Uma propriedade energética de suma importância, neste caso, é a energia de ligação (E_b). Essa energia é um indicador de estabilidade de sistemas moleculares, pode-se pensar que para retirar um átomo de um sistema é necessária uma energia igual ou maior que esse valor de energia de ligação. Como a energia de ligação indica estabilidade, quanto mais negativo mais estável é o sistema. Podendo então ser escrito como:

$$E_b = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{sub}} - nE_{\text{tot}}^{\text{Ti, f-a}} - mE_{\text{tot}}^{\text{Br, f-a}} - pE_{\text{tot}}^{\text{X, f-a}}}{n + m + p}, \quad (4.1)$$

onde $E_{\text{tot}}^{\text{sub}}$ é a energia do substrato, o componente $E_{\text{tot}}^{\text{Ti, Br, X, f-a}}$ é a energia total dos átomos cujo $X = \text{H, C, N e O}$ e os termos n , m e p são respectivamente os números de átomos de Ti, Br e X. O Ti tem $n = 16$, o Br tem $m = 32$ para o sistema puro e $m = 31$ para o sistema com vacância e o p é 1 quando há *adatom* adsorvido e igual a 0 no caso negativo. A soma de $n + m + p$ define a quantidade de átomos no sistema.

Uma energia que se pode definir também é a energia de formação da mono vacância, dada por E_{vac} , essa propriedade serve para o sistema TiBr_2 e pode ser expressa da seguinte maneira:

$$E_{\text{vac}} = E_{\text{tot}}^{\text{TiBr}_2^{\text{vac}}} - \frac{(n + m - 1)E_{\text{tot}}^{\text{TiBr}_2^{\text{pri}}}}{n + m}, \quad (4.2)$$

os termos $E_{\text{tot}}^{\text{TiBr}_2^{\text{vac}}}$ e $E_{\text{tot}}^{\text{TiBr}_2^{\text{pri}}}$ são, nesta ordem, a energia total do sistema com vacância e do sistema puro. Esse valor de energia define a energia necessária para a remoção de um átomo de Br do substrato puro $E_{\text{tot}}^{\text{TiBr}_2^{\text{pri}}}$.

A energia de adsorção (E_{ads}), indicará qual é a força de interação entre o *adatom* X e o substrato. Além disso, é através dessa equação que podemos definir quais sítios de adsorção são mais estáveis, ou seja, o indicador de estabilidade. Neste caso, quanto mais negativo, mais preso o *adatom* estará ao substrato e haverá mais interação entre os dois.

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}}^{\text{X/sub}} - E_{\text{tot}}^{\text{X, f-a}} - E_{\text{tot}}^{\text{sub}}, \quad (4.3)$$

onde o termo $E_{\text{tot}}^{\text{X/sub}}$ é a energia total do sistema *adatom* mais substrato, os termos $E_{\text{tot}}^{\text{X, f-a}}$ e $E_{\text{tot}}^{\text{sub}}$ são respectivamente a energia do *adatom* e do substrato isolados.

Seguindo uma linha análoga à energia de adsorção, podemos introduzir a energia de interação (ΔE_{int}). A energia de interação similar ao conceito de energia de adsorção reflete o ganho energético do substrato ao adsorver o *adatom*, neste caso, não leva em consideração os efeitos de distorção do substrato, ou seja, quantifica a energia de interação líquida. Podemos escrever a energia de interação como:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{tot}}^{\text{X/sub}} - E_{\text{tot}}^{\text{sub, frozen}} - E_{\text{tot}}^{\text{X, f-a}}, \quad (4.4)$$

o componente $E_{\text{tot}}^{\text{X/sub}}$ da equação representa a energia total do sistema. Os demais termos da equação são obtidos após uma otimização estrutural do sistema adsorvido. Calculamos a energia dos constituintes congelados e isolados, dessa forma obtém-se a uma noção sobre quão vantajosa é a interação. Onde $E_{\text{tot}}^{\text{sub, frozen}}$ representa a energia total do substrato na geometria que se obtém do sistema X/sub relaxado, porém, removendo o átomo adsorvido.

Seguindo agora a ideia da energia de interação podemos definir a energia de distorção (ΔE_{dis}), o valor dessa propriedade nos informará sobre o custo energético da deformação do substrato ao se ligar com o *adatom*. Pode ser definido como:

$$\Delta E_{\text{dis}} = E_{\text{tot}}^{\text{sub, frozen}} - E_{\text{tot}}^{\text{sub}}. \quad (4.5)$$

Agora é possível escrever a energia de ligação por átomo adsorvido $E_{\text{b,ads}}$ e a energia de adsorção E_{ads} em termos da energia de interação e distorção. A nova forma da energia de adsorção pode ser deduzida de maneira bem direta. Primeiro é preciso somar e subtrair

a energia do substrato congelado na equação 4.3. Desse forma podemos chegar a seguinte expressão:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}}^{\text{X/sub}} - E_{\text{tot}}^{\text{X, f-a}} - E_{\text{tot}}^{\text{sub}} + E_{\text{tot}}^{\text{sub,frozen}} - E_{\text{tot}}^{\text{sub,frozen}}, \quad (4.6)$$

conhecendo a expressão da energia de interação ΔE_{int} e da energia de distorção ΔE_{dis} podemos escrever a energia de adsorção como:

$$E_{\text{ads}} = \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{dis}}, \quad (4.7)$$

e por fim, podemos escrever a energia de ligação por átomo adsorvido, expressa da seguinte forma:

$$E_{\text{b,ads}} = \frac{(n + m)E_{\text{b}} + \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{dis}}}{n + m + 1}. \quad (4.8)$$

4.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

A análise das características estruturais dos sistemas foi realizada com base nos conceitos de número de coordenação efetivo (do inglês, *Effective Coordination Number* - ECN) e comprimento médio de ligação (do inglês, *Average Bond Length* - d_{av}). Esses valores ajudam a quantificar as distorções estruturais produzidas pela adsorção dos átomos. O número de coordenação efetivo (ECN) é uma generalização do número de coordenação, pois leva em consideração a contribuição relativa de cada átomo com base na distância interatômica. O número de coordenação, por sua vez, considera apenas o número total de vizinhos a uma distância fixa, o ECN analisa as contribuições de forma contínua, dessa forma consegue descrever melhor pequenas distorções na rede cristalina.

O comprimento médio de ligação (d_{av}) representa a média aritmética das distâncias entre o átomo central e seus vizinhos mais próximos. Com esse valor é possível analisar distorções locais na geometria da rede e observar se a adsorção provoca o alongamento ou o encurtamento das ligações. O ECN e d_{av} fornece informações relevantes sobre a resposta estrutural do substrato à funcionalização. Os valores que quantificam essas mudanças estruturais devido à adsorção são dados por:

$$\Delta d_{\text{av}} = \frac{(d_{\text{av,ads}} - d_{\text{av}}) \times 100}{d_{\text{av}}}, \quad (4.9)$$

e

$$\Delta \text{ECN} = \frac{(\text{ECN}_{\text{ads}} - \text{ECN}) \times 100}{\text{ECN}}, \quad (4.10)$$

onde o $d_{av,ads}$ e ECN_{ads} são os valores depois da remoção dos *adatoms* e os valores de ECN e d_{av} são os valores antes da adsorção.

4.3 ANÁLISE DE CARGA DE BADER

A análise de carga de Bader é utilizada para estudar a distribuição de carga eletrônica. Essa abordagem baseia-se em um conceito desenvolvido por Richard Bader, que define regiões atômicas por meio das superfícies de zero fluxo do gradiente da densidade eletrônica. Nessa definição, os átomos são delimitados em regiões onde o vetor gradiente da densidade eletrônica não cruza as fronteiras entre os átomos, permitindo uma decomposição da densidade eletrônica total em contribuições associadas a cada átomo, isso foi proposto por Bader em 1990 [34]. A superfície pode ser definida como:

$$\nabla n(\mathbf{r}_s) \cdot S(\mathbf{r}_s) = 0 , \quad (4.11)$$

os volumes separados pela densidade de carga são separados pelas superfícies nas quais a densidade de carga é mínima, normal a superfície $S(\mathbf{r}_s)$ de fluxo zero. O termo $\nabla n(\mathbf{r}_s)$ é o gradiente da densidade eletrônica no ponto da superfície.

A carga de Bader associada a um átomo pode ser determinada da seguinte forma:

$$\Delta Q_{\alpha}^{Bader} = Z_{\alpha} - \int_{V_{\alpha}} n(\mathbf{r}) d^3r , \quad (4.12)$$

em que Z_{α} é o número atômico do núcleo α , $n(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica e V_{α} representa o volume de Bader atribuído ao átomo. O termo $\Delta Q_{\alpha}^{Bader}$ é então a carga efetiva do átomo.

4.4 PROCEDIMENTOS DE ADSORÇÃO

A adsorção dos átomos foi realizada tendo como substrato a monocamada de $TiBr_2$ na fase 2H, com uma estrutura análoga a de um favo de mel. Foram considerados dois casos: o substrato puro monocamada ($TiBr_2^{pri}$) e a monocamada contendo uma vacância unitária, ou seja, retirando um átomo de Br representado por ($TiBr_2^{vac}$).

Porém, para fazer a adsorção dos átomos sobre esses dois substratos é necessário construir uma supercélula. A questão principal é definir o tamanho de supercélula adequada de maneira a otimizar a relação entre precisão e custo computacional. O tamanho da supercélula varia de $2 \times 2 \times 1$ a $5 \times 5 \times 1$. Para definir qual dessas opções é a mais ideal, primeiro posicionamos um átomo de carbono sobre o substrato, em seguida basta replicar a supercélula.

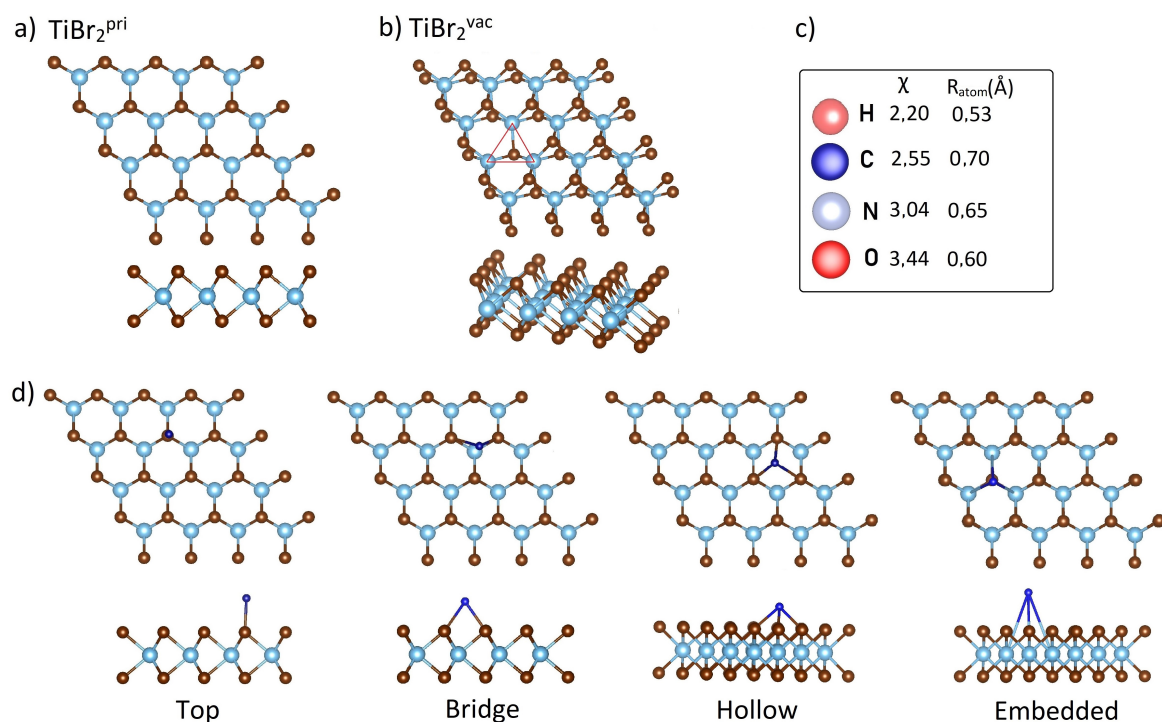
lula no plano xy. O ideal é obter a maior distância entre um C e sua imagem, dessa forma o C não sentirá o efeito de sua imagem durante o cálculo. Temos então a tabela:

Tabela 4.1 – Distância entre os carbonos na supercélula.

Supercélula	$c_1 - c_2$ (Å)
2x2x1	6.936
3x3x1	10.398
4x4x1	13.864
5x5x1	17.330

Observando a tabela percebemos que a distância entre os dois C's aumenta de acordo o tamanho da supercélula. Sabendo disso, a supercélula escolhida foi a $4 \times 4 \times 1$.

Figura 4.1 – Representação esquemática (visões superior e lateral) dos substratos (a) $\text{TiBr}_2^{\text{pri}}$ e (b) $\text{TiBr}_2^{\text{vac}}$ (um triângulo vermelho indica a presença de uma monovacância). (c) Representação dos *adatoms* estudados ($X = \text{H}, \text{C}, \text{N}$ e O), juntamente com seus respectivos valores de eletronegatividade (χ)[1] e raios atômicos (R_{atom}). (d) Representação esquemática (visões superior e lateral) dos possíveis sítios de adsorção não equivalentes: *top*, *bridge*, *hollow* e *embedded*. Os átomos de Ti e Br são representados em azul-claro e marrom, respectivamente.



Fonte: Acervo próprio.

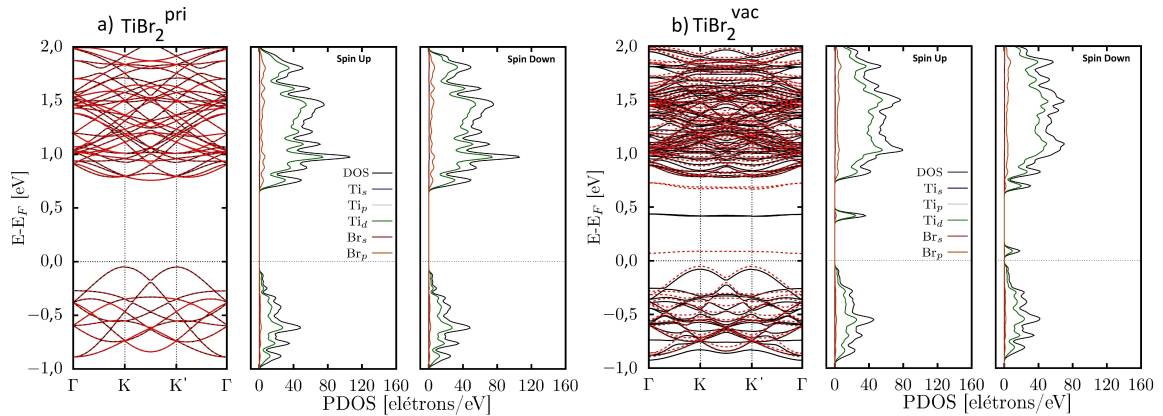
Os dois sistemas são visualizados nas Figs. 4.1 (a) e (b). A célula unitária do TiBr_2 2H é composta por três átomos (um átomo de Ti e dois de Br), os substratos foram construídos

com a supercélula $4 \times 4 \times 1$, garantindo que a supercélula fosse suficientemente grande e não houvesse interações entre os átomos adsorvidos com seus correspondentes nas imagens periódicas. Logo a supercélula ($\text{TiBr}_2^{\text{pri}}$) possui 48 átomos e a supercélula ($\text{TiBr}_2^{\text{vac}}$) possui 47 átomos devido a sua mono vacância.

A supercélula $\text{TiBr}_2^{\text{pri}}$ 4.1 (a) apresentou um comprimento médio de ligação Ti–Br de 2,61 Å, uma distância intercamada Br–Br de 3,37 Å e uma energia de ligação de $-3,962$ eV/átomo, valores idênticos aos obtidos no estudo da célula unitária. Esses resultados confirmam a consistência entre os modelos da célula unitária e da supercélula.

A supercélula $\text{TiBr}_2^{\text{vac}}$ 4.1 (b) representa o sistema com defeito, no qual foi introduzida uma vacância de Br pela remoção de um único átomo de bromo da superfície. Um efeito direto dessa modificação foi a leve redução da energia de ligação para $E_b = -3,945$ eV/átomo, além da contração do comprimento médio da ligação Ti–Br para 2,59 Å, o que corresponde a uma redução de 0,77% em relação à estrutura sem vacância. A energia de formação da vacância foi de 0,72 eV, indicando um aumento na reatividade superficial. A remoção do átomo de bromo gera ligações insaturadas nos átomos vizinhos de titânio, criando sítios com orbitais parcialmente ocupados que favorecem interações com espécies externas.

Figura 4.2 – Comparação das estruturas de bandas e das densidades de estados parciais (PDOS) para os canais de *spin-up* e *spin-down* entre os substratos (a) TiBr_2 pristine e (b) TiBr_2 com vacância. Na estrutura de bandas, a linha preta contínua e a linha vermelha tracejada representam, respectivamente, as bandas de *spin-up* e *spin-down*.



Fonte: Acervo próprio.

Agora podemos identificar os efeitos da vacância no substrato. Para isso, analisamos a estrutura de bandas e a densidade de estados parciais (PDOS) das duas estruturas, conforme apresentado na Fig. 4.2(a) e (b). O painel (a) mostra que a monocamada da supercélula $\text{TiBr}_2^{\text{pri}}$ mantém o mesmo caráter semiconductor de sua célula unitária estudada na seção anterior, com *gap* de banda indireto de 0,80 eV. O topo da banda de valência (VBM) está localizado nos pontos K e K' , enquanto o mínimo da banda de condução (CBM) situa-se entre os pontos Γ e K . A PDOS no nível de Fermi também apresenta comportamento

semelhante ao previamente conhecido, sendo composta principalmente pelos orbitais d do Ti, com contribuições dos orbitais p do Br. Os canais de *spin* exibem estruturas de bandas sobrepostas e uma PDOS simétrica, indicando ausência de momento magnético.

A estrutura de bandas do substrato com vacância, $\text{TiBr}_2^{\text{vac}}$, mostrada no painel (b) da Fig. 4.2, revela o surgimento de uma banda associada à vacância de Br. Como consequência, observa-se uma redução no *gap* de banda de 0,80 eV para 0,12 eV, mantendo, entretanto, as posições do VBM e CBM semelhantes às do sistema puro. A análise da PDOS mostra que os estados próximos ao nível de Fermi continuam sendo formados principalmente pelos orbitais d do Ti e p do Br, tal como na estrutura sem defeitos. Os estados introduzidos dentro da banda proibida pela vacância geram uma assimetria de *spin*, evidente na PDOS pela divergência entre os canais de spin. Isso resulta em um momento magnético total $m_{\text{tot}} = 1,0\mu_B$.

A próxima etapa é adsorver os átomos nos dois substratos, $(\text{TiBr}_2^{\text{pri}})$ e $(\text{TiBr}_2^{\text{vac}})$, os átomos escolhidos foram: H, C, N e O, esses átomos possuem diferentes valores de eletro-negatividade (χ) e diferentes raios atômicos (R_{atom}), que está representado na figura 4.1 (c). A eletronegatividade dos elementos químicos descreve a capacidade de um átomo de atrair elétrons em uma ligação química. O raio atômico descreve o tamanho efetivo de um átomo, geralmente definido como a distância média entre o núcleo de um átomo e a camada mais externa da nuvem eletrônica.

A adsorção dos átomos no substrato puro $(\text{TiBr}_2^{\text{pri}})$ é feita primeiro testando os sítios de adsorção não equivalentes, dessa forma é possível saber o sítio favorável de adsorção, representando os cenários realistas em equilíbrio termodinâmico. Os sítios testados foram o *Top*, *Bridge* e *Hollow* para o substrato puro, esquematizado na figura 4.1 (d). Para o substrato com vacância testamos a posição de adsorção *Embedded* representado também na figura 4.1 (d).

Posicionando os átomos nos sítios não equivalentes o próximo passo é relaxar cada estrutura composta, a representação desses sistemas é $\text{X/TiBr}_2^{\text{pri}}$, e $\text{X/TiBr}_2^{\text{vac}}$ sendo $\text{X} = \text{H}, \text{C}, \text{N}$ e O , dessa forma é necessário testar três possibilidades para cada átomo no substrato puro e uma possibilidade para cada átomo no substrato com vacância. Para definir qual sistema é o mais estável utilizamos a energia de adsorção E_{ads} dada pela equação 4.3.

Com os valores da tabela organizados é possível observar qual sistema é o mais estável, a energia de adsorção dá esse indicativo, os valores mais negativos representam os sistemas mais estáveis.

Tabela 4.2 – Adsorção dos átomos nas três posições: *Top*, *Bridge* e *Hollow*, além do substrato com vacância contendo o átomo adsorvido. As energias E_{ads} , E_{int} e E_{dist} correspondem, respectivamente, às energias de adsorção, interação e distorção.

Átomos	Tipo	E_{ads} (eV)	m_{tot} (μ_B)	E_{int} (eV)	E_{dist} (eV)	E_{gap} (eV)	Posição	$e_2 - e_2$ (Å)
C	Top	-0.9935	2.00	-	-	0.753	Top	2.018
	Hollow	-0.9935	2.00	-1.0109	0.0174	0.753	Top	2.018
	Bridge	-0.9921	2.00	-	-	0.749	Top	2.019
N	Top	-0.1049	3.00	-	-	0.171	Top	3.112
	Hollow	-0.1369	3.00	-0.1383	0.0014	0.150	Hollow	3.293
	Bridge	-0.1362	3.00	-	-	0.185	Bridge	3.195
O	Top	-0.6992	-1.55	-	-	0.157	Top	2.366
	Hollow	-0.7782	-1.55	-	-	0.156	Hollow*	2.606
	Bridge	-0.7792	-1.55	-0.7875	0.0083	0.155	Bridge*	2.569
H	Top	-0.0360	1.00	-	-	0.822	Top	3.036
	Hollow	-0.0596	1.00	-0.0608	0.0011	0.719	Hollow	2.998
	Bridge	-0.0594	1.00	-	-	0.796	Bridge	3.097
C	vacancy	-7.975	1.00	-2.964	0.382	0.194	Top	1.965
N	vacancy	-8.060	0.00	-8.388	0.328	0.171	Top	3.112
O	vacancy	-8.679	1.00	-3.658	0.170	0.153	Top	1.910
H	vacancy	-3.509	2.00	-3.574	0.065	0.111	Top	4.410

Resumindo, o estudo da adsorção se inicia definindo as equações necessárias para as análises. A segunda etapa é construir a supercélula do sistema, sendo preciso definir uma supercélula de tamanho adequado. A última etapa dessa construção é testar os sítios não equivalentes para os dois tipos de substrato. Ao final dessas etapas obtém-se os cenários mais prováveis. Esses sistemas mais estáveis serão utilizados para entender quais os efeitos da adsorção no substrato, realizando análises eletrônicas, energéticas e de carga.

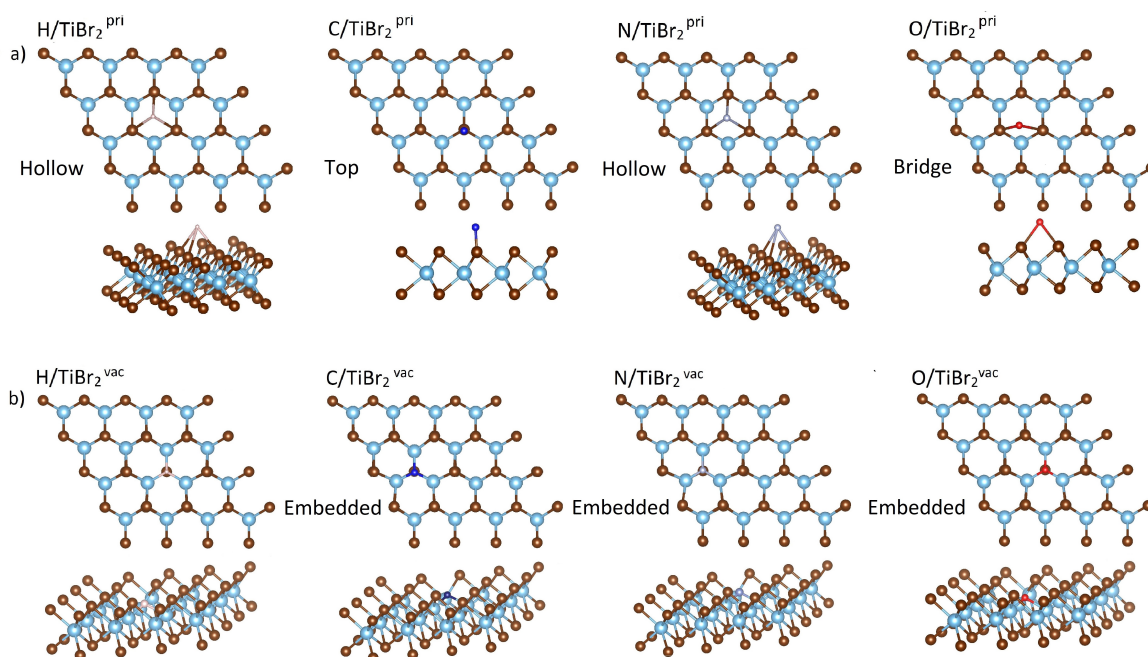
5 RESULTADOS

Nesta seção, abordaremos o efeito da adsorção sobre o substrato, destacando as alterações provocadas na estrutura de bandas e na densidade de estados (DOS). Além disso, analisaremos os efeitos na distribuição de carga do substrato com base na análise de carga de Bader. Inicialmente, focaremos nas posições finais de adsorção. Na seção anterior, discutimos o processo de adsorção; agora, nosso interesse está nas configurações mais estáveis, que representam cenários realistas sob equilíbrio termodinâmico.

5.1 POSIÇÃO DE ADSORÇÃO

Na Fig. 5.1 (a), os sítios de adsorção na monocamada de $\text{TiBr}_2^{\text{pri}}$ dependem da espécie química do átomo adsorvido: os átomos de H e N se estabilizam no sítio *hollow*, o átomo de C prefere o sítio *top*, e o O se acomoda no sítio *bridge*. A escolha pelo sítio *hollow* se deve aos estados eletrônicos deslocalizados nessa região. O átomo de H apresenta preferência por esse sítio devido ao seu pequeno raio atômico e alta reatividade, o que permite uma transferência de carga eficiente com baixa interferência estérica.

Figura 5.1 – Representação esquemática (visões superior e lateral) dos sistemas mais estáveis (a) $\text{X}/\text{TiBr}_2^{\text{pri}}$ e (b) $\text{X}/\text{TiBr}_2^{\text{vac}}$, onde $\text{X} = \text{H}, \text{C}, \text{N}$ e O , com os sítios *top*, *bridge*, *hollow* e embutido destacados por meio dos esquemas em vista superior e lateral.



Fonte: Acervo próprio

O átomo de N interage com os átomos de Br por meio de hibridização sp^3 no sítio *hollow*, assumindo uma configuração tetraédrica semelhante à da molécula de amônia. Após a ligação, o N mantém um par de elétrons livres, o que o torna promissor para aplicações como catalisador de átomo único.

O átomo de C se estabiliza no sítio *top*, onde forma ligações covalentes localizadas com um átomo de Br. Essa interação do tipo Ti–Br–C é impulsionada pela hibridização entre os orbitais 2p do C e os orbitais de valência do Br. Apesar da tendência do C à hibridização sp^3 , que sugeriria preferência pelo sítio *hollow*, sua estabilização no sítio *top* pode ser explicada por sua eletronegatividade (2,55), inferior à do N (3,04), justificando a maior afinidade do N com o sítio *hollow*.

Por fim, o átomo de O se estabiliza no sítio *bridge* devido à sua alta eletronegatividade. Sua configuração lembra a da molécula de água, promovendo redistribuição de carga entre dois átomos adjacentes de Br, o que reduz a repulsão eletrostática associada aos pares de elétrons livres do O e contribui para a estabilidade da configuração angular.

Observando a vacância na estrutura de $TiBr_2^{vac}$, mostrada no painel da Fig. 5.1 (b), é possível identificar que os sítios mais estáveis para adsorção dos átomos correspondem à posição do átomo de Br removido. O sítio da vacância apresenta maior reatividade devido à deficiência eletrônica e às ligações pendentes resultantes da ausência do Br, que atraem os *adatoms* e facilitam a formação de configurações estáveis. Os pares de elétrons livres nos átomos de C, N e O influenciam a formação de uma geometria piramidal trigonal, enquanto o átomo de H, devido à sua simetria, se estabiliza de maneira semelhante.

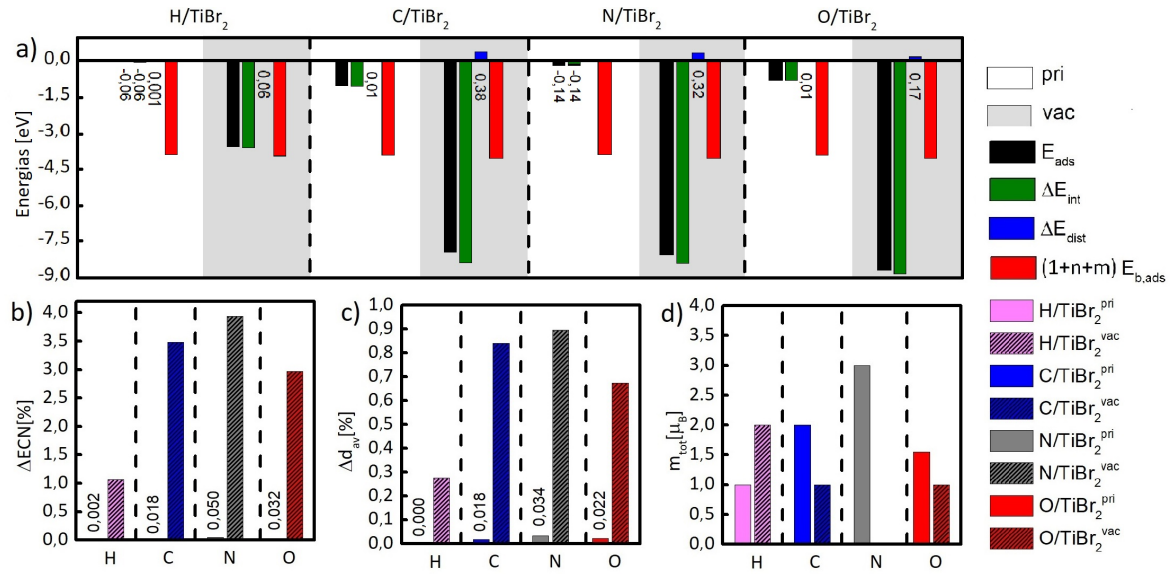
Além disso, a vacância passa por uma redistribuição de carga, aumentando sua capacidade de interação com os adsorvatos. Elementos mais eletronegativos, como O e N, formam ligações fortes para compensar o átomo ausente. Já os elementos menos eletronegativos, como H e C, apresentam interações que dependem dos orbitais vizinhos do Ti. A criação da monovacância altera a estrutura eletrônica local, intensifica a hibridização orbital e aumenta a força de quimissorção, ancorando os *adatoms* de forma mais eficiente ao substrato.

5.2 ANÁLISE ENERGÉTICA E ESTRUTURAL

Analisar as propriedades relacionadas à adsorção dos átomos é o próximo passo natural para ampliar o entendimento da funcionalização. Para isso, analisaremos a energia de ligação após a adsorção ($E_{b,ads}$), a energia de adsorção (E_{ads}) e a energia de interação (ΔE_{int}), conforme mostrado na Fig. 5.2(a). Observando o gráfico, é possível identificar que todos os sistemas são energeticamente estáveis. A energia $E_{b,ads}$ indica que a estabilidade aumenta devido à criação de vacâncias na estrutura. Os *adatoms* são mais estáveis em substratos com

vacância do que no substrato puro; os sistemas $X/\text{TiBr}_2^{\text{vac}}$ apresentaram 1,4%, 3,3%, 3,8% e 3,8% a mais de estabilidade para H, C, N e O, respectivamente. Isso se justifica pelo aumento da reatividade gerado pela vacância e pela compensação de carga promovida pela adsorção dos *adatoms*.

Figura 5.2 – (a) Decomposição dos termos de energia para os sistemas X/TiBr_2 de menor energia, considerando os casos prístinos (sem defeitos) e com monovacância, onde $X = \text{H}, \text{C}, \text{N}$ e O . São apresentados a energia de adsorção (E_{ads}), energia de interação (ΔE_{int}), energia de distorção (ΔE_{dis}) e a energia de ligação após a adsorção ($E_{\text{b,ads}}$). (b) Desvio relativo do número de coordenação efetivo (ΔECN), (c) desvio relativo dos comprimentos médios de ligação (Δd_{av}), e (d) momento magnético total (m_{tot}).



Fonte: Acervo próprio.

Para avaliar a força da interação entre os *adatoms* X e o substrato TiBr_2 , basta analisar a energia de adsorção (E_{ads}). No substrato puro ($\text{TiBr}_2^{\text{pri}}$), as energias de adsorção indicam uma fraca fisisorção, com valores de -0,060 eV para H, -0,137 eV para N, -0,779 eV para O e -0,993 eV para C. Por outro lado, o substrato com vacância ($\text{TiBr}_2^{\text{vac}}$) apresenta uma quimissorção mais forte, com energias mais negativas: -3,509 eV para H, -7,976 eV para C, -8,060 eV para N e -8,679 eV para O. Esses valores mais negativos indicam que os *adatoms* sofreram uma forte ancoragem no sítio de vacância, o que é importante para catálise heterogênea e ajuda a impedir a difusão dos átomos pela superfície.

A energia de interação, aqui representada por (ΔE_{int}), reflete a interação entre os reagentes deformados. Já a energia de distorção, denotada por (ΔE_{dis}), quantifica a energia necessária para deformá-los a partir de sua geometria de equilíbrio. Ao analisarmos a Fig. 5.2(a), notamos que a energia de interação é dominante nos dois regimes discutidos, fisisorção e quimissorção. A perda de energia por processos de distorção (ΔE_{dis}) é baixa: no caso do substrato prístino, o maior valor é 0,02 eV; para o substrato com vacância, é 0,39 eV. Isso

significa que a distorção, nesse contexto, tem um papel secundário.

Analisando agora os painéis (b) e (c) da Fig. 5.2, investigamos as mudanças estruturais decorrentes da adsorção dos átomos. Para isso, utilizamos o número de coordenação efetivo (ΔE_{CN}) e o comprimento médio das ligações (Δd_{av}), comparando os dois substratos. Como ΔE_{dis} apresentou valores mínimos, é natural que os sistemas $X/TiBr_2^{pri}$ exibam distorções estruturais desprezíveis, os valores de Δd_{av} e ΔE_{CN} ficaram abaixo de 0,05%. Isso indica que a adsorção não altera significativamente a estrutura do substrato.

Já os sistemas $X/TiBr_2^{vac}$ apresentam distorções estruturais maiores do que no caso do substrato puro. Os valores obtidos para ΔE_{CN} variam entre 1,0% e 4,0%, enquanto Δd_{av} está entre 0,3% e 0,9%. Essas alterações estruturais correlacionam-se com o tamanho dos *adatoms*: átomos com raio menor provocam distorções menores, enquanto átomos com raios maiores causam distorções mais intensas. Isso sugere que a estabilidade estrutural do $TiBr_2^{pri}$ é superior à do substrato com vacância, pois a presença da vacância exige uma reconfiguração estrutural adicional quando os átomos são adsorvidos.

O painel (d) da Fig. 5.2 evidencia que houve alteração significativa no momento magnético total (m_{tot}) após a adsorção dos átomos. Quase todos os casos investigados apresentaram mudanças, o único em que o momento magnético permaneceu inalterado foi $N/TiBr_2^{vac}$, cujo valor de m_{tot} é igual a 0. Nos demais sistemas, os valores variam entre 1,0 e 3,0 μ_B . A adsorção reduz o momento magnético total, pois promove a saturação das ligações químicas insaturadas e diminui a polarização líquida de *spin*.

5.3 ANÁLISE ELETRÔNICA E DAS CARGAS DE BADER

A preferência pela adsorção dos átomos X em monocamadas de $TiBr_2$ é influenciada por fatores como a estrutura eletrônica, a hibridização orbital e a transferência de carga. Nesta etapa, realizamos uma análise da estrutura de bandas e da densidade de estados projetada (PDOS) para todos os sistemas, conforme mostrado na Fig. 5.3. Os painéis de (a) a (d) representam os sistemas puros, sem vacância, enquanto os painéis de (e) a (h) correspondem aos sistemas com vacância. Essa organização permite investigar as interações entre os *adatoms* e o substrato, bem como compreender a influência da vacância na estrutura eletrônica.

Nos sistemas puros ($TiBr_2^{pri}$), a adsorção dos átomos modifica suavemente a estrutura de bandas, introduzindo níveis intermediários dentro do *gap* de energia, um comportamento típico de semicondutores dopados com impurezas. Já nos sistemas com vacância ($TiBr_2^{vac}$), a adsorção nos sítios onde há ausência de átomos de Br provoca alterações mais significativas: surgem novos estados eletrônicos e uma reconfiguração mais intensa das bandas. Esses efeitos indicam uma alta sensibilidade do ambiente com vacância à funcionalização externa,

sugerindo potencial para a engenharia do *gap* de banda.

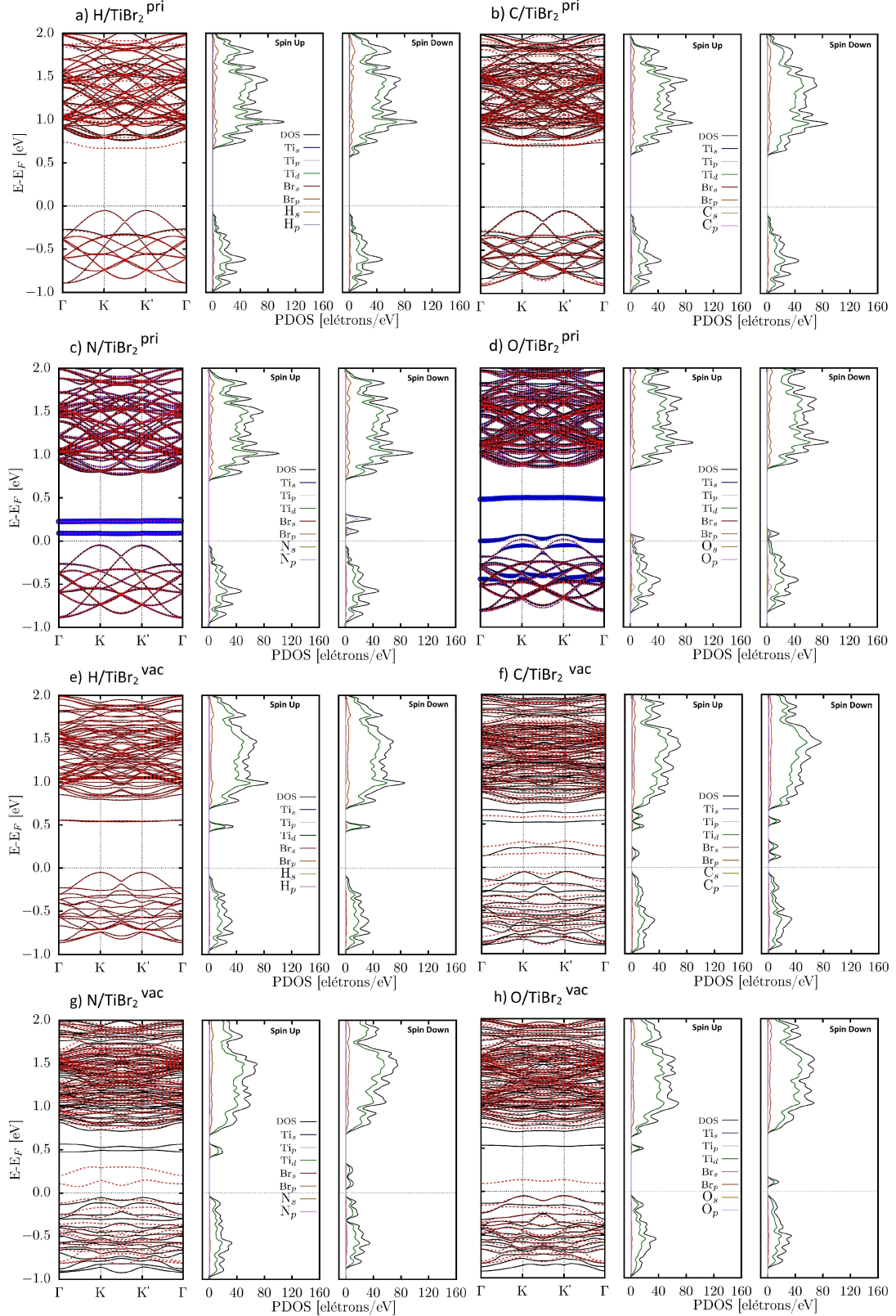
Analisando especificamente os sistemas $\text{H/TiBr}_2^{\text{pri}}$ e $\text{C/TiBr}_2^{\text{pri}}$, observa-se que ambos apresentam características eletrônicas semelhantes. O topo da banda de valência (VBM) localiza-se nos pontos K e K', comportamento também observado na monocamada pura. No entanto, o sistema $\text{H/TiBr}_2^{\text{pri}}$ desloca o mínimo da banda de condução (CBM), resultando em um *gap* direto, enquanto o sistema $\text{C/TiBr}_2^{\text{pri}}$ que apresenta um *gap* indireto. Apesar dessa diferença, ambos os sistemas exibem *gaps* de energia semelhantes, com valor aproximado de 0,7 eV. As contribuições no nível de Fermi são análogas às do sistema puro, oriundas dos orbitais *d* do Ti e *p* do Br. A análise da PDOS revela uma assimetria entre os estados de *spin*, indicando que a adsorção induz magnetização mesmo no substrato pristino, originalmente não magnético.

Observando os sistemas $\text{N/TiBr}_2^{\text{pri}}$ e $\text{O/TiBr}_2^{\text{pri}}$, é possível identificar a presença de níveis intermediários de energia entre o topo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM). Esses estados eletrônicos localizados, evidenciados nos painéis (c) e (d) da Fig. 5.3, estão diretamente associados aos *adatoms*. Eles funcionam como armadilhas eletrônicas, pois introduzem estados localizados que podem capturar portadores de carga, dificultando sua mobilidade. A adsorção dos átomos de N e O sugere, portanto, uma alteração significativa na estrutura eletrônica da monocamada, comportamento mais acentuado em comparação com os sistemas contendo H e C.

Ao analisarmos a adsorção nos sistemas com vacância, percebemos que o sistema $\text{H/TiBr}_2^{\text{vac}}$ apresenta sobreposição das bandas de *spin-up* e *spin-down*, tanto no VBM quanto no CBM. Sua densidade de estados também é semelhante à do substrato puro, indicando que a adsorção de H tem pouco impacto sobre a estrutura eletrônica. Por outro lado, os sistemas $\text{C/TiBr}_2^{\text{vac}}$, $\text{N/TiBr}_2^{\text{vac}}$ e $\text{O/TiBr}_2^{\text{vac}}$ mostram reduções significativas no *gap* de banda, causadas pelo deslocamento da CBM e pela introdução de níveis eletrônicos adicionais próximos ao VBM. Os valores estimados dos *gaps* são de aproximadamente 0,2 eV para C, e 0,1 eV para N e O. Esses estados adicionais aumentam efetivamente a concentração de portadores de carga e têm origem, majoritariamente, nos orbitais *d* do Ti e *p* do Br.

A comparação entre os sistemas com e sem vacância permite distinguir claramente os regimes de adsorção. Nos sistemas pristinos, a fisorção dos átomos provoca apenas pequenas reduções no *gap* e a formação de armadilhas eletrônicas. Em contraste, nos sistemas com vacância, a adsorção ocorre por quimissorção mais forte, resultando na introdução de estados intermediários com características similares à dopagem eletrônica. Como consequência, o *gap* é reduzido de forma significativa, evidenciando o papel das vacâncias na modulação eletrônica do material. Esse controle sobre os estados eletrônicos por meio da funcionalização de sítios com defeitos abre caminho para aplicações em engenharia de banda, como sensores eletrônicos e dispositivos semicondutores de resposta ajustável.

Figura 5.3 – Comparativo das estruturas de bandas e densidade de estados projetada (PDOS) para os canais de *spin* para cima e para baixo: (a) H/TiBr₂^{pri}, (b) C/TiBr₂^{pri}, (c) N/TiBr₂^{pri}, (d) O/TiBr₂^{pri}, (e) H/TiBr₂^{vac}, (f) C/TiBr₂^{vac}, (g) N/TiBr₂^{vac} e (h) O/TiBr₂^{vac}. Para a estrutura de bandas, a linha preta contínua e a linha vermelha tracejada representam as bandas de *spin* para cima e para baixo, respectivamente.



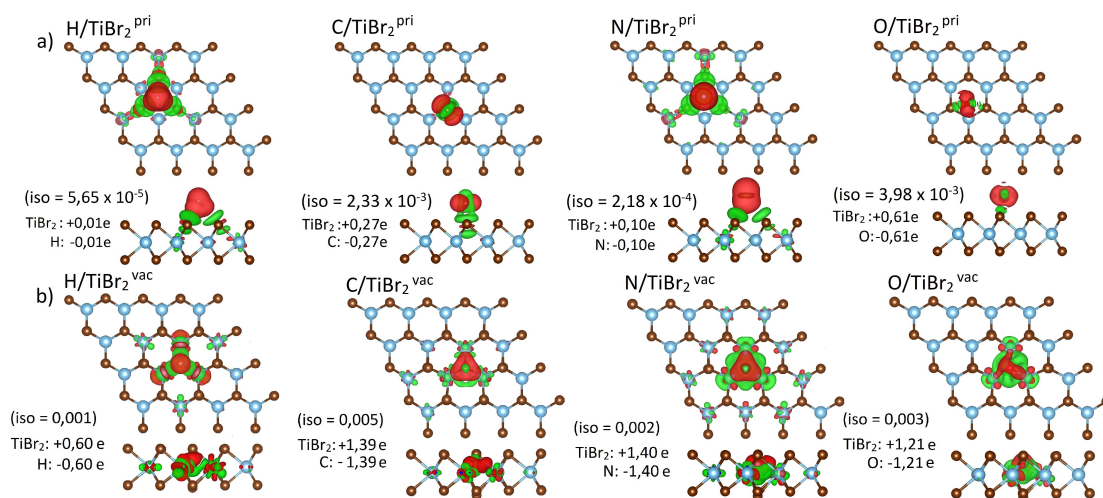
Fonte: Acervo próprio.

Para finalizar, analisamos a distribuição de carga de Bader apresentada na Fig. 5.4. É possível identificar que as interações mais fortes estão correlacionadas com maiores magnitudes de transferência de carga, evidenciando a importância da interação eletrostática na formação dos complexos X/TiBr₂. Por outro lado, ligações mais fracas resultam em uma menor transferência de carga e em alterações estruturais menos significativas. Portanto, a transferência de carga desempenha um papel relevante na força da interação entre o átomo adsorvido e o substrato.

Os resultados mostram claramente a existência de transferência de carga entre os interagentes. Os elétrons se movem da monocamada de TiBr₂ em direção aos *adatoms*, que atuam como espécies aniônicas, criando uma região catiônica no substrato. Esse efeito é mais evidente nos sistemas com vacância, onde a transferência de carga é significativamente maior. Os maiores valores são observados nos sistemas C/TiBr₂^{vac}, N/TiBr₂^{vac} e O/TiBr₂^{vac}, que apresentam interações mais fortes com o substrato defeituoso. No caso do substrato sem vacância, a maior transferência de carga ocorre no sistema O/TiBr₂^{pri}, o que pode ser associado a alterações eletrônicas mais significativas, especialmente próximas ao nível de Fermi.

As energias de interação e adsorção mais elevadas são consistentemente observadas nos sistemas com vacância, o que reforça a ideia de que a ausência de um átomo de Br aumenta a reatividade local. Esses resultados demonstram que a criação de vacâncias é uma estratégia eficaz para intensificar a funcionalização da monocamada, promovendo interações mais fortes e alterações eletrônicas marcantes.

Figura 5.4 – Análise de carga de Bader para os sistemas de menor energia (a) X/TiBr₂^{pri} e (b) X/TiBr₂^{vac}, com X = H, C, N e O. São apresentadas as vistas superior e lateral, com os valores de isosuperfície (iso) para cada caso, onde a região em vermelho representa acúmulo de carga e a região em verde indica depleção de carga.



Fonte: Acervo próprio.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi estabelecido e validado um protocolo computacional baseado em primeiros princípios capaz de explorar e caracterizar materiais bidimensionais para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. A monocamada 2H-TiBr₂ foi utilizada como estudo de caso representativo, revelando propriedades ópticas e excitônicas similares às observadas em dicalcogenetos de metais de transição (TMDs). A abordagem metodológica consistiu na verificação da estabilidade estrutural, seguida de uma caracterização eletrônica, óptica e excitônica detalhada utilizando DFT, MLWF-TB e a equação de Bethe–Salpeter.

Os resultados mostraram que a monocamada 2H-TiBr₂ apresenta caráter semiconductor com *gap* direto de 1,19 eV nos vales K e K' da estrutura de bandas, com configurações de spin opostas e curvaturas de Berry igualmente invertidas, refletindo uma quebra de simetria especular análoga à observada em TMDs do tipo 2H. A análise excitônica indicou um forte confinamento com alto valor de energia de ligação do éxciton fundamental, além de éxcitons claros do tipo A e B gerados pela separação de spin devido ao acoplamento spin-órbita (SOC). A atividade óptica demonstrou uma regra de seleção de vale induzida pela helicidade da luz circular, com elevado dicroísmo óptico circular na zona de Brillouin.

Complementarmente, estudamos o impacto da introdução de vacâncias de Br e da adsorção de pequenos átomos (H, C, N e O) na reatividade e nas propriedades eletrônicas da monocamada. As simulações DFT-PBE mostraram que a criação de uma vacância de Br aumenta consideravelmente a reatividade da superfície, promovendo uma forte quimissorção dos *adatoms* no sítio defeituoso, em contraste com a fraca fisisorção observada na superfície pristine. A decomposição de energia revelou que a adsorção é principalmente governada pela energia de interação, enquanto as distorções estruturais são desprezíveis no substrato puro e significativas ao redor da vacância. As alterações na estrutura eletrônica foram consistentes com esses resultados: em superfícies pristine, a adsorção pouco afeta o *gap* de banda; já nas camadas defeituosas, observa-se uma redução do *gap* e forte hibridização entre os estados eletrônicos dos *adatoms* e do substrato. A análise de carga de Bader confirmou a transferência eletrônica da monocamada para os *adatoms*, mais acentuada nos sistemas com vacância.

As monocamadas funcionalizadas investigadas demonstram grande potencial para aplicações em catálise heterogênea, sensores químicos e dispositivos optoeletrônicos. Como perspectiva futura, propõe-se a investigação da capacidade dessas superfícies em capturar e interagir com moléculas atmosféricas de interesse ambiental, incluindo espécies diatômicas como H₂, N₂, O₂, CO e NO, bem como moléculas triatômicas como H₂O, CO₂ e NO₂.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 PAULING, L. *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press, 1960.
- 2 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. v. 306, p. –, 2004.
- 3 BUTLER, S. Z. et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano*, v. 7, p. 2898–2926, 2013.
- 4 WANG, Q. H. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotech*, v. 7, p. 699–712, 2012.
- 5 KEUM, D. et al. Bandgap opening in few-layered monoclinic MoTe_2 . *Nature Physics*, v. 11, p. 482–486, 2015.
- 6 ZIBOUCHE, N. et al. Transition-metal dichalcogenide bilayers: Switching materials for spintronic and valleytronic applications. *Phys. Rev. B*, v. 90, p. 125440, 2014.
- 7 KULISH, V. V.; HUANG, W. Single-layer metal halides MX_2 (x = cl, br, i): stability and tunable magnetism from first principles and monte carlo simulations. *J. Mater. Chem. C*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 8734–8741, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7TC02664A>>.
- 8 MANZELI, S. et al. 2d transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials*, v. 2, 2017.
- 9 ZHOU, M. et al. Single layer lead iodide: computational exploration of structural, electronic and optical properties, strain induced band modulation and the role of spin–orbital-coupling. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 15168–15174, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5NR04431F>>.
- 10 OLIVEIRA, A. L. O. et al. Promising tmdc-like optical and excitonic properties of the TiBr_2 2h monolayer. v. 53, p. 746–752, 2024.
- 11 MA, Y. et al. Electronic and magnetic properties of perfect, vacancy-doped, and nonmetal adsorbed MoSe_2 , MoTe_2 and WS_2 monolayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 13, p. 15546–15553, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C1CP21159E>>.
- 12 RASTOGI, P. et al. Doping strategies for monolayer MoS_2 via surface adsorption: A systematic study. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, v. 118, n. 51, p. 30309–30314, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp510662n>>.
- 13 KOMSA, H.-P. et al. Two-dimensional transition metal dichalcogenides under electron irradiation: Defect production and doping. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 109, p. 035503, Jul 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.035503>>.
- 14 PIOTROWSKI, M. J. *Propriedades estruturais e eletrônicas de partículas de 13 e 55 átomos de metais de transição*. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2012.

- 15 FREIRE, R. L. H. *Estudos de primeiros princípios da adsorção de água e etanol sobre ligas de superfície de metais de transição sob efeitos de deformação expansiva e compressiva*. Tese (Tese de Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2016.
- 16 BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, p. 457–484, 1927.
- 17 FAZZIO, A.; VIANNA, J.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. LF Editorial, 2004. ISBN 9788588325166. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=vl6MAAAACAAJ>>.
- 18 KAXIRAS, E.; JOANNOPOULOS, J. D. *Quantum Theory of Materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2019.
- 19 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *PhysRev*, v. 136, p. B864–B871, 1964.
- 20 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *PhysRev*, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.
- 21 MARTIN, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. ISBN 9780521782852.
- 22 MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2007.
- 23 FELIX, J. P. C. *Adsorção Molecular em Subnanoclusters de Metais de Transição: Um Estudo via Teoria do Funcional da Densidade*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, 2024. 185 f. Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática.
- 24 PEDROZA, A. C. Teoria do funcional da densidade uma possível solução para o problema de muitos elétrons da mecânica quântica. *Physicae Organum - Revista dos Estudantes de Física da UnB*, v. 2, n. 1, mar. 2016. Disponível em: <<https://periodicos.unb.br/index.php/physicae/article/view/13350>>.
- 25 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. v. 77, p. 3865–3868, 1996.
- 26 GRIMME JENS ANTONY, S. E. S.; KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h–pu. *The Journal of Chemical Physics*, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010.
- 27 GRIMME, S. et al. Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods. v. 116, p. 5105–5154, 2016.
- 28 KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. v. 59, p. 1758–1775, 1999.
- 29 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. v. 54, p. 11169–11186, 1996.

- 30 KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. v. 48, p. 13115–13126, 1993.
- 31 DIAS, A. C.; SILVEIRA, J. F.; QU, F. Wantibexos: A wannier based tight binding code for electronic band structure, excitonic and optoelectronic properties of solids. *Computer Physics Communications*, v. 285, p. 108636, 2023. ISSN 0010-4655. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465522003551>>.
- 32 WANG, Y. et al. Janus tixy monolayers with tunable berry curvature. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 10, n. 23, p. 7426–7432, 2019.
- 33 WU, F.; QU, F.; MACDONALD, A. H. Exciton band structure of monolayer mos_2 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 91, p. 075310, Feb 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.075310>>.
- 34 BADER, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. [S.l.]: Clarendon Press, 1994. (International Series of Monographs on Chemistry). ISBN 9780198558651.
- 35 ROZZI, C. A. et al. Exact coulomb cutoff technique for supercell calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 73, p. 205119, May 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.205119>>.

APÊNDICE

A DETALHES COMPUTACIONAIS E ARQUIVOS POSCARS

O cálculo do TiBr_2 foi feito seguindo os seguintes parâmetros computacionais.

A estrutura de equilíbrio foi obtida por meio da otimização do tensor de tensões e da minimização das forças atômicas, utilizando uma energia de corte de 767,55 eV para a configuração de equilíbrio e 431,75 eV para os demais cálculos de propriedades. A convergência foi considerada atingida quando as forças sobre cada átomo ficaram abaixo de 0,01 eV/Å, com critério de convergência da energia total de 10^{-6} eV.

Para a integração da zona de Brillouin (BZ), foi utilizada uma malha de $16 \times 16 \times 1$ para o cálculo de todas as propriedades eletrônicas, exceto para a densidade de estados (DOS), que exigiu uma malha mais densa de $32 \times 32 \times 1$. A fim de evitar interações artificiais entre a monocamada 2H- TiBr_2 e suas imagens periódicas na direção $\hat{z}$, foi empregada uma região de vácuo de 16 Å, considerando que a monocamada possui periodicidade apenas no plano xy .

A dispersão de fônon foi calculada utilizando os pacotes VASP (com DFT-PBE) e Phonopy, através do método de deslocamento finito, com uma supercélula de $4 \times 4 \times 1$ e malha de pontos k correspondente. Além disso, a estabilidade estrutural foi verificada por simulações de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD), conduzidas com o termostato de Nosé por aproximadamente 5 ps, com passo de tempo de 1 fs, a uma temperatura de 300 K.

A equação de Bethe-Salpeter (BSE) foi resolvida utilizando um potencial de Coulomb truncado bidimensional (V2DT)[35], com duas bandas de condução e duas de valência. Para o cálculo da função dielétrica, foi adotada uma malha k de $40 \times 40 \times 1$, com *smearing* de 0,02 eV. A atividade óptica e a dicrosmia na primeira zona de Brillouin foram obtidas no nível da aproximação de partículas independentes (IPA), com uma única modificação: a substituição da polarização linear por circular na expressão do dicroísmo circular.

Uma malha de $133 \times 133 \times 1$ foi utilizada, mantendo o mesmo número de estados de condução e valência dos cálculos de BSE, e esse mesmo protocolo foi repetido para os cálculos da curvatura de Berry [10].

Para os cálculos da adsorção, utilizamos os seguintes parâmetros. Foi utilizada uma energia de corte de 473 eV ($1,125 \times \text{ENMAX}$, ou seja, 1,125 vezes o maior valor de energia de corte recomendado entre os arquivos POTCAR do método PAW). A célula unitária da fase 2H do TiBr_2 contém três átomos (um de Ti e dois de Br), mas, para modelar tanto vacâncias quanto adsorção de *adatoms*, foi construída uma supercélula $4 \times 4 \times 1$ no plano xy . Uma

camada de vácuo de 16 Å foi adicionada ao longo do eixo z para suprimir interações espúrias entre camadas periódicas.

A zona de Brillouin foi amostrada com uma malha k de $3 \times 3 \times 1$ para os cálculos de energia total e com uma malha de $5 \times 5 \times 1$ para os cálculos de estrutura de bandas e densidade de estados (DOS). Para os átomos isolados em uma célula unitária ampliada, foi utilizado apenas o ponto Γ .

As relaxações estruturais adotaram como critério de convergência para as forças de Hellmann–Feynman o limite de 0,010 eV/Å, e o critério de autoconsistência eletrônica foi de 10^{-6} eV, com *smearing* Gaussiano de 1 meV para garantir a convergência próxima ao nível de Fermi.

A.1 POSCARS

A.1.1 $TiBr_2$ - pristino

```
TiBr2 - pristine
1.0000000000000000
13.8641576766999997 0.0000000000000000 0.0000000000000000
-6.9341920587999999 12.0067358081000002 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 16.0000000000000000
Ti Br
16 32
Direct
0.0000005900201829 0.2499945709163258 0.4999999699999975
0.0000005900201829 0.4999945709163259 0.4999999699999975
0.0000005900201829 0.7499945709163258 0.4999999699999975
0.0000005900201829 0.9999945709163258 0.4999999699999975
0.2500005960201834 0.2499945709163258 0.4999999699999975
0.2500005960201834 0.4999945709163259 0.4999999699999975
0.2500005960201834 0.7499945709163258 0.4999999699999975
0.2500005960201834 0.9999945709163258 0.4999999699999975
0.5000005660201809 0.2499945709163258 0.4999999699999975
0.5000005660201809 0.4999945709163259 0.4999999699999975
0.5000005660201809 0.7499945709163258 0.4999999699999975
0.5000005660201809 0.9999945709163258 0.4999999699999975
0.7500005660201809 0.2499945709163258 0.4999999699999975
0.7500005660201809 0.4999945709163259 0.4999999699999975
```

0.7500005660201809 0.7499945709163258 0.4999999699999975
 0.7500005660201809 0.9999945709163258 0.4999999699999975
 0.1666760449899107 0.0833278700418361 0.6054414901597932
 0.1666760449899107 0.3333278620418354 0.6054414901597932
 0.1666760449899107 0.5833278920418379 0.6054414901597932
 0.1666760449899107 0.8333278920418379 0.6054414901597932
 0.4166760599899084 0.0833278700418361 0.6054414901597932
 0.4166760599899084 0.3333278620418354 0.6054414901597932
 0.4166760599899084 0.5833278920418379 0.6054414901597932
 0.4166760599899084 0.8333278920418379 0.6054414901597932
 0.6666760599899084 0.0833278700418361 0.6054414901597932
 0.6666760599899084 0.3333278620418354 0.6054414901597932
 0.6666760599899084 0.5833278920418379 0.6054414901597932
 0.6666760599899084 0.8333278920418379 0.6054414901597932
 0.9166760599899084 0.0833278700418361 0.6054414901597932
 0.9166760599899084 0.3333278620418354 0.6054414901597932
 0.9166760599899084 0.5833278920418379 0.6054414901597932
 0.9166760599899084 0.8333278920418379 0.6054414901597932
 0.1666760449899107 0.0833278700418361 0.3945584798402114
 0.1666760449899107 0.3333278620418354 0.3945584798402114
 0.1666760449899107 0.5833278920418379 0.3945584798402114
 0.1666760449899107 0.8333278920418379 0.3945584798402114
 0.4166760599899084 0.0833278700418361 0.3945584798402114
 0.4166760599899084 0.3333278620418354 0.3945584798402114
 0.4166760599899084 0.5833278920418379 0.3945584798402114
 0.4166760599899084 0.8333278920418379 0.3945584798402114
 0.6666760599899084 0.0833278700418361 0.3945584798402114
 0.6666760599899084 0.3333278620418354 0.3945584798402114
 0.6666760599899084 0.5833278920418379 0.3945584798402114
 0.6666760599899084 0.8333278920418379 0.3945584798402114
 0.9166760599899084 0.0833278700418361 0.3945584798402114
 0.9166760599899084 0.3333278620418354 0.3945584798402114
 0.9166760599899084 0.5833278920418379 0.3945584798402114
 0.9166760599899084 0.8333278920418379 0.3945584798402114

A.1.2 $TiBr_2$ - vacância

TiBr₂ - vacancy

1.0000000000000000
 13.8641576766999997 0.0000000000000000 0.0000000000000000
 -6.9341920587999999 12.0067358081000002 0.0000000000000000
 0.0000000000000000 0.0000000000000000 16.0000000000000000
 Ti Br
 16 31
 Direct
 0.0012803008737521 0.2508852256189016 0.5007170661886207
 0.0011673517573669 0.5002717793607374 0.5007038934461931
 0.9998348872267613 0.7496619789287564 0.5010069866778650
 0.9998547694553110 0.0001393371746872 0.5010096199553971
 0.2512582566553689 0.2525033371510403 0.4995204820310661
 0.2503103801573445 0.5001858429400130 0.4963226019934339
 0.2512076667360859 0.7487927256651474 0.4995011595781733
 0.2503336144543127 0.0001609641639959 0.5010056838769685
 0.4997191578605538 0.2509066785405594 0.5007164997415003
 0.4998602658197839 0.5001323866838021 0.4962763427252526
 0.4998166984456347 0.7496997002194234 0.4963226870230883
 0.4997286548037252 0.9988333997537850 0.5007006236060292
 0.7500208403760737 0.2499770779152897 0.5012815295009148
 0.7490855259989644 0.5002776343399375 0.5007164042888235
 0.7474893786179138 0.7487373604710115 0.4995182490333363
 0.7491108876234662 0.9987193289286367 0.5007143167391774
 0.1675323752589932 0.0850309924963213 0.6058653609014328
 0.1724654842324824 0.3395027478506023 0.6050168255014157
 0.1723175203222027 0.5830244692862223 0.6049803720873470
 0.1674584485561752 0.8325430670664886 0.6058583753007269
 0.4168159532518700 0.0834597489181945 0.6064082173007819
 0.4170149775506289 0.3394695358921140 0.6050014062646767
 0.4169791657964552 0.8276925322149751 0.6049784862471981
 0.6662795998792319 0.0823929781358643 0.6063528615734199
 0.6662480216095332 0.3337558406487844 0.6063167459196919
 0.6605258762294923 0.5829858561259584 0.6050013135584038
 0.6604992244156946 0.8275358412533365 0.6050145681626447
 0.9166168771658789 0.0833842937190354 0.6063935245582854
 0.9176097016554721 0.3337234236852780 0.6063527393504913
 0.9165520033334431 0.5831886112949434 0.6063993117074347
 0.9149645668040947 0.8324600251891425 0.6058669965367898
 0.1667251257210225 0.0833167083374420 0.3955531886763382

```

0.1659029236237686 0.3327543694575041 0.3926857552543552
0.1658525012260483 0.5831092044696291 0.3926859805518248
0.1666460994153880 0.8333547664420635 0.3955284285787641
0.4169427724201640 0.0835045347881476 0.3957590675993288
0.4168950014434145 0.3326378721857282 0.3926780271606276
0.4166435570978848 0.5833620693999038 0.3952580817916314
0.4168921875775737 0.8341524126932214 0.3926820888335811
0.6669061935664899 0.0835624488565401 0.3957364147982503
0.6668103066583626 0.3331915207481231 0.3957164808268701
0.6673606009911239 0.5830991976528495 0.3926749757172345
0.6672569297621749 0.8341060112870338 0.3926795687752289
0.9165487711259459 0.0834539256681950 0.3957652286402222
0.9164464013365077 0.3331046911470423 0.3957381446221291
0.9164975370564505 0.5830582255585313 0.3957597579177161
0.9166830560536283 0.8332746346750284 0.3955529468793415

```

A.1.3 C/TiBr₂ - pristino

```

TiBr2 - C
1.000000000000000
13.8642000000000003 0.0000000000000000 0.0000000000000000
-6.9342765118135796 12.0066473379420326 0.0000000000000000
0.00000000000000010 0.00000000000000020 16.0000000000000000
Ti Br C
16 32 1
Direct
-0.0016294125716476 0.2471709262295214 0.4995852344578842
-0.0017038984783736 0.4973749623734914 0.4997425427532635
-0.0019667159667606 0.7469645127821181 0.4997056611227833
-0.0019011728173802 0.9968175314240458 0.4996329576461608
0.2483883019477382 0.2472039569362569 0.4995497046793306
0.2486220930513491 0.4974018239499556 0.4997497380233713
0.2483181614607448 0.7471466968762148 0.4997715389932121
0.2482345186711014 -0.0029008723641351 0.4997567759822012
0.4983738891059962 0.2471693267590634 0.4996014906901487
0.4947928793295388 0.4951340966325332 0.4989575274061165
0.4984711704673225 0.7470064137942095 0.4997001566045912
0.4984866623611325 -0.0028893561067478 0.4997840934077806

```

0.7482526495582047 0.2473174302657360 0.4995798456322622
0.7498303373383565 0.4951235953130164 0.4989546731075142
0.7498180545122883 0.7502873469878710 0.4992427177509655
0.7482898415119476 -0.0031106063212745 0.4996988676833325
0.1649913187720214 0.0805025441779298 0.6050915681855580
0.1649389392809560 0.3305676511962423 0.6050138528450224
0.1650445415690183 0.5804930440433765 0.6052015995843233
0.1648575902919411 0.8304383948388383 0.6051325685667761
0.4149658400209896 0.0803977102684289 0.6050982534517770
0.4147789100813152 0.3300632687907005 0.6050074602677139
0.4150620374661106 0.5804445357169478 0.6053194685029682
0.4149976773534323 0.8303482317675934 0.6050730067817217
0.6652739780666083 0.0806900867576564 0.6051312372013439
0.6648025380272039 0.3302830396201578 0.6051132827453195
0.6646385239777115 0.5796283440267329 0.6021634501081646
0.6649804631634728 0.8304830408700370 0.6053084513470086
0.9150117056955540 0.0805082809919293 0.60501776444444540
0.9149926917798693 0.3304325106423223 0.6049456974855011
0.9148681239033609 0.5804234767571300 0.6053009668487238
0.9148667662118152 0.8303495282599153 0.6052539045037056
0.1648757023553219 0.0803032997303432 0.3943644919135845
0.1650217325417236 0.3307555852595211 0.3942335220958526
0.1651962230400129 0.5807329759847796 0.3944677157039378
0.1650551051293544 0.8305681613897338 0.3944480042655300
0.4148694873218859 0.0801818330976466 0.3943596954163112
0.4144481240619635 0.3295366649246494 0.3935631877855690
0.4146325910597565 0.5808201338142928 0.3938080075530073
0.4149911284934884 0.8304725326417711 0.3944242721036782
0.6651691188176275 0.0803781782395997 0.3944107972711570
0.6646135140553286 0.3296287828599065 0.3934629749039961
0.6649334753064217 0.5805011884809227 0.3955201310919654
0.6647647413683320 0.8307227996899992 0.3937567911588853
0.9149996479075635 0.0805436027106091 0.3942000643839381
0.9151824211877110 0.3305848658499474 0.3943060977335053
0.9156339463003392 0.5807970390520982 0.3937640739036783
0.9153685395252035 0.8305969237438597 0.3938180386860968
0.6604654963850664 0.5714559582725282 0.7281630752183044

A.1.4 H/TiBr_2 - pristino

```
TiBr2 - H
1.0000000000000000
13.8642000000000003 0.0000000000000000 0.0000000000000000
-6.9342765118135796 12.0066473379420326 0.0000000000000000
0.00000000000000010 0.00000000000000020 16.0000000000000000
Ti Br H
16 32 1
Direct
-0.0000999557540460 0.2501571873570470 0.4993287810172393
-0.0000665519360482 0.5001571631051378 0.4995779451765192
-0.0000354928489792 0.7501062627633400 0.4993200971494101
0.0000094684495049 0.0001436908605137 0.4990915458625832
0.2498602254080517 0.2500594692880801 0.4987618597103721
0.2500322216566827 0.5001397471394318 0.4993601045642025
0.2500191875040840 0.7500544688155842 0.4998289453173377
0.2500082074652403 0.0001200523739764 0.4994133314258049
0.5000124918647438 0.2502797881349518 0.4988634598590652
0.5000133849772883 0.5001651939061513 0.4985305812574313
0.4999879138515273 0.7501079486095080 0.4992983164366673
0.4999459537444889 0.0001585157659825 0.4996036552048903
0.7499545798368431 0.2501581751199858 0.4991958135385042
0.7498746539133019 0.5001239219567077 0.4987641548325341
0.7500801015575909 0.7503286114537630 0.4985971724706593
0.7499597063258269 0.0002156354020380 0.4992708980409395
0.1666832921148615 0.0836156890864454 0.6045179669312835
0.1667235682714594 0.3333275655381240 0.6045628920787031
0.1666373893144680 0.5832378419856936 0.6051882520575114
0.1665574976117367 0.8334716912338649 0.6049943856365135
0.4167298967349711 0.0839117832586526 0.6047966394635386
0.4167057581064609 0.3336595161915417 0.6038382127603659
0.4169040983692022 0.5833092053708536 0.6045005339837005
0.4168543250951076 0.8334342681673458 0.6051617623122124
0.6668075042889604 0.0837055463013554 0.6048280328914734
0.6664779012381056 0.3337412964121403 0.6042530078318666
0.6665886006010923 0.5835790048007495 0.6036639296039731
0.6667953512078646 0.8334302064280160 0.6044928280150539
0.9166451651293244 0.0834258646973211 0.6046123957072829
```

```

0.9163840095903241 0.3333192404574403 0.6048573932364696
0.9162089900084673 0.5834263485200326 0.6047026425485341
0.9164992934013682 0.8334618383637852 0.6044427963477952
0.1666220998399184 0.0831492304128657 0.3935474662225537
0.1664184443093883 0.3336187022370412 0.3937400806401682
0.1666679055555632 0.5835885080590556 0.3943148953704674
0.1668279376838206 0.8333129338768391 0.3942976609474468
0.4165685455159258 0.0832294581076179 0.3938708298801241
0.4165032809153936 0.3333259811464469 0.3930696744271207
0.4164225484163805 0.5836540538452597 0.3934715098528543
0.4164838166963367 0.8334501919902878 0.3943003863789590
0.6664954283261730 0.0833432514376952 0.3939448392740613
0.6667578963139793 0.3332842845465151 0.3933721332389981
0.6667747499268387 0.5835751738832214 0.3929511083353644
0.6664620270147689 0.8337333398012480 0.3936194330869638
0.9166087850244108 0.0835829298928835 0.3938249344014206
0.9167753366261580 0.3335931825686965 0.3939562412855142
0.9169247133942748 0.5835352804664381 0.3937501021485439
0.9170119305227459 0.8335593962246003 0.3934282068285853
0.5798858168180877 0.4237833626377515 0.7475771644104161

```

A.1.5 N/TiBr₂ - pristino

```

TiBr2 - N
1.000000000000000
13.8642000000000003 0.0000000000000000 0.0000000000000000
-6.9342765118135796 12.0066473379420326 0.0000000000000000
0.00000000000000010 0.00000000000000020 16.0000000000000000
Ti Br N
16 32 1
Direct
-0.0000163735124115 0.2502214428147324 0.4988930900477640
-0.0001368055126439 0.5002767023286461 0.4989631397774138
-0.0001302982947479 0.7499499094980068 0.4988595501510345
0.0000119539292683 0.0000757611365976 0.4987692236811242
0.2497479125621566 0.2500529887264035 0.4985089069291763
0.2501618785025870 0.5002320709641405 0.4989083740120291
0.2500346163280807 0.7501485993451796 0.4991014710086097

```

0.2501930603012116 0.0002701106860400 0.4988582202587938
0.5001416470120892 0.2503384261645110 0.4984527389900044
0.4999889330610724 0.5000698175731140 0.4982173017482592
0.4998836165002991 0.7499505709288612 0.4989019281992087
0.4998937783976476 0.0003066195643558 0.4989499510639204
0.7500649972331263 0.2500746409039904 0.4986974123812223
0.7498330139114638 0.5000167667861883 0.4984202055493073
0.7501042781661482 0.7504558142167576 0.4984573268496547
0.7498994341753984 0.0001052320502892 0.4988652987313857
0.1668729868514575 0.0837211707351735 0.6040735631112821
0.1668128327115855 0.3334243247936730 0.6041364958313112
0.1667418324007941 0.5834718945969163 0.6043567782992184
0.1666540199720194 0.8334836066343557 0.6042963916411849
0.4167817058080001 0.0839749071467390 0.6042494338282405
0.4169370802306545 0.3336598635556915 0.6033023612653211
0.4168912827682824 0.5832459742228546 0.6042310685579787
0.4166913596370198 0.8334177011839513 0.6043650601588287
0.6667371575310257 0.0837080964519225 0.6042063047818401
0.6665164448035988 0.3336789668652591 0.6037320576304988
0.6665398696622034 0.5832868983080587 0.6031888763014629
0.6667121194923024 0.8332721007517426 0.6041145197394289
0.9166317245701567 0.0835280744694550 0.6042831025955492
0.9164272876386931 0.3334352111923766 0.6041982568585396
0.9161639982824101 0.5833612025900401 0.6042827960435522
0.9163803384518999 0.8332424437715811 0.6040639913854077
0.1665973332906939 0.0833077170253295 0.3932588345404476
0.1664924397407226 0.3335837697981239 0.3933851334685357
0.1667462577945586 0.5836830309880195 0.3937126533359938
0.1668025976310484 0.8333972213834042 0.3937390510965484
0.4166005359042692 0.0833841263724131 0.3933124804605453
0.4163990650981196 0.3332763407797232 0.3927782865275398
0.4164982472228054 0.5836325353267471 0.3932898767463154
0.4165067294359817 0.8334367742438651 0.3937130454064068
0.6666534392811069 0.0833734597707376 0.3934343689710634
0.6668290118747876 0.3333255949232832 0.3929368332184616
0.6668220669893113 0.5837457437706293 0.3927815190248999
0.6664890913739111 0.8336142493173250 0.3933359824855066
0.9166310055719664 0.0834649748114930 0.3936201053946035
0.9167900041485721 0.3335247770235846 0.3934115294807361

0.9167912218929726 0.5835500541507381 0.3933476708613884
0.9168210695471410 0.8334950205736534 0.3932468928330474
0.5793321996292212 0.4235986987833518 0.7690475387394059

A.1.6 $O/TiBr_2$ - pristino

TiBr₂ - O
1.0000000000000000
13.8642000000000003 0.0000000000000000 0.0000000000000000
-6.9342765118135796 12.0066473379420326 0.0000000000000000
0.00000000000000010 0.00000000000000020 16.0000000000000000
Ti Br O
16 32 1
Direct
-0.0000871378054311 0.2480416161380795 0.5006628552051290
-0.0001412393387794 0.4983044229187501 0.5004332602994735
-0.0000203032818523 0.7484476769878864 0.5005724023120927
-0.0003014310206378 0.9979807855926979 0.5006465154014367
0.2505795577957729 0.2486779989052784 0.5002574676297834
0.2505995351649124 0.4986670698191446 0.4997385479571276
0.2501716107834688 0.7484255701285810 0.5004112903313788
0.2499370617601820 -0.0016139554855793 0.5007638224074124
0.4995595606410024 0.2487067095504074 0.5003796181967656
0.4999929250835624 0.4985800889985226 0.4992919543329196
0.4999793066839601 0.7476406393820243 0.4998724618493806
0.4997182064692728 0.9979020652463856 0.5006551688876461
0.7497596791521525 0.2481998039383318 0.5006089843501875
0.7496130963427113 0.4986391142343130 0.4997893708033811
0.7491031002941425 0.7475187841237128 0.4998714631312280
0.7494970778783191 -0.0023868857115120 0.5004392144333768
0.1666400903453064 0.0818539337576618 0.6059782202455236
0.1674772043840928 0.3323866358055042 0.6054288594154079
0.1671450172284940 0.5815759359333833 0.6054830318685459
0.1666793133914455 0.8315972688433289 0.6061118104109142
0.4167990688284988 0.0819902136542434 0.6060956877468751
0.4171190164569962 0.3328262493316972 0.6053938511409098
0.4185705015100376 0.5825814993690542 0.6042367893986048
0.4167614995774425 0.8310940382577872 0.6056955051730637

0.6666450365853180 0.0813712123409175 0.6059616047310673
 0.6664767964956380 0.3322962471256573 0.6055957673689795
 0.6654337366734863 0.5822433979489515 0.6043465050523794
 0.6659591356791258 0.8303380314050672 0.6049395533518319
 0.9161138470378036 0.0812029439613752 0.6061122982125732
 0.9166921619053465 0.3316772010207268 0.6060244975106636
 0.9159839263272538 0.5815332722817717 0.6056971400807307
 0.9158183813299179 0.8310264061947986 0.6057626438944463
 0.1665687760836654 0.0815522228218066 0.3951923472885501
 0.1662982960995767 0.3314131128043013 0.3948017693112053
 0.1664414247967859 0.5816927396544609 0.3946899296256718
 0.1667739218409030 0.8319688333835279 0.3952563658103105
 0.4164612849258564 0.0815641278883411 0.3953724960221965
 0.4163842734143334 0.3313188727800844 0.3942779729158584
 0.4166306545226078 0.5816574307324772 0.3934730675459326
 0.4163598762185191 0.8315865075475325 0.3948906430644373
 0.6663687856105212 0.0814496253206815 0.3951904576850391
 0.6665707816953079 0.3315193889697106 0.3949428668934671
 0.6667114406037078 0.5816713360483903 0.3935419982070464
 0.6666494120673317 0.8316377492746830 0.3942583169566360
 0.9163448786459331 0.0813936015514856 0.3952847644728728
 0.9163283668921560 0.3311366343313534 0.3953388935377947
 0.9167174429066475 0.5817676162943118 0.3948729177952214
 0.9168001021444654 0.8315826261931932 0.3950570413001254
 0.5464099411727575 0.6147685824047332 0.7300289884363942

A.1.7 $C/TiBr_2$ - vacância

TiBr₂ - C - vacancy
 1.000000000000000
 13.8641576766999997 0.0000000000000000 0.0000000000000000
 -6.9341920587999999 12.0067358081000002 0.0000000000000000
 0.0000000000000000 0.0000000000000000 16.0000000000000000
 Ti Br C
 16 31 1
 Direct
 0.9980207321336128 0.2447652214714060 0.5064195610485895
 0.9977850719585858 0.5027705453657603 0.5057067475935524

0.0002457783515922 0.7499178203312306 0.5058315082747390
0.0000679626646579 0.9993514090227015 0.5062561838752521
0.2476316878679127 0.2448717087346275 0.5056640715866584
0.2719686868311994 0.5155697866308536 0.5034143463117845
0.2501025068502301 0.7482598426257350 0.5042579698373487
0.2496457154345260 0.9992709946150071 0.5062908098976926
0.4989721692789524 0.2484955104191318 0.5063992615663878
0.4976774613115713 0.5133677863969542 0.5022919958511066
0.4889947847348136 0.7266582944163392 0.5039342057709071
0.4964054722649272 0.0021282351354595 0.5062374079769048
0.7497023338078049 0.2504338608223598 0.5067696430402359
0.7516355111673765 0.5008143186606849 0.5056790755122453
0.7488607548524884 0.7480928322775838 0.5039595924048014
0.7557677833589787 0.0021264599234972 0.5061631089207764
0.1661555096865183 0.0817398379999930 0.6124725304292787
0.1714690447265203 0.3385986617527732 0.6087252538127544
0.1702411296536967 0.5824817627593607 0.6091129057185938
0.1673950524616966 0.8317799451812151 0.6110913558143189
0.4150098736396414 0.0835586555743804 0.6132399718251781
0.4169049116886601 0.3392239993171037 0.6089296950393165
0.4173237741682334 0.8286445683566487 0.6088503461528399
0.6660030823655357 0.0819803445208023 0.6108382755243578
0.6661994880235468 0.3340311885649850 0.6117305459833093
0.6621477555999218 0.5830418055757561 0.6094992641887009
0.6614519766647500 0.8280855318842771 0.6087441403147075
0.9178338506073990 0.0820714488362503 0.6138064049103168
0.9177644771780410 0.3339500888882349 0.6108683170947937
0.9164245234050491 0.5845795458200361 0.6125782782979016
0.9150054976570912 0.8317255822159850 0.6109413404874615
0.1657249958844625 0.0808629420603162 0.3999658282974798
0.1667532434149826 0.3332305060524864 0.4015736610992572
0.1645423139779513 0.5834234247209621 0.3985392950010127
0.1667848150014748 0.8331550517857205 0.4003405879264444
0.4151807693208528 0.0838225926924875 0.3999389661987501
0.4163735887876580 0.3336812768518886 0.4010486918244069
0.4177307983915244 0.5850806594473815 0.3744752486045840
0.4176291221579059 0.8350060194639790 0.4004408018867746
0.6666818255865259 0.0834114288976299 0.4024074626407643
0.6663935748238899 0.3331543341974006 0.4013535442768186

0.6689772678770759 0.5837563968295126 0.3975964766692815
 0.6675999436380446 0.8349398698838163 0.4002367145182831
 0.9181955579428829 0.0824512362381986 0.3993504473427676
 0.9166479010255829 0.3330640246228250 0.4020699622333919
 0.9164565400717045 0.5844513509625406 0.3995096828396033
 0.9172628060684429 0.8332612909960989 0.4001323746652127
 0.4149836376334906 0.5772289071996289 0.5564077329123177

A.1.8 H/TiBr₂ - vacância

TiBr2 - H - vacancy
 1.0000000000000000
 13.8641576766999997 0.0000000000000000 0.0000000000000000
 -6.9341920587999999 12.0067358081000002 0.0000000000000000
 0.0000000000000000 0.0000000000000000 16.0000000000000000
 Ti Br H
 16 31 1
 Direct
 0.0015489045937039 0.2508360757556054 0.5009636895457280
 0.0016152953323351 0.5004729212810893 0.5009729171201239
 0.9999934207402617 0.7498446609078598 0.5008900527629754
 0.9999349635766597 0.9999314523883442 0.5008804644504247
 0.2514131402267536 0.2525747216215357 0.4988704377337698
 0.2620952703865427 0.5056249358698366 0.4946407441825370
 0.2514230407447219 0.7484398257733244 0.4991070265608594
 0.2501072500079642 0.9999214954220215 0.5008802890638218
 0.4994685530696666 0.2508056408778010 0.5008288073615655
 0.4941335044664015 0.5054164927940100 0.4943926940935990
 0.4938157240747906 0.7372171644515122 0.4948540366224845
 0.4994720341029524 0.9983262929654402 0.5010282049037251
 0.7500561869885912 0.2498943838059001 0.5015554494922267
 0.7490980163874829 0.5004619769932536 0.5008444778940800
 0.7472233212993777 0.7484062893527704 0.4989808956775965
 0.7490504517265223 0.9983434813048592 0.5010358790261168
 0.1677860161599035 0.0854357259941267 0.6056955638323795
 0.1742620226338603 0.3410459669284510 0.6036614945623003
 0.1742625699273473 0.5827316936610749 0.6037225355234157
 0.1677674191264186 0.8321551655422998 0.6057433528231405

0.4164499655665502 0.0831511703197382 0.6065060619901406
 0.4170153351559288 0.3409154734148466 0.6035393577927524
 0.4170792781513431 0.8256011221642151 0.6038183896688620
 0.6659825574217247 0.0817451777641525 0.6065988570248735
 0.6659860017064284 0.3339596935491430 0.6064874622419668
 0.6587733335655680 0.5826917772508016 0.6035344532793641
 0.6586959643439463 0.8255101044390466 0.6037800541811644
 0.9167908768444238 0.0831506890630780 0.6065620807736702
 0.9182246220325366 0.3339758698338884 0.6065693168901173
 0.9168102708141161 0.5835022187228829 0.6065050852966681
 0.9144122334656974 0.8320905690560571 0.6057286426269084
 0.1667232758215260 0.0832342052737539 0.3952023128444745
 0.1665708400323460 0.3338554167402096 0.3934133835890917
 0.1668133881852597 0.5823801959649508 0.3934999615433568
 0.1667946317671588 0.8331664183885916 0.3953036131762672
 0.4169237522354913 0.0832292370057816 0.3959128207408253
 0.4174066572274182 0.3336220110833543 0.3931475301222422
 0.4166766513284729 0.5828697881291385 0.3808330537920432
 0.4176374451901473 0.8329609204703374 0.3937061678826470
 0.6667411645235489 0.0832169726216191 0.3961781091001639
 0.6667669683555706 0.3332162753504657 0.3960748351620034
 0.6661561235487458 0.5824625379863574 0.3932078904664411
 0.6657605119444552 0.8331105021668934 0.3936586728032291
 0.9164958227256700 0.0833474465471155 0.3959345025981332
 0.9166971511249870 0.3332028168694510 0.3961435165629441
 0.9166598436229040 0.5830492312548863 0.3959295366188571
 0.9165704701135357 0.8331544372073868 0.3952304162196149
 0.4165908196122254 0.5821102646707484 0.5495364957782719

A.1.9 N/TiBr₂ - vacância

TiBr₂ - N - vacancy
 1.0000000000000000
 13.8641576766999997 0.0000000000000000 0.0000000000000000
 -6.9341920587999999 12.0067358081000002 0.0000000000000000
 0.0000000000000000 0.0000000000000000 16.0000000000000000
 Ti Br N
 16 31 1

Direct

0.9971444523554154	0.2430914040363090	0.5064403098935525
0.9970475725343088	0.5031207009818776	0.5063098088198003
0.0000763564877054	0.7499966838496677	0.5061125094526071
0.0004531990511084	0.0000430395673494	0.5062465207760655
0.2510832793504673	0.2518134935431633	0.5047929731263898
0.2773074621379470	0.5137213681223060	0.5026807058113836
0.2510410959779918	0.7498495371211311	0.5043399262158019
0.2498694719006202	0.0001086715282625	0.5061878123196270
0.4963198703212139	0.2432352198348417	0.5064542991637627
0.4868862347447439	0.5136600767382985	0.5026598544314707
0.4910406332125708	0.7317391870098066	0.5006961476570324
0.4992290421865687	0.9998305971712982	0.5061893947047860
0.7493338101135570	0.2483842674651811	0.5070260488568948
0.7562868990489823	0.5030103672014857	0.5063426214645850
0.7488411938631812	0.7497201165375297	0.5043507199043163
0.7508935649750091	0.9998304351501023	0.5061855892413034
0.1677513339915824	0.0851955216491048	0.6115092747590456
0.1717497046520254	0.3395862121876668	0.6089960702343462
0.1723119797595447	0.5824749260470863	0.6086163345445703
0.1674347331203828	0.8327775034043688	0.6111754550479609
0.4149375362804542	0.0806450741487797	0.6134769922928675
0.4180816116891208	0.3396499867026394	0.6089228239810589
0.4171231406735068	0.8263904256876208	0.6090524545670696
0.6657866609655987	0.0812378895388793	0.6120938446479638
0.6660032330664273	0.3332592701293161	0.6111852841776674
0.6604238640023951	0.5824772694497287	0.6085161146407921
0.6594643434188928	0.8263942018442217	0.6090625795602052
0.9158342642662173	0.0805623991281718	0.6135145435406694
0.9176031481588703	0.3332863346306197	0.6111169172456749
0.9179828491483120	0.5856939174540193	0.6142474470765770
0.9153031815137079	0.8326439713783709	0.6111695432687971
0.1670232994530093	0.0837434997580870	0.4003854704988722
0.1655095606883193	0.3332588431850484	0.4007360725386453
0.1654295251853360	0.5819268768374166	0.4006027009446818
0.1666218264911887	0.8336266267737834	0.4001801148529056
0.4153388337813204	0.0811066400698682	0.3997901611287353
0.4179816397629751	0.3331497885779143	0.4006953520180290
0.4169118934788282	0.5835234425690441	0.3740931818000707

0.4173019469423225 0.8336135585804753 0.3992158605536797
 0.6665794458317410 0.0828359817246086 0.4013920171565869
 0.6665302362407689 0.3326513087004595 0.4025411135302223
 0.6668789018635408 0.5818741758695052 0.4005477246622071
 0.6666037337956789 0.8336810802342273 0.3991710967402391
 0.9160793160116165 0.0810901927470684 0.3997557205670020
 0.9163952148134256 0.3325809255218912 0.4024554598401864
 0.9176881849839682 0.5851623201842067 0.3989270830941012
 0.9171994520258120 0.8336079054950263 0.4001980203410166
 0.4180143276817045 0.5855056709321733 0.5557335223081359

A.1.10 O/TiBr₂ - vacância

TiBr2 - O - vacancy
 1.0000000000000000
 13.8641576766999997 0.0000000000000000 0.0000000000000000
 -6.9341920587999999 12.0067358081000002 0.0000000000000000
 0.0000000000000000 0.0000000000000000 16.0000000000000000
 Ti Br O
 16 31 1
 Direct
 0.0010003017916909 0.2502054314296618 0.5064878071311161
 0.0008892935677797 0.5001586089454279 0.5063269863582154
 0.9995961770307144 0.7497340070729321 0.5061106676602809
 0.0001304842853697 0.9996816903343763 0.5061916595294061
 0.2503758689218111 0.2516752647372243 0.5044687984764691
 0.2672934003509144 0.5085013155985546 0.4997146320365375
 0.2506175540105429 0.7492098267371653 0.5039371312773675
 0.2500556437975573 0.0002183863747232 0.5061048252211579
 0.4967510089862143 0.2436887847245348 0.5067453112776324
 0.4862918521371058 0.5135430845276155 0.5018401236596776
 0.4913217960345002 0.7325282109700962 0.4996941210701292
 0.4996615151497194 0.9988951049578632 0.5063396047574167
 0.7505754349777577 0.2492428130348536 0.5074760336358437
 0.7561144170278137 0.5030430811666854 0.5067306090034059
 0.7481675387857024 0.7494291883655276 0.5044942434911104
 0.7496035280230599 0.9988068338855888 0.5065161670055507
 0.1674043682485398 0.0849808958433122 0.6111187163131439

0.1742130041626875 0.3412933302112098 0.6094459999751085
0.1746080761191886 0.5830436785992861 0.6086833070849007
0.1673705724946729 0.8324227239976190 0.6107688263646096
0.4151495729629757 0.0803017612050140 0.6132136011354958
0.4176429358798461 0.3404312121444796 0.6087022501137151
0.4167524708345280 0.8251949930946681 0.6086851591848192
0.6660144556137227 0.0811523593883806 0.6123279384591351
0.6663103907396896 0.3334933114367213 0.6115347565756689
0.6593951285379905 0.5821777522378712 0.6086761289435874
0.6585310529137164 0.8255763497808386 0.6094236955315422
0.9169567002067089 0.0828612942488436 0.6122151151266293
0.9186825403553515 0.3338039425953056 0.6123202961462221
0.9194207785935137 0.5846020811571878 0.6131979240288343
0.9148483761776715 0.8323963488945497 0.6111202190637884
0.1666636280968101 0.0835171586132824 0.4002239104589462
0.1664783714726750 0.3339495109017113 0.3993271205615284
0.1663330605058005 0.5821683988709483 0.3991685959361052
0.1664286430011194 0.8334400168243398 0.4001519637596502
0.4160036951550634 0.0812451520250449 0.4001443243257526
0.4185117532796602 0.3344781566299752 0.4012009970601574
0.4158217146167626 0.5840225572091196 0.3768736444255288
0.4176661383539266 0.8334669371812959 0.3991471182519130
0.6670908536988071 0.0831199936214398 0.4017767037465485
0.6669569925191194 0.3328570772517231 0.4029683511437524
0.6653265437841320 0.5812730724094780 0.4011827198898016
0.6658952671475518 0.8333344320216982 0.3993145549827953
0.9166142362717485 0.0832083969530514 0.4013400117919032
0.9167136702399431 0.3327533494802971 0.4017750043054997
0.9186061013244198 0.5838471133208869 0.4001064992614826
0.9163162633395362 0.8331168796556295 0.4002232741904717
0.4155598904738517 0.5842770363319689 0.5565541442696085