

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

JOÃO ROGÉRIO BORGES DE AMORIM RODRIGUES

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO  
MXENE  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  E DERIVADOS E DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE  $\text{CO}_2$**

RIO DE JANEIRO

2021

JOÃO ROGÉRIO BORGES DE AMORIM RODRIGUES

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO  
MXENE  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  E DERIVADOS E DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE  $\text{CO}_2$**

Projeto final de curso apresentado ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Ricardo Rodrigues de Oliveira Júnior

RIO DE JANEIRO

2021

JOÃO ROGÉRIO BORGES DE AMORIM RODRIGUES

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO  
MXENE  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  E DERIVADOS E DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE  $\text{CO}_2$**

Projeto final de curso apresentado ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de químico com atribuições tecnológicas.

Orientador: Ricardo Rodrigues de Oliveira Júnior

Aprovado por:



---

Prof. Dr. Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior (DQF/IQ/UFRJ)



---

Prof. Dr. Thiago Messias Cardozo (DQF/IQ/UFRJ)



---

Prof. Dr. Daniel Grasseschi (DQI/IQ/UFRJ)

RIO DE JANEIRO

2021

Dedico este trabalho ao meu querido avô, Jacintho Pinto de Amorim, *in memoriam*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, pelo dom da vida e oportunidade de viver este momento, dando-me forças mesmo em meio a tantas dificuldades; que Ele esteja sempre no centro de minha existência. Aos meus pais, Rogério e Vânia, e minha irmã Giovanna, por todo apoio, carinho e companheirismo ao longo destes anos; por me incentivarem desde o início do curso a nunca desistir e sempre estarem ao meu lado em cada desafio. Por se alegrarem com minhas conquistas e pelos conselhos tão valiosos quando eu estava desanimado. Não há palavras que descrevam minha gratidão e admiração. Amo muitíssimo vocês!

À minha avó Darci e minha tia Noeli, pelo amor e cuidado; por sempre torcerem por meu sucesso e acompanharem minha trajetória com muito entusiasmo. A todos os meus familiares que, de algum modo, apoiaram-me e se alegravam com minhas conquistas acadêmicas.

Ao meu orientador, professor Ricardo, pela paciência, conselhos e dedicação em me ajudar, desde a disciplina de Técnicas Computacionais em Química Teórica até o presente momento. Obrigado por sua disposição e por me introduzir ao vasto mundo da Química Computacional, pelo qual aprendi a ter enorme apreço.

Ao Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC), por fornecer recursos computacionais através do supercomputador SDumont.

Ao Grupo de Espectroscopia Teórica e Modelagem Molecular (GETMM), pelos recursos disponibilizados e pelo acolhimento, em especial a Amanda, pela ajuda com os scripts e por sempre estar disponível a tirar dúvidas.

Sou grato por todos os professores que, de alguma forma, contribuíram para minha formação e conhecimento. Agradeço imensamente a todo o corpo docente do IQ-UFRJ, pelo ensino, pesquisa e extensão de excelência, digno da maior Universidade federal do país, e compromisso em formar não só profissionais e pesquisadores de qualidade, mas também cidadãos conscientes e atuantes para tornar a sociedade cada vez melhor.

Aos amigos Bernardo, pela ajuda com a formatação do documento, Lucas, Karol, Laize, Gustavo, Luan, Hiasmim, Nicholas, André, Giovanni, Isabella, Fernanda, Matheus, Pedro Henrique e tantas outras amizades que a UFRJ me apresentou ao

longo desta graduação. Obrigado pelas risadas, boas conversas e momentos inesquecíveis.

Agradeço muito também à professora Graciela Arbilla, pelo carinho, conselhos, conversas e amizade durante esta pandemia, que espero se estender por muitos anos mais. Ao Grupo de Química Atmosférica, em especial ao Guilherme e Bruno, pelo acolhimento e aprendizado nestes últimos períodos.

Às professoras Priscila e Celia, por acreditarem em meu potencial, pela incrível experiência de ensino, e por todo o incentivo nesta reta final da graduação.

Ao professor Júlio, por todo ensinamento, pela oportunidade de atuar no Museu da Química - IQ e por me propiciar o valiosíssimo contato com a História da Química.

Aos professores Sérgio Machado, Marta Eloísa, Marcio Contrucci, Rosane San Gil, Ricardo Santelli, Elis Eleutherio, Thiago Cardozo, Alexandre Braga, Oswaldo Barcia, e tantos outros, pelas fantásticas aulas e pela dedicação em compartilharem seus conhecimentos.

Ao Laboratório de Catálise e Síntese Orgânica (LACASO), onde realizei minha primeira iniciação científica, e tive grandes aprendizados. Ao meu orientador acadêmico, professor Tiago Lima, pelos conselhos e ajuda.

A todos que não foram citados, mas fizeram e fazem parte desta história, muito obrigado!

*“Em todo caos há um cosmos, em toda desordem, uma ordem secreta” (Karl Jung)*

## RESUMO

A redução das emissões de gás carbônico na atmosfera continua se configurando nos tempos atuais como um desafio multidisciplinar que demanda soluções tecnológicas cada vez mais diversificadas. Neste contexto, uma nova classe de materiais, denominados MXenes, mostram-se como candidatos promissores para diversas aplicações, dentre elas a captura e conversão de CO<sub>2</sub>. Este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades estruturais e eletrônicas do MXene Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de seus derivados sem camada de oxigênio (Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>) e com uma segunda camada de oxigênio (Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), e a influência destas camadas sobre seu comportamento eletrônico e energia de *bandgap*; além disso, analisar a adsorção de CO<sub>2</sub> na superfície perfeita do Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e estimar a capacidade dos defeitos em sua superfície de favorecerem esta adsorção. Para isso, a metodologia dos cálculos está baseada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), usando o funcional de correlação e troca com Aproximação do Gradiente Generalizada (*Generalized Gradient Approximation* - GGA) criado por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE), condições periódicas de contorno (CPC) e conjunto de funções de base de ondas planas. Foram otimizadas a energia de corte, malha de pontos k, camada de vácuo e método de ocupação parcial das bandas para o MXene Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e seus derivados. A partir da análise de densidade de estados (DOS) e estrutura de bandas, o Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi classificado como um semimetal, assim como o MXene hipotético Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A simulação do espectro de absorção no infravermelho de Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sugere que a reação de oxidação do MXene Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub> pode ser acompanhada por esta técnica espectroscópica. A energia de adsorção de CO<sub>2</sub> em Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub> calculada indica que este processo não é espontâneo. Porém, a energia de formação de vacâncias de oxigênio em sua superfície calculada via redução com H<sub>2</sub> aponta para a viabilidade energética de geração de defeitos, além da função de localização eletrônica indicar o potencial destes defeitos em tornar a adsorção de CO<sub>2</sub> no Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub> um processo espontâneo.

**Palavras-chave:** MXene, materiais bidimensionais, adsorção de CO<sub>2</sub>.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação esquemática do processo de esfoliação usado por Naguib e colaboradores para a síntese do MXene 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2$ e derivados funcionalizados.....	20
<b>Figura 2.</b> Visão, ao longo do vetor de rede c, de uma supercélula $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ , com os átomos de molibdênio (amarelo), titânio (azul) e oxigênio (vermelho) visíveis, estando estes últimos acima dos átomos de carbono, que não podem ser vistos.....	24
<b>Figura 3.</b> Comportamento da distribuição de Fermi-Dirac em diferentes temperaturas. .....	36
<b>Figura 4.</b> A pseudo-função de onda e pseudo-potencial (curvas em vermelho) devem ser equivalentes à função de onda e potencial atômico (curvas em azul) acima do raio de corte. (Adaptado da Wikipedia).....	40
<b>Figura 5.</b> Esquema ilustrativo do sentido de propagação em uma rede unidimensional diatômica no caso de (a) vibrações do ramo ótico; (b) vibrações do ramo acústico.....	46
<b>Figura 6.</b> Visão lateral da supercélula 4x4x1 do MXene com duas moléculas de $\text{CO}_2$ adsorvidas em suas superfícies inferior e superior, usando o programa XCrysDen..	58
<b>Figura 7.</b> Convergência da energia total em relação à variação da energia de corte.	59
<b>Figura 8.</b> Perfil de convergência da energia total para a otimização da malha de pontos k.....	60
<b>Figura 9.</b> Comportamento da energia total em relação ao <i>smearing</i> no método de ocupação de Methfessel-Paxton de 1ª ordem, usando a malha centrada em $\Gamma$ 11x11x1.....	61
<b>Figura 10.</b> Comportamento da energia total em relação ao <i>smearing</i> no método gaussiano de ocupação, usando a malha centrada em $\Gamma$ 11x11x1.....	62
<b>Figura 11.</b> Otimização da constante de rede da célula unitária por meio da minimização da energia total.....	63
<b>Figura 12.</b> Visão, ao longo do vetor de rede a, da estrutura mais estável para o $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ .....	64
<b>Figura 13.</b> Otimização da camada de vácuo na célula unitária pelo critério de convergência da energia total e diferença de energia total.....	65

<b>Figura 14.</b> Curvas de convergência da energia total durante o cálculo de relaxamento estrutural, usando (a) o método de Methfessel-Paxton de 1ª ordem e (b) método tetraédrico com correções de Blöchl.....	66
<b>Figura 15.</b> Densidade de estados total (TDOS) do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ .....	67
<b>Figura 16.</b> Densidade de estados total (TDOS) do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ .....	68
<b>Figura 17.</b> Decomposição <i>lm</i> da densidade de estados ( <i>lm</i> -DoS) sobre cada elemento do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ .....	69
<b>Figura 18.</b> Vizinhanças dos átomos constituintes do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ .....	69
<b>Figura 19.</b> Comparação entre a densidade de estados total (TDOS) calculada neste trabalho para $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ (em vermelho) e a reportada por Li (2016) (em roxo), no intervalo de -4 a 4 eV.....	70
<b>Figura 20.</b> Densidade de estados total (TDOS) do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ .....	71
<b>Figura 21.</b> Decomposição <i>lm</i> da densidade de estados ( <i>lm</i> -DoS) sobre cada elemento do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ .....	72
<b>Figura 22.</b> Visão, ao longo do vetor de rede <i>a</i> , do MXene $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ . Destacam-se a diferença estrutural da primeira camada de oxigênio (com os átomos em laranja) e a segunda (com os átomos em vermelho) em relação aos átomos de molibdênio.....	73
<b>Figura 23.</b> Estrutura de bandas do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ .....	74
<b>Figura 24.</b> Estrutura de bandas do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ obtido com funcional PBE.....	75
<b>Figura 25.</b> Projeção <i>lm</i> dos orbitais 4d do molibdênio sobre a estrutura de bandas do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ .....	75
<b>Figura 26.</b> Projeção <i>lm</i> dos orbitais 3d do titânio sobre a estrutura de bandas do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ .....	76
<b>Figura 27.</b> Estrutura de bandas do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ .....	77
<b>Figura 28.</b> Projeção <i>lm</i> dos orbitais 4d do molibdênio sobre a estrutura de bandas do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ .....	78
<b>Figura 29.</b> Projeção <i>lm</i> dos orbitais 3d do titânio sobre a estrutura de bandas do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ .....	79

<b>Figura 30.</b> Estrutura de bandas ampliada nas vizinhanças do ponto $\Gamma$ , na faixa de -0,1 e 0,1 eV em torno do nível de Fermi (cuja posição relativa é indicada pela reta azul), para os MXenes (a) $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ , (b) $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ e (c) $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ .....	80
<b>Figura 31.</b> Modo vibracional mais intenso do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ .....	82
<b>Figura 32.</b> Modos vibracionais mais intensos do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ .....	82
<b>Figura 33.</b> Espectros de infravermelho simulados do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ , $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ e $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ por DFPT.....	83
<b>Figura 34.</b> Densidade de estados de fônons total dos MXenes.....	83
<b>Figura 35.</b> Projeção da densidade de estados de fônons (PDOS) do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ sobre os átomos de titânio, molibdênio, carbono e oxigênio.....	84
<b>Figura 36.</b> Comparação da densidade de estados total (TDOS) dos fônons calculada com a reportada por Li (2016).....	85
<b>Figura 37.</b> Gráfico de dispersão de fônons do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ , ao longo do caminho $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ .....	87
<b>Figura 38.</b> Gráfico de dispersão de fônons do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ , ao longo do caminho $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ .....	88
<b>Figura 39.</b> Gráfico de dispersão de fônons do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ , ao longo do caminho $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ .....	89
<b>Figura 40.</b> Mapa da função de localização eletrônica do MXene, obtida por visualização do arquivo de saída ELFCAR no programa VESTA.....	90

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Alguns dos reagentes esfoliantes já descritos na literatura para remoção seletiva do elemento A da fase MAX.....	21
<b>Tabela 2.</b> Valores de distância de ligação entre os átomos na célula unitária, medidas com auxílio do <i>software</i> VESTA.....	48
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros de rede da célula unitária fornecidos no trabalho de Kahzaei e colaboradores e que foram usados para construir o arquivo POSCAR inicial.....	49
<b>Tabela 4.</b> Coordenadas no espaço recíproco para os pontos M, K e $\Gamma$ , usados na construção do caminho M-K- $\Gamma$ -M.....	53
<b>Tabela 5.</b> Valores de energia de corte usados para cálculos de otimização de geometria do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ em diferentes trabalhos.....	58
<b>Tabela 6.</b> Método de ocupação parcial das bandas e largura de <i>smearing</i> para $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ em diferentes trabalhos.....	62
<b>Tabela 7.</b> Valores usados de camada de vácuo do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ em trabalhos já publicados com cálculos em nível em DFT para este sistema.....	64
<b>Tabela 8.</b> Energia de <i>bandgap</i> calculadas para $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ e $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ , em diferentes condições de cálculo.....	80
<b>Tabela 9.</b> Comparação do número de onda dos modos fonônicos do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ no ponto $\Gamma$ .....	87
<b>Tabela 10.</b> Energia calculada para a formação do MXene $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ com uma vacância de oxigênio (MXene- $\text{O}_v$ ) e com uma segunda vacância de oxigênio, adjacente a outra vacância pré-existente (MXene- $2\text{O}_v$ ).....	91
<b>Tabela 11.</b> Energia de adsorção do $\text{CO}_2$ calculada na superfície perfeita do MXene $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ .....	91

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- AFM** – *antiferromagnetic configuration* (configuração antiferromagnética)
- CPC** – Condições periódicas de contorno
- DFPT** – *Density Functional Perturbation Theory* (Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade)
- DFT** – *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade)
- DMSO** – Dimetilsulfóxido
- DTM MXene** – *Double Transition Metal MXene*
- ELF** – *Electron Localization Function* (Função de Localização Eletrônica)
- FBC** – Fundo da banda de condução
- KS** – Kohn-Sham
- PDOS** – *Projected Density of States* (Densidade de Estados Projetada)
- SOC** – *spin-orbit coupling* (acoplamento spin-órbita)
- TBV** – topo da banda de valência
- TDOS** – *Total Density of States* (Densidade de Estados Total)

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 MXenes.....	19
2.1.1 Métodos de síntese e caracterização.....	19
2.1.2 MXenes com dois de metais de transição ( <i>Double Transition Metal MXenes</i> , DTM MXenes).....	22
2.1.3 Mo <sub>2</sub> TiC <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	23
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
3.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	25
3.2 Teorema de Bloch e ondas planas.....	28
3.3 Método L(S)DA+U e correção de Hubbard.....	30
3.4 Função de localização eletrônica ( <i>Electron localization function</i> , ELF).....	31
3.5 Ocupação das bandas e <i>smearing</i> .....	35
3.6 Amostragem da malha de pontos k.....	38
3.7 Pseudopotenciais.....	39
3.8 Projetor de Onda Aumentada (PAW).....	41
3.9 Fônons.....	43
4. OBJETIVOS.....	47
5. PROCEDIMENTOS.....	47
5.1 Criação da célula primitiva.....	48
5.2 Otimização da energia de corte.....	49
5.3 Otimização da malha de pontos k.....	49
5.4 Otimização da constante de rede.....	50
5.5 Otimização do <i>smearing</i> na ocupação fracionária das bandas.....	50
5.6 Otimização da camada de vácuo.....	50
5.7 Otimização da geometria.....	50
5.8 Cálculo <i>single point</i> (SCF).....	51

5.9 Densidade de estados (DOS).....	51
5.10 Estrutura de bandas.....	53
5.11 Cálculo dos modos vibracionais e simulação do espectro de infravermelho.....	54
5.12 Dispersão de fônons.....	54
5.13 Função de localização eletrônica do MXene com defeito de oxigênio ( $O_v$ ).....	55
5.14 Energia de formação dos defeitos de oxigênio.....	56
5.15 Cálculo da energia de adsorção do $CO_2$ em $Mo_2TiC_2O_2$ .....	57
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
6.1 Energia de corte otimizada.....	58
6.2 Malha de pontos k otimizada.....	59
6.3 <i>Smearing</i> otimizado para a ocupação fracionária das bandas.....	60
6.4 Constante de rede otimizada.....	63
6.5 Camada de vácuo otimizada.....	64
6.6 Comparação do custo computacional entre os métodos de ocupação parcial das bandas.....	65
6.7 Densidade de estados (DOS) do $Mo_2TiC_2$ .....	67
6.7 Densidade de estados (DOS) do $Mo_2TiC_2O_2$ .....	67
6.8 Densidade de estados (DOS) do $Mo_2TiC_2O_4$ .....	70
6.9 Estrutura de bandas do $Mo_2TiC_2$ .....	73
6.10 Estrutura de bandas do $Mo_2TiC_2O_2$ .....	74
6.11 Estrutura de bandas do $Mo_2TiC_2O_4$ .....	77
6.12 Simulação dos espectros de infravermelho do $Mo_2TiC_2$ , $Mo_2TiC_2O_2$ e $Mo_2TiC_2O_4$ .....	81
6.13 Densidade de estados de fônons.....	83
6.14 Estrutura de bandas dos fônons.....	85
6.15 Função de localização eletrônica do $Mo_2TiC_2O_2$ com defeito de oxigênio.....	89
6.16 Energia de formação de defeitos no MXene.....	90
6.17 Energia de adsorção do $CO_2$ .....	91

6. CONCLUSÃO.....	92
7. PERSPECTIVAS.....	93
8. REFERÊNCIAS.....	94
APÊNDICE A1 - VASP® (Viena Ab Initio Simulation Package).....	100
APÊNDICE A2 - PARÂMETROS ESCOLHIDOS PARA O ARQUIVO DE ENTRADA INCAR.....	103
APÊNDICE A3 - ARQUIVOS DE ENTRADA.....	106



## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento da atividade industrial e da demanda energética global ao longo das últimas décadas, ainda fortemente dependente da queima de combustíveis fósseis não renováveis, tem aumentado grandemente as emissões antropogênicas de dióxido de carbono na atmosfera. Em fevereiro deste ano, de acordo com a Agência Espacial Norte-Americana (NASA), a concentração média global de CO<sub>2</sub> atmosférico no planeta foi de 416 ppm, o que representa, ao longo de 171 anos, um aumento de 48% em relação aos níveis encontrados no período pré-industrial de 1850 (NASA, 2021). Já o Serviço Nacional de Meteorologia do Reino Unido previu que, em 2021, a concentração média anual obtida no Observatório de Mauna Loa, no Havaí, seria  $2,29 \pm 0,55$  ppm maior em relação a 2020, excedendo 417 ppm por várias semanas de Abril a Junho (MET OFFICE, 2021).

Assim, além dos estímulos legislativos e governamentais à redução da emissão de CO<sub>2</sub>, têm-se buscado diversas soluções tecnológicas para reduzir a quantidade deste componente do ar atmosférico. Dentre as técnicas já empregadas, as de captura e conversão de CO<sub>2</sub> até de sua utilização e transformação, através de reações de redução termoquímica, biológica, fotoeletrocatalítica, eletrocatalítica e fotocatalíticas (SHEN *et al.*, 2019) têm apresentado grande potencial para serem aplicadas em atividades industriais.

A redução de dióxido de carbono por processos catalíticos heterogêneos é preferida e amplamente usada na indústria, devido à alta robustez e atividade dos catalisadores industriais, facilidade de recuperação e regeneração do catalisador, bem como a capacidade de propiciar etapas de purificação e separação do produto mais simples; estas características são economicamente atrativas para a redução de CO<sub>2</sub> em escala industrial (PODROJKOVÁ *et al.*, 2019).

Neste cenário, também é corrente a busca por alcançar estes objetivos atendendo, ao mesmo tempo, aos princípios da Química Verde, definida como “o *design* de produtos químicos e processos que reduzem ou eliminam a geração de substâncias perigosas” (EPA, 2021). Dentre seus 12 princípios, introduzidos por Anastas e Warner em 1998, encontra-se o uso de catalisadores, o que evita o uso de quantidades estequiométricas de reagentes e aumenta a seletividade para o

produto desejado (ANASTAS e EGHBALI, 2009), com grande ênfase na catálise heterogênea.

Dentre as diferentes estratégias para se atender a estes princípios, a Química Computacional Quântica pode contribuir evitando a realização de inúmeros experimentos, consumo de solventes/reagentes tóxicos e geração de resíduos a partir da modelagem das propriedades dos materiais e de catalisadores mais eficientes e sustentáveis, sendo comum nos últimos anos a combinação de estudos teóricos e experimentais no desenvolvimento de catalisadores e na compreensão da catálise a nível molecular (QUESNE *et al.*, 2019).

Neste cenário, os cálculos em nível DFT de sólidos com condições periódicas de contorno (CPC), como o estudo de adsorção do CO<sub>2</sub> em carbetos de metais de transição como catalisadores da sua hidrogenação (QUESNE *et al.*, 2019), emergem como uma ferramenta valiosa, permitindo ao experimentalista prever a estabilidade de um determinado material de interesse e, por vezes, as condições ótimas de reação para a aplicação desejada.

Este trabalho envolve o estudo teórico, em nível DFT, dos MXenes Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sendo este último um composto hipotético obtido por oxidação do Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Após a otimização dos parâmetros necessários aos cálculos (energia de corte, malha de pontos k, camada de vácuo e método de *smearing*), estudaram-se sua estabilidade dinâmica, propriedades estruturais e propriedades eletrônicas (Densidade de Estados (DOS), estrutura de bandas e energia de *bandgap*), o que permite avaliar as possíveis aplicações destes materiais. Para o MXene Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, obteve-se a energia de adsorção da molécula de CO<sub>2</sub> em sua superfície sem defeitos, a fim de verificar seu potencial na captura de dióxido de carbono. Também se estimou a energia de formação de vacâncias de oxigênio em sua superfície e seu efeito na densidade eletrônica do material, o que oferece perspectivas sobre a adsorção de CO<sub>2</sub> neste MXene com defeitos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A breve revisão bibliográfica apresentada a seguir traz informações sobre a descoberta dos MXenes bidimensionais e alguns dos seus principais métodos de síntese e caracterização, culminando na discussão dos MXenes duplos de metais de

transição (DTM MXenes) e no oxicarbeto duplo de molibdênio e titânio ( $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ ), principal MXene objeto de estudo neste trabalho, em conjunto com seus derivados  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$  e  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ .

## 2.1 MXenes

MXenes são materiais bidimensionais com fórmula química geral  $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_z$ , em que M é um metal ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Sc}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{W}, \text{Y}, \text{etc}$ ), X é um átomo de carbono ou nitrogênio e T é um grupo funcional terminal ( $\text{T} = \text{OH}, \text{F}$  ou  $\text{O}$ ) (NGUYEN *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2021). A espessura de uma monocamada de MXene situa-se em torno de 1 nm e varia em função do valor de índice  $n$  presente na fórmula acima e da natureza dos grupos funcionais (CHAMPAGNER; CHARLIER, 2020).

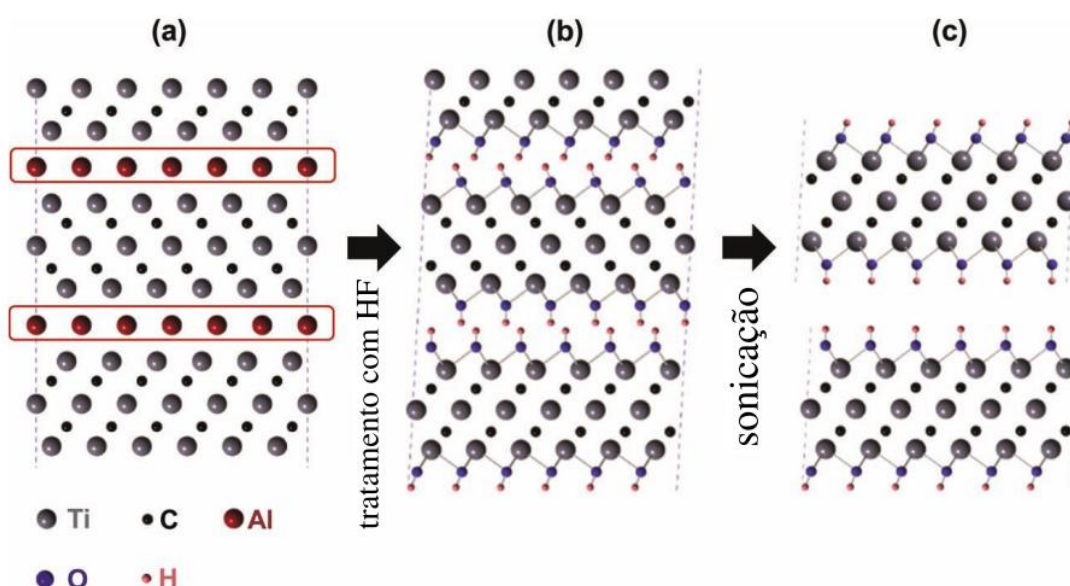
Eles têm atraído grande atenção na última década por suas propriedades incomuns, como elevada condutividade elétrica, hidrofiliabilidade e eletronegatividade (NGUYEN *et al.*, 2020), alta estabilidade mecânica e química, capacidade de intercalação de íons e *bandgap modulável* (MORALES-GARCÍA; CALLE-VALLEJO; ILLAS, 2020), o que os tornam promissores para várias aplicações, como células a combustível, reação de evolução de hidrogênio (AHMED; GHAZALY; ROSEN, 2020), adsorção e degradação fotocatalítica de poluentes, purificação da água, redução de  $\text{CO}_2$  (MALLAKPOUR; BEHRANVAND; HUSSAIN, 2021), desenvolvimento de dispositivos termoelétricos, blindagem de interferência eletromagnética (EMI), desenvolvimento de eletrodos transparentes e flexíveis, biosensores eletroquímicos, supercapacitores, sensores de gases (SHAHZAD *et al.*, 2020), entre outras.

A seguir, serão discutidos alguns dos principais métodos de preparação dos MXenes, os desafios experimentais envolvidos em sua síntese e alguns resultados oriundos da caracterização destes materiais.

### 2.1.1 Métodos de síntese e caracterização

Os MXenes foram descobertos por Naguib e colaboradores em 2011, quando realizaram esfoliação do material cerâmico  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  (denominado de fase MAX, em que A é um elemento químico do grupo 13 ou 14 da Tabela Periódica, neste caso o alumínio) com uma solução 50% de ácido fluorídrico, resultando no carbeto de titânio ( $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ) bidimensional, o primeiro a ser sintetizado desta família de materiais,

além de seus produtos funcionalizados  $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$  e  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$  (NAGUIB *et al.*, 2011), conforme mostra a figura 1.



**Figura 1.** Representação esquemática do processo de esfoliação usado por Naguib e colaboradores para a síntese do MXene 2D  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  e derivados funcionalizados. (a) Estrutura da fase precursora MAX 3D deste MXene ( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ). (b) Após o uso de HF, ocorre a remoção do Al e funcionalização com grupos OH. Os autores também identificaram produtos de funcionalização mista e o MXene  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$  (c) A sonicação em metanol provoca o enfraquecimento das ligações de hidrogênio entre as nanofolhas e sua consequente separação (Adaptado de NAGUIB *et al.*, 2011).

Como já eram conhecidos mais de 60 tipos distintos destes materiais ternários MAX (carbeto, nitreto e carboniteto) à época, tal descoberta oportunizou a síntese de variados MXenes 2D ao longo dos últimos anos. Atualmente, são conhecidas mais de 155 fases MAX; cerca de 30 MXenes de estrutura e propriedades bem definidas já foram sintetizados, além de muitos outros serem previstos teoricamente (ZHANG *et al.*, 2020).

Normalmente os MXenes são obtidos por algum método de esfoliação seletiva da intercamada A de uma fase cerâmica precursora MAX (XU *et al.*, 2021). Inicialmente, o único agente esfoliante usado era o ácido fluorídrico; contudo, mesmo sendo ainda bastante empregado na síntese de MXenes, por ser um reagente perigoso e pouco amigável ao meio ambiente, vem sendo progressivamente substituído por outros reagentes, como sais de fluoreto, ácido clorídrico, entre outros, conforme mostra a tabela 1.

**Tabela 1.** Alguns dos reagentes esfoliantes já descritos na literatura para remoção seletiva do elemento A da fase MAX. Legenda: tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazônio (EMIMBF<sub>4</sub>) e hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazônio (BMIMPF<sub>6</sub>).

Reagente esfoliante	Temperatura (°C)	Trabalhos publicados
HCl/LiF	35-55	HOU e YU, 2020; Li <i>et al.</i> , 2020
KF/HCl, NaF/HCl, NH <sub>4</sub> F/HCl	30-60	LIU <i>et al.</i> , 2017
HCl/HF	35	HUANG e WU, 2020
ânions orgânicos (EMIMBF <sub>4</sub> , BMIMPF <sub>6</sub> ) ou inorgânicos (BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ou PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )	80	HUSMANN <i>et al.</i> , 2020
NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	temperatura ambiente	KARLSSON <i>et al.</i> , 2015

Além da esfoliação com reagentes contendo átomos de flúor e/ou cloro, também foram desenvolvidos outros métodos de remoção da intercarnada A, como a síntese eletrotérmica, com ácidos de Lewis, com sais fundidos (XU *et al.*, 2021). Mais recentemente, muitos MXenes têm sido sintetizados com métodos *bottom up*, como síntese hidrotérmica e deposição de vapor químico (DVQ), entre outros (XU *et al.*, 2021).

Visto que a maior parte dos reagentes esfoliantes possui átomos de flúor ou de outro halogênio (X = F, Cl, Br), os MXenes sintetizados acabam adquirindo uma superfície polifuncionalizada, verificando-se comumente uma mistura dos grupos funcionais X, OH e O. Estudos experimentais com Espectroscopia de Raios-X de energia dispersiva (EDS), Espectroscopia de Fotoelétrons por raios-X (XPS), Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS), Espalhamento de nêutrons e Espectroscopia de RMN mostraram a presença em grande proporção das

unidades O, OH e F distribuídas randomicamente pela superfície, e, em menor proporção, de moléculas de água intercaladas entre as camadas do MXene, além do próprio Al residual presente no material de partida MAX (YORULMAZ *et al.*, 2020; HARRIS *et al.*, 2015). A análise do MXene  $V_2CT_x$  por  $^1H$  RMN revelou um sinal bastante intenso em 6,5 ppm, sendo este deslocamento químico característico de água em materiais porosos (HARRIS *et al.*, 2015). Assim, a presença e proporção variável de água e dos grupos funcionais citados pode influenciar nas propriedades mecânicas, elétricas e óticas do MXene, o que cria uma ampla gama de aplicações para estes materiais e, ao mesmo tempo, desafios para sua modelagem computacional por DFT.

Outra aplicação bastante buscada está no uso de MXenes como anodos de bateria de íon lítio, já que a elevada condutividade elétrica e amplos canais 2D nestes materiais permite uma rápida difusão de elétrons e íons  $Li^+$  pela bateria, facilitando a intercalação dos íons lítio e reduzindo o tempo de carregamento da bateria, especialmente dos MXenes pristino, isto é, carbeto sem terminação com grupos funcionais (YORULMAZ *et al.*, 2020).

Muitos MXenes têm apresentado grande atividade catalítica para a reação de evolução de hidrogênio (REH) e reação de redução de  $CO_2$  (RRCO<sub>2</sub>), de modo que são candidatos promissores para substituir os catalisadores baseados em metais nobres para estas aplicações industriais (NGUYEN, 2020), sobretudo pelo menor custo e maior estabilidade.

### **2.1.2 MXenes com dois de metais de transição (*Double Transition Metal MXenes*, DTM MXenes)**

Os MXenes com dois metais de transição (*Double Transition Metal MXenes*) possuem fórmula geral  $M'_2M''C_2$  e/ou  $M'_2M''_2C_3$ , em que  $M'$  representa a camada metálica externa e  $M''$ , a camada metálica interna. Em todos os casos, os átomos de carbono ocupam sítios octaédricos entre as camadas de átomos metálicos  $M'$  e  $M''$  (ANASORI, 2015).

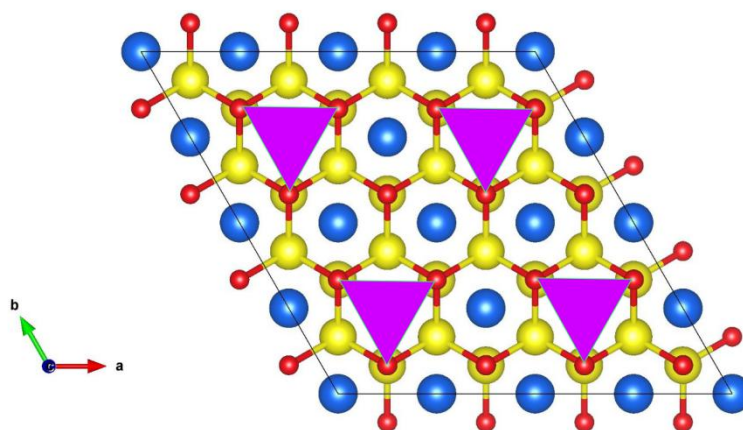
Dentre as técnicas já reportadas para a síntese de MXenes duplos, está o método de empilhamento com sílica assistido por amina (*amine-assisted silica pillaring method*). Por exemplo, no caso do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ , pode-se adicionar a este MXene esfoliado a partir da fase precursora  $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$ , por métodos convencionais, uma mistura de dodecilamina (DDA) e tetraetilortossilicato (TEOS) para formar o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{-Si}$ , seguido de etapas de hidrólise e calcinação a 400 °C (que converte estes reagentes intercalantes em moléculas voláteis, como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$ ) para gerar o material empilhado (MAUGHAN, 2021).

Os MXenes com dois metais de transição diferentes têm atraído grande atenção pela possibilidade de efeito sinérgico entre os dois metais (SYAMSAI *et al.*, 2021), podendo ser usados para aplicações em spintrônica (LI, 2019) e como anodo para bateria de íon lítio (SYMSAI *et al.*, 2021). Além disso, os MXene bimetálicos possuem potencial para serem catalisadores bifuncionais, em que a formação de defeitos é capaz de expor átomos metálicos com papéis distintos na reação catalítica.

### 2.1.3 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$

Este oxicarbeto duplo de molibdênio e titânio é considerado, com base em experimentos de Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura de Alta Resolução (HR STEM), um *Double Ordered* MXene (ANASORI *et al.*, 2015; KAZHAEI *et al.*, 2016). Ele já foi sintetizado a partir da fase MAX 3D precursora  $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$ , adicionando-se solução aquosa de HF 48-51% e mantendo-o à temperatura ambiente; depois de centrifugado e filtrado, suas nanofolhas foram obtidas por delaminação, através de sonicação com DMSO (ANASORI *et al.*, 2015).

Trabalhos anteriores apontam que o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  possui uma estrutura hexagonal, com grupo espacial nº 164 P-3m1 (KAZHAEI *et al.*, 2016); em cada camada atômica, os átomos estão arranajados em uma sub-rede triangular (SI *et al.*, 2016), como mostra a figura 2.



**Figura 2.** Visão, ao longo do vetor de rede  $c$ , de uma supercélula  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ , com os átomos de molibdênio (amarelo), titânio (azul) e oxigênio (vermelho) visíveis, estando estes últimos acima dos átomos de carbono, que não podem ser vistos. O triângulo rosa revela a sub-rede triangular do MXene no plano atômico dos átomos de oxigênio.

Além disso, ele é reportado na literatura como um isolante topológico 2D, isto é, apresenta um *gap* de energia com valor típico de materiais isolantes no seio do sólido, porém estados sem *gap* nas bordas (CHAMPAGNER; CHARLIER, 2020), permitindo que se verifique nele o Efeito Hall Quântico de Spin (SI *et al.*, 2016). Devido à presença de metais de transição em sua composição, suas propriedades eletrônicas sofrem influência significativa do acoplamento spin-órbita (SOC), o qual desloca a degenerescência das bandas no nível de Fermi e é capaz de aumentar a energia de *bandgap*, sendo importante considerá-lo em cálculos a nível DFT, de acordo com trabalhos anteriores (CHAMPAGNER; CHARLIER, 2020).

Dentre os possíveis MXenes funcionalizados de fórmula geral  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ , o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  exibe a estrutura mais estável, com ligações M-T mais fortes que aquelas com grupos -OH ou -F. Assim, seu estudo assume grande relevância pelo fato de que muitos MXenes  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ , como o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2(\text{OH})_2$  ao sofrer desidratação por secagem, podem se converter no oxicarbeto  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  (NAGUIB, 2014). Além disso, pela presença das camadas de oxigênio no topo da sua estrutura, o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  se mostra resistente à oxidação e degradação de sua superfície, além de ser estável quando exposto ao ar (SI *et al.*, 2016), o que o torna promissor para uma série de aplicações, por exemplo atuar como material sensor de pressão em nanoescala (AKKUŞ *et al.*, 2020).



Pensando na adsorção de moléculas em sua superfície, uma estratégia sintética já empregada para gerar defeitos na estrutura de oxicarbeto duplo de MXenes consiste em tratar as superfícies oxidadas com algum agente redutor, como  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{LiAlH}_4$  (QIAN *et al.*, 2021), o que pode eventualmente gerar duas ou mais vacâncias adjacentes de átomos de oxigênio na superfície. Outra alternativa bem-sucedida reportada na literatura consiste em aquecer o MXene com um fluxo paralelo de  $\text{H}_2$  a  $700^\circ\text{C}$ , levando à remoção da camada de oxigênio e consequente produção de  $\text{H}_2\text{O}$  (PERSSON, 2018).

Experimentalmente, vários MXenes podem apresentar defeitos em sua superfície pela exposição prolongada ao agente esfoliante (NAGUIB *et al.*, 2014), além de ser possível gerar, em  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ , vacâncias de Mo por esfoliação eletroquímica, permitindo a imobilização de outro átomo de interesse, para obter, por exemplo, catalisadores do tipo *single atom* (ZHANG, 2018).

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade é um método de Mecânica Quântica baseado na densidade eletrônica. Inspirada no modelo de Thomas-Fermi-Dirac, sua fundamentação teórica se estabeleceu em 1964, a partir de dois teoremas, provados por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964):

1. O potencial externo ( $V_{\text{ext}}$ ) é um funcional único da densidade eletrônica ( $\rho$ ). Uma vez que este potencial define o hamiltoniano do sistema, o funcional completo do estado fundamental depende apenas da densidade real do sistema.
2. O funcional que fornece a energia do estado fundamental apenas assume o valor mínimo se a densidade eletrônica é igual à densidade eletrônica real do estado fundamental.

Deste segundo teorema, tira-se a importante conclusão de que a energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica que pode ser minimizada variacionalmente. Particularmente, ela pode ser escrita da seguinte forma (equação 1):

$$E_0[\rho] = K[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{ne}[\rho] \quad (1)$$

Em que  $K[\rho]$  é o termo de energia cinética,  $E_{ee}[\rho]$  é o termo de energia potencial relativa à repulsão elétron-elétron e  $E_{ne}[\rho]$  é um termo que contabiliza a energia potencial atrativa elétron-núcleo e também interações externas com campo eletromagnético, dada pela expressão (2).

$$E_{ne} = \int \rho(\vec{r}) V_{ne} d\vec{r} \quad (2)$$

O termo de energia potencial repulsiva  $E_{ee}[\rho]$  ainda pode ser decomposto em uma contribuição da repulsão coulombiana  $J[\rho]$ , com analogia clássica, e em outra contribuição, sem análogo clássico,  $E_{nc}[\rho]$  (equação 3).

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{nc}[\rho] \quad (3)$$

Apesar da importante contribuição para a fundamentação teórica da DFT, Hohenberg e Kohn inicialmente não propuseram uma forma de descrever o termo não clássico de interação elétron-elétron. Assim, uma forma prática de contabilizar a energia cinética dos elétrons e a contribuição não clássica da interação eletrônica surgiu no modelo de Kohn e Sham.

Neste modelo, a energia cinética do sistema real é decomposta em um termo de energia cinética de um sistema equivalente de elétrons não interagentes com a mesma densidade eletrônica do sistema interagente ( $T_S[\rho]$ ), e outro termo que considera a interação existente entre todas as partículas do sistema, isto é, o efeito de correlação eletrônica ( $T_C[\rho]$ ), dado pela equação 4.

$$T[\rho] = T_S[\rho] + T_C[\rho] = \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + T_C[\rho] \quad (4)$$

Com  $\phi_i$  representando os orbitais (funções de onda de um elétron) de Kohn-Sham, que atuam como funções auxiliares cujos autovalores não possuem significado físico. Já o termo de interação elétron-elétron é subdividido em três: o potencial de Hartree ( $E_H[\rho]$ ), o potencial de troca ( $E_T[\rho]$ ) e o potencia de correlação ( $E_C[\rho]$ ), com expressão dada pela equação 5.

$$E_{ee}[\rho] = E_H[\rho] + E_C[\rho] + E_T[\rho] \quad (5)$$

A energia total pode então ser reescrita em termos da energia cinética do sistema não interagente, do potencial de Hartree, do potencial de atração elétron-núcleo e de um termo que reúne as contribuições não clássicas da energia cinética e energia potencial (equação 6), de expressão analítica desconhecida, denominado funcional de correlação e troca,  $E_{CT}[\rho]$  (equação 7).

$$E_0[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{CT}[\rho] \quad (6)$$

$$E_{CT}[\rho] = T_C[\rho] + E_T[\rho] + E_C[\rho] \quad (7)$$

As equações de Kohn-Sham podem ser resolvidas via ciclo autoconsistente similar ao empregado no método Hartree-Fock, e possuem a seguinte expressão geral (equação 8).

$$\left( \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 + E_H[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{CT}[\rho] \right) \phi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n \phi_n(\vec{r}) \quad (8)$$

Em que  $\varepsilon_n$  representa a energia da banda com índice  $n$ .

Uma dos grandes desafios deste método em DFT consiste em encontrar o funcional de correlação e troca mais adequado para o problema estudado. Dentre as abordagens mais comumente empregadas, estão a aproximação de densidade local (LDA) e do gradiente da densidade generalizado (GGA).

Em uma formulação independente do tempo, a densidade eletrônica de um sistema com  $N$  elétrons corresponde a uma função de apenas 3 variáveis, ao passo que a função de onda associada a este sistema deve conter  $4N$  variáveis (três coordenadas espaciais e uma coordenada de spin). Desta forma, enquanto a complexidade da função de onda aumenta com o tamanho do sistema e número de elétrons, a densidade eletrônica permanece com o mesmo número de variáveis.

Esta característica seria uma vantagem da DFT frente aos métodos baseados na função de onda, como o método Hartree-Fock. Porém, na prática, a formulação

de Kohn-Sham (KS) é amplamente empregada, o que leva a uma abordagem dependente da construção de orbitais KS.

### 3.2 Teorema de Bloch e ondas planas

O teorema de Bloch possui grande relevância para o estudo da Matéria Condensada, visto que permite conhecer as soluções da equação de Schrödinger para um sistema com potencial periódico (como em um sólido cristalino, no qual há simetria translacional). De acordo com este teorema, as funções de onda de um elétron podem ser expressas pelo produto de uma onda plana com uma função que carrega a mesma periodicidade da rede de Bravais do cristal ( $u_n$ ), dada pela equação 9.

$$\Psi_n(\vec{r}) = u_n(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (9)$$

Com  $\mathbf{k}$  representando um vetor de onda e  $n$  o índice da banda associada ao elétron. De modo que a função  $u_n$  satisfaz à condição de contorno (equação 10).

$$u_n(\vec{r}) = u_n(\vec{r} + \vec{R}) \quad (10)$$

Em que o vetor  $\mathbf{R}$  representa o vetor geral de translação da rede de Bravais, que pode ser expresso por uma combinação linear dos vetores da célula primitiva unitária (equação 11).

$$\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (11)$$

Em que  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são números inteiros. A função  $u_n$  também pode ser expandida em uma base discreta de ondas planas, como mostra a equação 12.

$$u_n(\vec{r}) = \sum_{G=1}^{\infty} c_{n,G} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (12)$$

Em que o vetor  $\mathbf{G}$  é definido como o vetor de rede recíproca. A relação entre as redes recíproca  $G$  e direta  $R$ , além da definição dos vetores de rede recíproca ( $\mathbf{g}_1$ ,  $\mathbf{g}_2$ ,  $\mathbf{g}_3$ ) com respeito aos vetores da rede direta ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$ ), são indicados na equação 13.

$$\begin{aligned}
\vec{R} \cdot \vec{G} &= 2\pi \\
\vec{g}_1 &= \frac{2\pi}{V} \vec{b} \times \vec{c} \\
\vec{g}_2 &= \frac{2\pi}{V} \vec{c} \times \vec{a} \\
\vec{g}_3 &= \frac{2\pi}{V} \vec{a} \times \vec{b}
\end{aligned} \tag{13}$$

Combinando as equações 11 e 12, tem-se que a função de onda de um elétron pode ser escrita em sua totalidade como uma combinação linear de um número infinito de ondas planas (equação 14).

$$\Psi_n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}=1}^{\infty} c_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i\vec{k}+\vec{G}\vec{r}} \tag{14}$$

Visto que o potencial do sistema também possui mesma periodicidade da rede cristalina, as equações de Kohn-Sham em sistemas periódicos são avaliadas no espaço dos momentos (o espaço recíproco) e podem ser escritas como na equação 15.

$$\sum_{\vec{G}'} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V^{KS}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{n,\vec{k}+\vec{G}} = \epsilon_{n,\vec{k}+\vec{G}} \tag{15}$$

Em que  $V^{KS}$  é o potencial de Kohn-Sham. Porém, já que a série com um número infinito de termos da equação não pode ser usada diretamente na solução numérica das equações de Kohn-Sham, o termo da equação 16, denominado energia cinética de corte, é usado como critério para truncar a série de Fourier em que pode ser expandida a função de onda.

$$E_{corte} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \tag{16}$$

Tal abordagem é justificada pelo fato de que as ondas planas de menor energia contribuem mais para a descrição do sistema; além disso, seria necessário dispor de um número muito grande de ondas planas para descrever os elétrons de

caroço. Assim, nesta abordagem nenhuma onda plana tem energia superior à energia de corte estabelecida para o sistema.

Em comparação às funções de base localizadas, como as funções gaussianas e funções de Slater, as ondas planas, além de configurarem como a base mais adequada à simetria de sólidos cristalinos, apresentam como vantagens terem integrais de mais fácil resolução e a ausência de forças de Pulay mesmo com a base incompleta.

### 3.3 Método L(S)DA+U e correção de Hubbard

As aproximações usadas para os funcionais de correlação e troca tornam os resultados dos cálculos DFT limitados para sistemas que apresentam elétrons fortemente localizados, como ocorre em alguns óxidos de metais de transição, nos quais se preveem incorretamente estados metálicos pelo método DFT-LSDA (DUDAREV, 1998). Em sistemas metálicos com elétrons d e/ou f, os estados eletrônicos podem estar suficientemente próximos, de modo que a repulsão entre os elétrons em um sistema de camada aberta é intensa e diferirá significativamente da prevista pela abordagem LSDA ou GGA, que se baseiam no modelo de gás de elétrons homogêneo (SINGH, 1994).

Em alguns sistemas, a intensidade da repulsão coulombiana entre elétrons d é comparável com a largura da banda de valência nestes materiais, de modo que a transferência de elétrons entre os íons, ou a adição e/ou remoção de íons da estrutura gera grandes oscilações na energia total do sistema, podendo levar à formação de *bandgap* (DUDAREV, 1998).

Neste caso, pode-se empregar a correção de Hubbard. Este método teve uso pioneiro na descrição do estado eletrônico de isolantes de Mott, para os quais os métodos LDA e GGA predizem incorretamente um estado metálico (SINGH, 1994), como no caso do NiO. A maioria dos métodos L(S)DA+U partem de uma varredura de parâmetros Hartree-Fock. Esses parâmetros, por exemplo U e J (em geral, são  $l + 1$  parâmetros independentes para uma camada de momento angular  $l$ ), podem ser estimados por cálculos DFT restritos, mas muitas vezes são usados como parâmetros livres (SINGH, 1994).

Os parâmetros  $U$  e  $J$  descrevem, tanto na aproximação de Liechtenstein e colaboradores como na de Dudarev e colaboradores, o termo de interação coulombiana local entre os elétrons e o termo de interação de troca local, respectivamente (LIECHTENSTEIN, 1995). Esta aproximação deriva do formalismo de Hartree-Fock não restrito (*Unrestricted Hartree Fock*, UHF), e assume a seguinte forma para o hamiltoniano (equação 17).

$$\hat{H} = \frac{\bar{U}}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{\bar{U} - \bar{J}}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (17)$$

Em que  $\hat{n}$  é um operador que contabiliza o número de elétrons ocupando um estado relevante com momento angular  $L$  e spin  $\sigma$  (chamada matriz de ocupação local); os somatórios são realizados em todas as projeções do momento angular orbital (iguais a  $2l + 1$ , para um momento angular orbital  $l$ ) e projeções de spin  $\sigma$ . Como as matrizes construídas devem ser diagonais em relação à representação dos harmônicos esféricos, a energia total obtida pelo método GGA+U é (equação 18)

$$E^{GGA+U} = E^{GGA} + \frac{(U-J)}{2} [(\sum_j \rho_{jj}^\sigma) - (\sum_{j,l} \rho_{jl}^\sigma \rho_{lj}^\sigma)] \quad (18)$$

Em que  $\rho_{j,l}$  representam as matrizes de densidade de elétrons ocupando um estado localizado  $d$  ou  $f$ , por exemplo. Observe que o termo devido à correção de Hubbard é multiplicado por  $\frac{1}{2}$  para compensar a contagem dupla de elétrons, procedimento análogo ao usado no método Hartree-Fock.

### 3.4 Função de localização eletrônica (*Electron localization function*, ELF)

A função de localização eletrônica foi primeiramente proposta por Becke e Edgecombe e se baseia na matriz densidade de Hartree-Fock, a qual é completamente invariante às transformações unitárias dos orbitais (BECKE e EDGECOMBE, 1990).

A matriz densidade é assim nomeada porque a densidade eletrônica Hartree-Fock pode ser expressa com auxílio desta matriz. Ela contém as funções de base ( $\varphi$ ) usadas na expansão da função de onda do sistema. Na formulação Hartree-Fock, considerando um sistema de camada fechada e no qual os orbitais assumem dupla ocupação, por exemplo, esta matriz é dada pela expressão 19.

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_k \phi_{k\mu}^*(\vec{r}) \phi_{kv}(\vec{r}) \quad (19)$$

Em que o somatório em  $k$  indica a varredura em todos os orbitais ocupados do sistema, e as letras  $v$  e  $\mu$  ressaltam os índices das funções usadas na expansão da função de onda (notação de Pople).

Mais especificamente, esta função ELF é construída a partir da densidade de par eletrônico ( $P_2^{\sigma\sigma}$ ), que contabiliza a probabilidade de que haja duas partículas com mesmo spin  $\sigma$  ocupando duas posições distintas (1) e (2) em um sistema multieletrônico, dada pela expressão 20:

$$P_2^{\sigma\sigma} = \rho_\sigma(1)\rho_\sigma(2) - |\rho_1^\sigma(1,2)|^2 \quad (20)$$

Em que  $P_2^{\sigma\sigma}$  é a probabilidade do par eletrônico (por isso o subscrito 2) com mesmo spin. Já  $\rho_1^\sigma(1,2)$  é a matriz densidade de um elétron com spin  $\sigma$  do determinante Hartree-Fock, com soma restrita a todos os orbitais com spin  $\sigma$ , expressa pela equação 21.

$$\rho_1^\sigma(1,2) = \sum \Psi_1'(1)\Psi_1(2) \quad (21)$$

Assumindo que um elétron com spin  $\sigma$  está localizado com certeza na posição de referência (1), então a probabilidade de encontrar outro elétron de mesmo spin na posição (2) é dada pela probabilidade condicional do par eletrônico (equação 22).

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(1,2) = \frac{P_2^{\sigma\sigma}(1,2)}{\rho_\sigma(1)} = \rho_\sigma(2) - \frac{|\rho_1^\sigma(1,2)|^2}{\rho_\sigma(1)} \quad (22)$$

Que leva em consideração a probabilidade do par eletrônico definida na equação 20. Quando a matriz de densidade definida na equação 21 possui o mesmo valor nas coordenadas (2) e (1), então esta se anula neste caso, o que a faz estar de acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli (equação 23).

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(1,1) = 0, \rho_1^\sigma(1,1) = \rho_\sigma(1), \rho_\sigma(1) = \rho_\sigma(2) \quad (23)$$

Também se pode calcular a probabilidade condicional total pela integral da equação (24).



$$\int P_{cond}^{\sigma\sigma}(1,2)d2 = N_{\sigma} - 1 \quad (24)$$

Sendo  $N_{\sigma}$  é o número de elétrons do sistema com mesmo spin  $\sigma$ .

A probabilidade condicional do par eletrônico é uma função com 6 dimensões (BECKE e EDGECOMBE, 1990); assim, pode-se adotar a estratégia de obter seu comportamento local em uma média esférica por expansão em série. É possível mostrar que esta probabilidade condicional pode ser expandida em uma série de Taylor, com uma média esférica em uma camada de raio  $s$ , em torno de uma posição de referência  $r$ , dada pela equação 25.

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(r,s) = \frac{1}{3} \left[ \tau_{\sigma} - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_{\sigma})^2}{\rho_{\sigma}} \right] s^2 + \dots$$

$$\tau_{\sigma} = \sum_i^{\sigma} |\nabla \psi_i|^2 \quad (25)$$

Na qual  $\tau_{\sigma}$  é a densidade de energia cinética, definida em relação aos orbitais de Kohn-Sham, de modo que a somatória é avaliada na posição do elétron de referência. Quanto menor for a probabilidade de encontrar um segundo elétron com mesmo spin  $\sigma$  próximo ao ponto de referência  $r$ , mais localizado é o elétron de referência, e consequentemente menor é a energia cinética extra gerada pela repulsão entre eles, isto é, menor é valor da expressão 26.

$$D_{\sigma} = \tau_{\sigma} - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_{\sigma})^2}{\rho_{\sigma}} \quad (26)$$

A partir destes parâmetros e de  $D_{\sigma}$ , Becke e Edgecombe definem a função adimensional ELF (*electron localization function*), expressa pela equação 27.

$$ELF = \frac{1}{1 + \left( \frac{D_{\sigma}}{D_{\sigma}^0} \right)^2} \quad (27)$$

em que  $D_{\sigma}^0$  é a densidade de energia cinética para o modelo de Thomas-Fermi do gás uniforme de elétrons, definida pela equação 28.

$$D_{\sigma}^0 = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{\left(\frac{2}{3}\right)} \rho_{\sigma}^{\left(\frac{5}{3}\right)} \quad (28)$$

Essencialmente, é válida a expressão:  $0 \leq \text{ELF} \leq 1$ . O limite inferior da desigualdade ( $\text{ELF} = 0$ ) representa a completa deslocalização eletrônica, enquanto o limite superior ( $\text{ELF} = 1$ ) retrata a localização eletrônica total (BECKE e EDGECOMBE, 1990). No caso de  $\text{ELF} = 0,5$ , tem-se que  $D_{\sigma} = D_{\sigma}^0$ , e o sistema corresponde ao modelo do gás de elétrons uniforme. Assim, a função ELF usa como parâmetro de referência a densidade de energia cinética do gás de elétrons uniforme, a fim de evitar a inconveniência de avaliar o valor absoluto  $D_{\sigma}$ , já que seu valor muito pequeno pode trazer dificuldades na interpretação do quão localizados os elétrons são no sistema.

Em 1994, Silvi e Savin forneceram outra interpretação da função ELF, baseada na análise topológica diferencial de funções escalares locais (SILVI e SAVIN, 1994), lançando mão de ferramentas desta área da Matemática, como atratores, que são superfícies rodeadas de dois mínimos, e “bacias” com todos os pontos contidos no volume por linhas gradientes que terminam no atrator (FUENTEALBA *et al.*, 2007).

Essencialmente, em seu modelo, a função de localização eletrônica é descrita como a energia cinética em excesso de um sistema fermiônico devido ao Princípio da Antissimetria. No caso de pares eletrônicos localizados com spins opostos, este princípio é relaxado de modo que estes pares se comportam de forma similar a bósons. Assim, as funções de localização eletrônica assumem valores máximos em regiões de “regime bosônico”, com elevada localização eletrônica (SILVI e SAVIN, 1994).

No modelo de Silvi e Savin, a matriz densidade do par eletrônico possui uma expressão ligeiramente diferente do modelo anterior, com definição dada por (29).

$$D = \frac{1}{2} \sum_i (\nabla \phi_i)^2 - \frac{1}{8} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} \quad (29)$$

Em que o segundo termo do lado direito da equação é a densidade de energia cinética de von Weizsacker, que é exata para um sistema bosônico (FUENTEALBA *et al.*, 2007). De modo geral, uma região com ELF entre 0-0,5 possui

ligação com caráter metálico; entre 0,5-0,88 (a isosuperfície do LiF calculada por Silvi e Savin (SILVI e SAVIN, 1994) possuía ELF = 0,84) caráter iônico de ligação e entre 0,85-1 caráter predominantemente covalente (LI *et al.*, 2021).

Uma das grandes utilidades na Química do ELF está na capacidade de identificar qualitativamente regiões de caroço eletrônico, regiões com elétrons ligantes e com elétrons não ligantes, tanto para sistemas atômicos como moleculares (BECKE e EDGEcombe, 1990), além de auxiliar na inferência da multiplicidade da ligação e na estimativa de seu caráter iônico e/ou covalente (SILVI e SAVIN, 1994), bem como em estipular regiões em que ocorre acúmulo e depleção de densidade eletrônica em uma reação. Outra vantagem da abordagem ELF em relação a outras análises populacionais está na sua independência quanto ao tipo de base usada no cálculo (FUENTEALBA *et al.*, 2007). Sua análise quantitativa é, porém, limitada, uma vez que depende da obtenção da densidade de energia cinética exata em cada região estudada.

### 3.5 Ocupação das bandas e *smearing*

Sistemas metálicos tendem a apresentar bandas parcialmente preenchidas, de modo que sua distribuição eletrônica pode ser modelada pela distribuição estatística de Fermi-Dirac, de acordo com a equação 30.

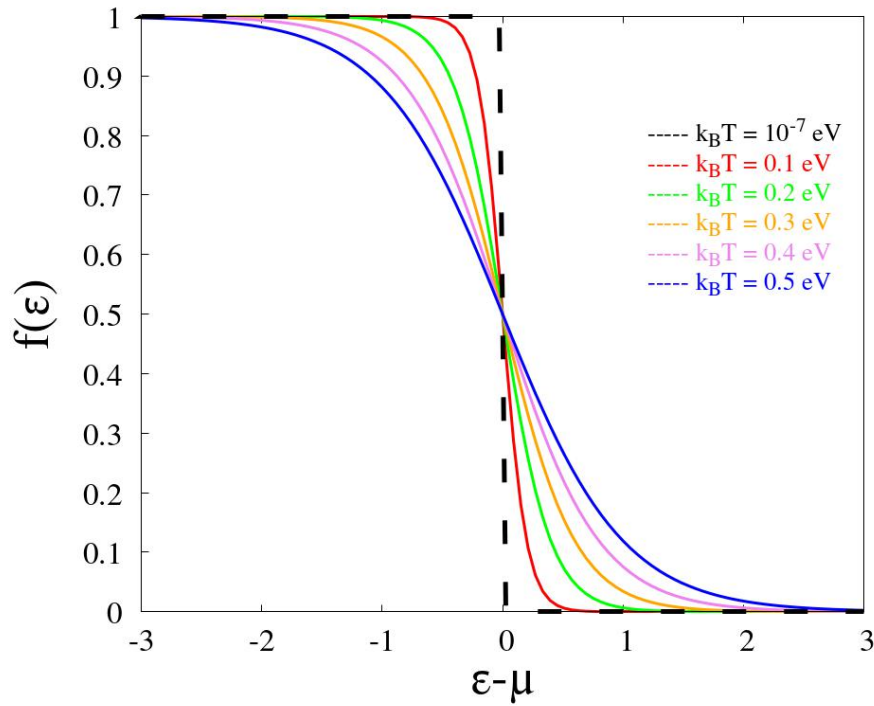
$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (30)$$

Em que  $f(\varepsilon)$  corresponde à fração ou probabilidade de ocupação de uma banda com energia  $\varepsilon$ ,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura termodinâmica, em kelvin, e  $\mu$  é o potencial químico.

Esta distribuição é descontínua acima do potencial químico quando se estuda o sistema em 0 K, mas exibe comportamento mais suave para maiores temperaturas, conforme mostra a figura 3. Esta peculiaridade da distribuição de Fermi-Dirac faz com que a resolução das equações de Kohn-Sham nas proximidades do nível de Fermi para cálculos realizados no zero absoluto tenham dificuldade para convergir.

Uma alternativa frequentemente empregada consiste em introduzir uma “temperatura artificial” na distribuição eletrônica, de modo a suavizar a função de

ocupação das bandas e acelerar a convergência, denominada *smearing* ou *cold smearing* (OLIVEIRA, 2017). Nesta técnica, isto é feito através do parâmetro  $\sigma = k_B T$  (cujo valor no *software* VASP é controlado pela *tag* SIGMA). Por exemplo, para  $\sigma = 0,03$  eV, a temperatura eletrônica “artificial” associada é de, aproximadamente, 348 K. O valor de  $\sigma$  a ser escolhido depende principalmente do grau de acurácia que se deseja para a propriedade calculada.



**Figura 3.** Comportamento da distribuição de Fermi-Dirac em diferentes temperaturas. A linha tracejada preta representa de forma aproximada a condição de 0K. Neste esboço, assume-se que o potencial químico não varie significativamente com a temperatura.

Para sistemas metálicos, é comum empregar o método de Methfessel e Paxton, em que a distribuição de Fermi-Dirac é substituída por uma combinação linear de funções de Hermite, como mostra a equação 31.

$$f(x) = f^0(x) + \sum_{n=1}^N A_n H_{2n-1}(x) e^{-x^2} \quad (31)$$

Em que o termo  $f^0(x)$  resgata a distribuição de Fermi-Dirac e pode ser expresso como uma função erro (equação 32).

$$f^0(x) = \frac{1}{2} [1 - \operatorname{erf}(x)] \quad (32)$$

E a variável  $x$  faz o papel do expoente na função exponencial presente no denominador da distribuição de Fermi-Dirac, sendo definida pela equação 33.

$$x = \frac{\varepsilon - \mu}{\sigma} \quad (33)$$

Para sistemas semicondutores e/ou isolantes, por outro lado, é mais comum usar o método gaussiano de ocupação das bandas. Nele, a energia de cada estado calculado é estendida por uma função gaussiana cuja “largura” é definida pelo valor de  $\sigma$ . Este fator de alargamento é escolhido de modo a ser aproximadamente igual à dispersão da energia de bandas de pontos da malha  $k$  próximo à superfície de Fermi (FU; HO, 1983). Normalmente, são usados valores bem pequenos de  $\sigma$ , a fim de que a contribuição da entropia eletrônica para a energia total seja pequena.

Outra técnica de *smearing* empregada de forma recorrente é o método tetraédrico com correções de Blöchl. No método original sem a correção, a parte irreduzível da zona de Brillouin é determinada e dividida em tetraedros, para se fazer a integração analítica em cada tetraedro, após a interpolação linear dos autovalores e elementos de matriz nos vértices do tetraedro. Porém, o procedimento para a subdivisão em tetraedros é complexo e suscetível a erros; além disso, a interpolação linear tende a gerar erros de integração que superestimam o valor esperado dos operadores em curvaturas positivas e subestimam em curvaturas negativas (BLÖCHL; JEPSEN, ANDERSEN, 1994).

Para contornar estes problemas, o método corrigido emprega a função de correção da equação 34.

$$\delta \langle X \rangle = \sum_T \frac{D_T(\varepsilon_F)}{40} \sum_{ij} (\varepsilon_i \chi_i - \delta_{ij} \sum_m \varepsilon_m \chi_m) \quad (34)$$

Em que  $\langle X \rangle$  é o valor esperado de um operador  $X$ ,  $D_T(\varepsilon_F)$  é a contribuição de um tetraedro para a densidade de energia no nível de Fermi,  $\varepsilon_i$  é a energia de um elétron na banda e  $\chi_i$  são os elementos de matriz para cada um dos quatro vértices

do tetraedro. Para isolantes e/ou semicondutores, esta correção se anula, dado não haver ocupação fracionária de bandas.

No programa VASP, esta aproximação é recomendada para obter valores mais acurados de energia total e de densidade de estados. Porém, não se mostra apropriada para outros cálculos, como de estrutura de bandas e cálculo SCF, por não ser variacional em relação às ocupações parciais (VASP, 2021).

### 3.6 Amostragem da malha de pontos k

O cálculo de muitas propriedades dos materiais, como energia de *bandgap* e densidade de estados (DOS), depende da integração de uma ou mais funções periódicas de um vetor de onda de Bloch na primeira zona de Brillouin, que consiste na célula de Wigner-Seitz da rede recíproca. A primeira zona de Brillouin também pode ser pensada como um conjunto dos pontos mais próximos à origem do que qualquer ponto da rede recíproca, sem que estes cruzem os planos de Bragg (exceto aqueles que se localizam em algum plano de Bragg).

Dentre os métodos de geração automática de pontos k, encontra-se o esquema de Monkhorst-Pack original e da malha centrada no ponto  $\Gamma$ , que é ponto central da zona de Brillouin. Este esquema usa um número inteiro  $q$  presente na série numérica da equação 35.

$$u_r = \frac{(2r - q - 1)}{2q}, r = 1, 2, 3, \dots, q \quad (35)$$

Com um vetor de rede dado pela equação 36.

$$\vec{K}_{prs} = u_p \vec{b}_1 + u_r \vec{b}_2 + u_s \vec{b}_3 \quad (36)$$

Para gerar um conjunto de  $q^3$  pontos, em menor quantidade e conhecidos como pontos especiais da malha k, distintos entre si e uniformemente espaçados na zona de Brillouin (MONKHORST & PACK, 1976), emprega-se o seguinte procedimento (SINGH, 1994):

1. Gera-se uma rede de pontos igualmente espaçados, indicando-se o número de subdivisões nas direções dos vetores recíprocos. Por exemplo, uma malha de 5 x 5 x 5 pontos igualmente espaçados totalizaria, no máximo, 125 pontos.

2. Reconhecendo o grupo espacial do cristal (e consequentemente sua simetria), aplicam-se as operações de simetria do grupo à malha para encontrar um conjunto de pontos equivalentes na zona de Brillouin.
3. Em seguida, selecionam-se os pontos não equivalentes da malha (equivalente a escolher um ponto de cada conjunto de pontos equivalentes) e lhes são atribuídos pesos.
4. Estes pesos são calculados pela razão entre o número de pontos equivalentes e o número total de pontos da malha.

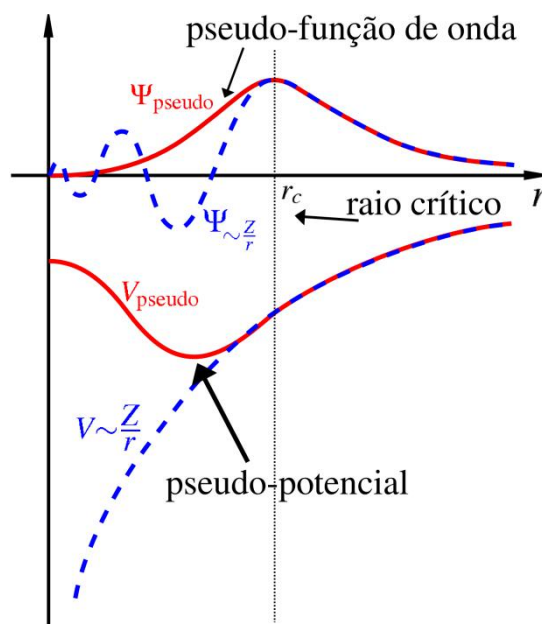
Estes dois tipos de esquema Monkhorst-Pack (o original e centrado em  $\Gamma$ ) são equivalentes para um número ímpar de pontos. Para um número par de subdivisões no esquema original, os pontos  $k$  são deslocados em  $\frac{1}{2}$  da origem (VASP, 2021). Ainda é possível realizar um deslocamento adicional aos pontos  $k$ , dado em coordenadas recíprocas.

A malha de pontos  $k$  gerada pelos vetores  $\mathbf{g}_1$ ,  $\mathbf{g}_2$  e  $\mathbf{g}_3$  e a rede recíproca devem ser proporcionais. Isso significa que deve ser possível expressar os vetores de rede recíprocos como somas de múltiplos inteiros dos vetores primitivos da malha de pontos  $k$ . Se este não for o caso, o código é encerrado com erro (VASP, 2021). O software VASP recomenda que para redes cristalinas cúbicas de face centrada, hexagonais e fcc/ortorrômbicas, seja aplicado o esquema de Monkhorst-Pack centrado em  $\Gamma$ .

### 3.7 Pseudopotenciais

Na abordagem DFT com pseudopotenciais, apenas os estados de valência são considerados explicitamente no cálculo, enquanto os estados do caroço eletrônico são aproximados através de uma pseudo-função de onda apropriada. Dentre as motivações para esta aproximação, estão a redução do custo computacional durante o cálculo, pois requer menor número de ondas planas na expansão da função de onda, e o fato de que a maioria das propriedades físicas e químicas nos materiais dependem mais fortemente dos elétrons de valência.

A pseudo-função de onda construída não possui nós na região do caroço e deve se aproximar satisfatoriamente da função de onda atômica, tornando-se equivalente a ela a partir de um certo raio de corte, conforme mostra a figura 4.



**Figura 4.** A pseudo-função de onda e pseudo-potencial (curvas em vermelho) devem ser equivalentes à função de onda e potencial atômico (curvas em azul) acima do raio de corte. (Adaptado da Wikipédia).

Um dos primeiros métodos usados para gerar pseudopotenciais, proposto por Phillips e Kleinman, foi o de ondas planas ortogonalizadas (*Orthogonalized Plane Waves*, OPW), no qual a função de onda é construída de modo a ser ortogonal às funções de caroço. Porém, esta abordagem é limitada pelo fato de que a pseudo-função de onda não é normalizada e a integral de normalização depende da escolha dos estados de caroço (OLIVEIRA, 2017).

Neste contexto se inserem os pseudopotenciais conservados pela norma, em que a parametrização da função de onda radial gera uma pseudo-função de onda radial com propriedades desejáveis, como equivalência entre autovalores atômicos e pseudo-autovalores para uma dada configuração eletrônica, equivalência do potencial atômico e função de onda atômica com pseudo-potencial e pseudo-função de onda acima do raio crítico e conservação de carga em uma esfera de raio igual ao raio crítico (OLIVEIRA, 2017). Apesar da melhoria proposta, este esquema de pseudopotencial pode empregar pseudo-funções de onda com máximo bastante abrupto em sistemas metálicos com elétrons  $d$  localizados, requerendo valores muito elevados de energia de corte (SOUZA, 2014).



No sentido de superar as limitações dos modelos anteriores, surgiram outros métodos de geração de pseudopotenciais, como o *ultra-soft* de Vanderbilt (VANDERBILT, 1990), o de Troullier e Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991), o Projetor de Onda Aumentada (BLÖCHL, 1994), entre outros.

De modo geral, a escolha do pseudopotencial mais apropriado vai depender de diversas características inerentes ao sistema em estudo, como a presença ou não de metais de transição e forte correlação eletrônica, bem como das especificidades computacionais do cálculo, como o *software* a ser usado e o nível de precisão desejado. O programa VASP, por exemplo, baseia-se tradicionalmente nos pseudopotenciais PAW, que serão discutidos a seguir.

### 3.8 Projetor de Onda Aumentada (PAW)

No método PAW, a função de onda é dividida em duas partes: uma expansão com ondas parciais no interior de uma esfera centrada no átomo, e um envelope de funções externas a essas esferas, sendo estas últimas funções expandidas normalmente em uma base de ondas planas. Este envelope de funções e a expansão em ondas parciais devem assumir valor e derivada coincidentes no raio da esfera (BLÖCHL, 1994), a fim de garantir a continuidade da pseudo-função de onda no denominado raio de corte.

A proposta desta divisão baseia-se no fato de que a função de onda varia bruscamente em regiões próximas aos núcleos atômicos, uma vez que os elétrons mais internos experimentam um potencial atrativo maior do núcleo atômico (BLÖCHL, 1994), porém sofrem oscilação mais suave nas regiões interatômicas.

Sua estratégia consiste em encontrar uma transformação linear que converta as funções de onda de monoeletrônicas de Kohn-Sham de todos os elétrons, que são ortogonais aos estados de caroço no espaço de Hilbert (BLÖCHL, 1994), em pseudo-funções de onda, computacionalmente convenientes, em um pseudo-espaço de Hilbert. Porém, deve haver uma transformação que recupere as funções de onda de todos os elétrons a partir das pseudo-funções de onda (equação 37).

$$\mathcal{T}\tilde{\Psi} = \Psi \quad (37)$$

Neste caso, o valor esperado de um observável quanto-mecânico é dado pela equação 38, de modo que a relação do operador  $A$  com pseudo-operador  $\tilde{A}$  envolve a referida transformação linear pela equação 39.

$$\langle A \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \tilde{A} | \tilde{\Psi} \rangle \quad (38)$$

$$\tilde{A} = \mathcal{T}^* A \mathcal{T} \quad (39)$$

Assim, a pseudo-função de onda pode ser encontrada resolvendo-se a equação de pseudo-autovalor (equação 40).

$$\mathcal{T}^* \mathcal{H} \mathcal{T} \tilde{\Psi} = \varepsilon \mathcal{T}^* \mathcal{T} \tilde{\Psi} \quad (40)$$

Esta transformação linear particular, presente na equação 39, deve incluir todas as transformações que diferem da unidade, além de um termo de atuação local centrado no núcleo  $R$  de cada átomo (equação 41).

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_N \hat{\mathcal{T}}_N \quad (41)$$

Considerando que a pseudo-função de onda pode ser obtida por transformação linear das funções de onda do caroço ( $\phi_i$ ) e expressa como uma combinação linear de pseudo-funções de onda parciais a partir da equação 42

$$\tilde{\Psi} = \sum_i c_i \tilde{\phi}_i \quad (42)$$

E que deve ser equivalente à função de onda de todos os elétrons fora da região de aumento, a função de onda de todos os elétrons é dada pela equação 43.

$$\Psi = \mathcal{T} \tilde{\Psi} = \sum_i c_i \phi_i = \tilde{\Psi} - \sum_i c_i \tilde{\phi}_i + \sum_i c_i \phi_i \quad (43)$$

Em que os coeficientes  $c_i$  das combinações lineares são obtidos por relações que envolvem projetores, que devem ser completos e ortogonais às pseudo-funções de onda radiais na região de aumento.

Os parâmetros determinantes para a construção da transformação linear são (OLIVEIRA, 2017):

- i. A função  $\varphi_i$  obtida por integração radial da equação de Schrödinger para um conjunto de energias atômicas  $\varepsilon_i$  e ortogonais aos estados de caroço
- ii. as pseudo-funções de onda parciais, que devem ser equivalentes às funções  $\varphi_i$  fora da região de aumento
- iii. os projetores para cada pseudo-função de onda parcial.

### 3.9 Fônons

O modelo de rede estática, segundo o qual os átomos em um sólido ocupariam posições fixas em um arranjo periódico, não é válido na Teoria Quântica, mesmo na temperatura de 0 K, visto que está em desacordo com o Princípio da Incerteza de Heisenberg; pois, se este princípio fosse aplicado ao referido modelo, os íons localizados na rede teriam momento quadrático médio infinito (BRÜESCH, 1982).

Além disso, várias propriedades de sólidos cristalinos não podem ser adequadamente explicadas pelo modelo de rede estática, como condutividade térmica, piezoeletricidade e algumas propriedades óticas e dielétricas, sendo para isso necessário considerar a dinâmica de rede dos cristais (BRÜESCH, 1982).

No modelo proposto por Born e Von Karman, em 1912, em que são usadas condições periódicas de contorno, o movimento no sistema não é mais tratado em termos das vibrações individuais dos átomos em torno de suas respectivas posições de equilíbrio, mas por seu movimento coletivo, resultando na formação de várias ondas mecânicas, dotadas de vetor de onda ( $\mathbf{q}$ ), polarização e frequência ( $\omega$ ), que se superpõem (BRÜESCH, 1982). Esta superposição de ondas pode ser decomposta em modos normais, que são vibrações quantizadas na rede associadas aos fônons, quasi-partículas resultantes da quantização da dinâmica de rede.

Consideremos inicialmente uma rede unidimensional monoatômica. Ao assumir que a amplitude destas oscilações em torno das posições de equilíbrio dos átomos é relativamente pequena, a energia potencial pode ser expandida na série de Taylor da equação 44.

$$U(r) = U(r_0) + \left( \frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} (x-x_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=r_0} (x-x_0)^2 + \frac{1}{6} \left( \frac{d^3U}{dr^3} \right)_{r=r_0} (x-x_0)^3 + \dots \quad (44)$$

Na qual o termo contendo a derivada primeira da energia potencial em relação à posição atômica se anula, uma vez que na posição de equilíbrio, a energia potencial deve ser mínima. Assim, se o 4º termo contendo uma derivada de 3ª ordem e os termos de ordem superior forem desprezados, a energia potencial será harmônica e pode ser escrita como na equação 45.

$$U(r) = \frac{1}{2} \left( \frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=r_0} (x-x_0)^2 = \frac{1}{2} k(x-x_0)^2 \quad (45)$$

Neste caso, a força será conservativa e dada pela lei de Hooke, que é uma aproximação válida quando se considera que o deslocamento de cada átomo é muito menor que o parâmetro de rede. Aplicando a 2ª Lei de Newton a este caso, obtém-se a equação 46.

$$M \frac{d^2 x_n}{dt^2} = F_n = -C(2x_n - x_{n+1} - x_{n-1}) \quad (46)$$

Em que M é a massa do átomo, C é a constante de força e os índices  $n+1$  e  $n-1$  se referem às posições de equilíbrio dos átomos vizinhos ao átomo de índice n. A equação geral 46 acaba dando origem a um conjunto de N equações diferenciais acopladas, que devem ser resolvidas simultaneamente. A solução para este sistema tem a forma de uma onda que se propaga ao longo da rede (equação 47).

$$x_n = x_0 e^{(\omega t - k n a)} \quad (47)$$

Em que o termo  $a$  é o deslocamento da posição de equilíbrio dos átomos vizinhos, k é a constante de força e  $\omega$  é a frequência de oscilação. Desta solução geral, surge a relação de dispersão, que é uma relação entre a frequência de oscilação e o vetor de onda (equação 48).

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \left( \frac{q a}{2} \right) \right| \quad (48)$$

Neste caso, a frequência só assume valores positivos. No limite de comprimentos de onda muito grandes ( $\lambda \gg a$ ), surge uma relação diretamente proporcional entre frequência e vetor de onda, que é consistente com a visão de uma onda elástica (como uma onda sonora) propagando-se em uma direção (equação 49).

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left( \frac{qa}{2} \right) = \sqrt{\frac{C}{M}} qa \quad (49)$$

Neste ponto, é importante definir uma variável adequada para o estudo de dinâmica de rede, chamada de velocidade de grupo. Diferentemente da velocidade de uma única onda se propagando, a velocidade de grupo está associada à vibração de um pacote de ondas, e pode ser definida pela equação 50.

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial q} = \nabla_q \omega(\vec{q}) \quad (50)$$

Sua interpretação física está associada à velocidade de propagação da energia através do meio (KITTLE, 2005). Para o caso discutido acima, usando a relação de dispersão da equação 48, a velocidade de grupo é expressa pela equação 51.

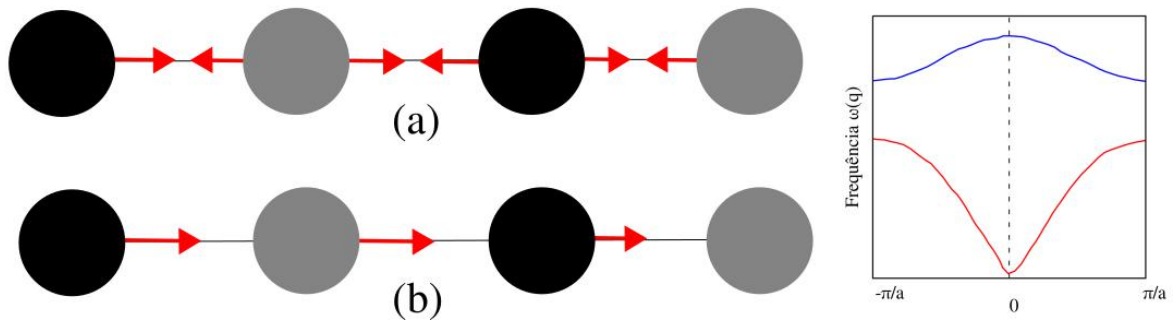
$$v_g = \sqrt{\frac{Ca^2}{M}} \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \quad (51)$$

Assim, a velocidade de grupo se anula nos casos de  $q = \pi/a$  e  $q = -\pi/a$ , que correspondem ao limite da primeira Zona de Brillouin. Nestes limites, as ondas não se comportam como ondas propagantes, mas como ondas estacionárias (KITTLE, 2005).

Por outro lado, quando se avalia uma rede unidimensional com dois átomos distintos, obtém-se uma interessante relação de dispersão com duas raízes (equação 52).

$$\omega^2 = \eta \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \eta \sqrt{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4\sin^2(qa)}{M_1 M_2}} \quad (52)$$

Em que  $M_1$  é a massa do átomo 1,  $M_2$  é a massa do átomo 2, e  $\eta$  denota a constante de força entre dois átomos distintos consecutivos. A solução contendo apenas termos positivos é denominado ramo ótico, que possui a interpretação física de dois tipos de átomos vibrando em direções opostas, enquanto a outra solução dá origem ao ramo acústico, que representa a situação de dois átomos vibrando na mesma direção, como mostra o esquema da figura 5.



**Figura 5.** Esquema ilustrativo do sentido de propagação em uma rede unidimensional diatômica no caso de (a) vibrações do ramo ótico; (b) vibrações do ramo acústico. O gráfico à direita ilustra qualitativamente o ramo acústico (em vermelho) e ótico (em azul) na dispersão de fônons considerando a primeira Zona de Brillouin. Entre estes ramos, surge um *gap* de energia, de modo que não deve haver vibrações na rede com energia dentro deste intervalo.

No caso de uma rede de Bravais tridimensional, haverá propagação de vibrações associadas a fônons óticos e acústicos com modos longitudinais (direção de vibração é a mesma de propagação da onda) e transversais (direção de vibração perpendicular à de propagação).

Para um sistema contendo  $N$  átomos, observam-se  $3N$  modos de fônons, dois quais há dois tipos de modo transversal e um tipo de modo longitudinal (KITTLE, 2005). Dentre estes  $3N$  modos fonônicos, 3 são modos acústicos, e  $3N - 3$  são modos ópticos (CHAMPAGNER; CHARLIER, 2020). Experimentalmente, o espectro de fônons completo pode ser obtido por medidas de espalhamento inelástico de nêutrons e espalhamento inelástico de raios-X (CHAMPAGNER; CHARLIER, 2020; ZHANG *et al.*, 2016). Já a relação de dispersão parcial de fônons com modos para os quais  $q = 0$  pode ser adquirida com espalhamento Raman (ZHANG, 2012).

Na abordagem quanto-mecânica, os fônons possuem energia quantizada, dada pela equação 53.

$$\varepsilon = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (53)$$

Em que  $n$  é o número quântico vibracional. Sabendo que, em um cristal de volume  $V$ , a integral de volume da energia cinética depende da amplitude da onda e corresponde à equação 54

$$K = \frac{1}{4} \rho V \omega^2 x_0^2 \sin^2(\omega t) \quad (54)$$

A média da energia cinética sobre o tempo conecta a equação 53 à equação 54 através da relação presente na equação 55.

$$\frac{1}{8} \rho V \omega^2 x_0^2 = \frac{1}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (55)$$

No caso em que  $\omega^2 < 0$ , a frequência do modo vibracional é imaginária, indicando que a estrutura cristalina apresenta instabilidade dinâmica (KITTLE, 2005).

#### 4. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consiste em determinar, por cálculo *ab initio* baseado em DFT, a contribuição dos átomos constituintes destes MXenes para sua estrutura eletrônica e como a incorporação de camadas de oxigênio ao carbeto duplo (na forma de  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  e  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ ) influencia no valor de energia de *bandgap*. Além disso, avaliar se a adsorção de  $\text{CO}_2$  na superfície perfeita deste MXene é favorecida termodinamicamente e como os defeitos de oxigênio são capazes de melhorar esta adsorção.

#### 5. PROCEDIMENTOS

Neste trabalho, todos os cálculos foram realizados no *software* VASP, empregando-se o funcional de correlação e troca com Aproximação do Gradiente Generalizada (*Generalized Gradient Approximation* - GGA) criado por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) e pseudopotencial de projetor de onda aumentada (PAW) com 12

( $4p^6 4p^5 5s^1$ ), 10 ( $3p^6 3d^3 4s^1$ ), 4 ( $2s^2 2p^2$ ) e 6 ( $2s^2 2p^4$ ) elétrons de valência explícitos para os átomos de molibdênio, titânio, carbono e oxigênio, respectivamente. Maiores detalhes sobre o programa, como os arquivos de entrada e principais parâmetros de cálculo, podem ser encontrados no apêndice A1 e A2, respectivamente.

### 5.1 Criação da célula primitiva

A partir do arquivo contendo a informação cristalográfica (*Crystallographic Information File*, extensão “.cif”), fornecido no trabalho de Kazhaei e colaboradores (KAZHAEI, 2016) para a estrutura mais estável do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  determinada por cálculo DFT, obtiveram-se as coordenadas atômicas de molibdênio, titânio, carbono e oxigênio e parâmetros de rede da célula unitária. O arquivo pode ser visualizado no programa de visualização tridimensional de estruturas cristalinas VESTA (MOMMA e IZUMI, 2011), permitindo a criação do arquivo de entrada contendo a informação estrutural (vide POSCAR no apêndice A3).

Trata-se de uma célula hexagonal com grupo espacial P-3m1 e grupo de ponto  $D_{3d}$  (LI, 2016), em notação de Schoenflies, dotada de uma camada de vácuo de 50 Å a fim de evitar a interação entre a superfície e sua imagem periódica. As distâncias de ligação e demais parâmetros geométricos da célula unitária resultantes são mostrados nas tabelas 2 e 3, respectivamente.

**Tabela 2.** Valores de distância de ligação entre os átomos na célula unitária, medidas com auxílio do *software* VESTA.

Tipo de ligação	Distância de ligação (Å)
Mo-O	2,085
Ti-C	2,142
Ti-O	4,168
Mo-C	2,142



**Tabela 3.** Parâmetros de rede da célula unitária fornecidos no trabalho de Kahzaei e colaboradores e que foram usados para construir o arquivo POSCAR inicial.

Vetor de rede	Comprimento (Å)	Ângulo	Valor do ângulo
a	2,94810	$\alpha$	90°
b	2,94810	$\beta$	90°
c	50	$\gamma$	120°

## 5.2 Otimização da energia de corte

A fim de encontrar a energia de corte ótima para as funções de ondas planas neste oxicarbeto duplo, foi realizado um cálculo em que se variava o valor da energia cinética de corte (do parâmetro ENCUT) no arquivo de entrada principal (INCAR), de 400 a 900 eV. Para este cálculo preliminar, escolheu-se uma malha de pontos k (11x11x1) gerada pelo método de Monkhorst-Pack (KAZHAEI et al., 2016; LI et al., 2016) (via arquivo de entrada KPOINTS) e método de ocupação fracionária das bandas de Methfessel-Paxton de 1ª ordem.

O valor de 520 eV foi usado para cálculos que buscavam reproduzir resultados da literatura e validar a metodologia empregada, enquanto a energia de corte na qual o critério de convergência foi satisfeito com o menor custo computacional foi usada no cálculo de estrutura de bandas.

## 5.3 Otimização da malha de pontos k

De maneira análoga à energia de corte, procurou-se determinar a malha de pontos k ótima para o cálculo posterior de otimização de geometria. A convergência da energia total com relação à malha foi analisada usando dois tipos de geração automática disponíveis no VASP: o método original de Monkhorst-Pack e o de Monkhorst-Pack centrado no ponto  $\Gamma$ .

Em um primeiro momento, optou-se por calcular propriedades do seio do material (*bulk*) e da superfície com energia de corte de 520 eV, com o objetivo de

reproduzir os resultados já publicados para este sistema. Posteriormente, os cálculos de propriedades eletrônicas foram efetuados com o valor otimizado de energia de corte.

#### 5.4 Otimização da constante de rede

A constante de rede, capaz de redimensionar as coordenadas atômicas e vetores de rede no arquivo POSCAR também foi otimizada empregando-se os valores ótimos de energia de corte de 520 eV e malha de pontos k centrada em  $\Gamma$  (11x11x1) para o MXene. O valor apropriado deste parâmetro, correspondendo ao mínimo de energia total da célula nestas condições, foi mantido em todos os cálculos subsequentes.

#### 5.5 Otimização do *smearing* na ocupação fracionária das bandas

Verificou-se a convergência da energia total em relação à variação do *smearing* no método de Methfessel-Paxton de 1ª ordem através de um cálculo SCF, no qual se usou uma malha de pontos k (11x11x1) centrada em  $\Gamma$  e energia de corte de 520 eV. A otimização eletrônica foi conduzida com, no mínimo, quatro e, no máximo, 200 etapas eletrônicas, de maneira que a diferença de energia total entre duas iterações consecutivas se tornasse menor que  $1 \times 10^{-6}$  eV. O maior valor de *smearing* para o qual a energia ainda era convergente foi usado nos cálculos de otimização estrutural e de adsorção do CO<sub>2</sub>.

#### 5.6 Otimização da camada de vácuo

Para evitar interações indesejadas entre as imagens periódicas na superfície deste material bidimensional que interferissem nos valores das propriedades calculadas, estimou-se o comprimento adequado da camada de vácuo no MXene com base na energia de corte de 520 eV e malha k (11x11x1), otimizadas nos cálculos anteriores, pela convergência da energia total. Esta camada de vácuo foi usada tanto em cálculos envolvendo a célula unitária como naqueles executados em supercélulas.

#### 5.7 Otimização da geometria

Uma vez dispondo da energia de corte, malha de pontos k, parâmetro de rede e camada de vácuo otimizados, procedeu-se com a otimização da geometria do

cristal, permitindo que se variassem as posições dos átomos e o formato da célula unitária, mas não seu volume, pois uma base constituída de ondas planas não é completa com respeito à variação de volume. Optou-se pelo método do gradiente conjugado de otimização da geometria (IBRION = 2), de modo que a diferença de energia total entre duas iterações consecutivas se tornasse menor que  $1.10^{-5}$  eV e as forças sobre cada átomo fossem inferiores a 0,005 eV/Å, usando energia de corte de 520 eV.

O cálculo foi conduzido com nível de precisão acurado (PREC = *Accurate*) e com número mínimo de 4 etapas eletrônicas no ciclo autoconsistente. A estrutura resultante, escrita no arquivo de saída CONTCAR, foi usada nos cálculos de propriedades eletrônicas posteriores. Para obter o valor mais acurado da energia total, o mesmo cálculo era realizado, usando como partida os arquivos que contém as informações da função de onda (WAVECAR) e das cargas (CHGCAR) convergidos da etapa anterior. Porém, nesses casos o método tetraédrico com correções de Blöchl (ISMear = -5) para as ocupações parciais foi utilizado, além do critério de convergência da otimização eletrônica de  $1.10^{-6}$  eV.

### 5.8 Cálculo *single point* (SCF)

Efetou-se um cálculo SCF *single point* mantendo as posições atômicas fixas na estrutura otimizada da etapa anterior, com método de ocupação fracionária das bandas de Methfessel-Paxton de 1ª ordem e largura de 0,1 eV, compreendendo, no mínimo, quatro e, no máximo, 200 etapas eletrônicas. Neste ponto, consideraram-se a polarização de spin e a configuração antiferromagnética (AFM) prevista por Anasori e colaboradores como a mais estável para este oxycarbeto duplo e confirmada por outros trabalhos (ANASORI *et al.*, 2016; KHALEUDIALIDUSTI, 2020). As cargas e os orbitais (arquivos CHGCAR e WAVECAR) obtidos foram usados para compor a densidade eletrônica e autovalores de partida no cálculo de densidade de estados, pois este procedimento contribui para reduzir seu tempo e número de iterações.

### 5.9 Densidade de estados (DOS)

A partir das cargas e dos orbitais (arquivos CHGCAR e WAVECAR) obtidos dos cálculos anteriores, obteve-se a densidade de estados (DOS) do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ ,

$\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  e  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ , com, no mínimo, quatro e, no máximo, 200 etapas eletrônicas para a otimização eletrônica, de maneira que diferença de energia total entre duas iterações consecutivas se tornasse menor que  $1 \times 10^{-8}$  eV. Empregou-se cálculo spin polarizado com configuração antiferromagnética para

Optou-se primeiramente pelo método de ocupação gaussiana dos orbitais, com largura de 0,05 eV, visto que este MXene é apontado na literatura como um semicondutor de energia de *bandgap* pequena, sendo este tipo de ocupação indicado pelo manual do VASP para materiais semicondutores. Em uma segunda etapa, os arquivos CHGCAR e WAVECAR convergidos com a ocupação gaussiana eram usados em um cálculo não autoconsistente (ICHARG = 11), porém desta vez empregando o método tetraédrico com correções de Blöchl (ISMear = -5), uma vez que ele é recomendado para atingir valores mais acurados de energia total e densidade de estados (VASP, 2021).

Nos demais cálculos, empregou-se uma malha de pontos k (25x25x1) centrada no ponto  $\Gamma$ , já que é recomendado usar uma malha mais densa para estudar propriedades eletrônicas, geralmente com o dobro de subdivisões da usada em otimização estrutural. Também foram feitos testes variando-se a energia de corte (520 e 810 eV) e o número de pontos de avaliação da densidade de estados (em 2000 e 6000 pontos) a fim de verificar a influência destes parâmetros sobre as propriedades eletrônicas e estados eletrônicos do material.

Para comparar os resultados deste trabalho com o publicado por Li (LI, 2016), realizou-se o cálculo com uma malha (40x40x1) centrada no ponto  $\Gamma$ , usando energia de corte de 560 eV, ocupação gaussiana dos orbitais com largura de 0,05 eV e NEDOS = 6001.

Através dos arquivos de saída INCAR, POSCAR, KPOINTS, EIGENVAL, DOSCAR e PROCAR gerados do cálculo, extraíam-se, com auxílio do VASPKIT, os valores de densidade de estados total (TDOS) e densidade de estados projetada (PDOS) em relação a cada elemento. O programa também permite, a partir do arquivo PROCAR, obter a projeção dos autovalores de Kohn-Sham sobre os harmônicos esféricos, isto é, a projeção da DOS em relação a cada orbital.

### 5.10 Estrutura de bandas

Para determinar a estrutura de bandas, que consiste em um cálculo não autoconsistente (ICHARG = 11), novamente se utilizou o arquivo CHGCAR gerado no cálculo SCF. Porém, a fim de conectar os pontos de alta simetria da Zona de Brillouin no espaço recíproco, optou-se pela estratégia do “caminho k”, que consiste em um tipo de geração automática da malha de pontos k que facilita o cálculo de bandas no VASP. Foram escolhidos três pontos de alta simetria, compondo o caminho M-K- $\Gamma$ -M, com 40 subdivisões em cada segmento de reta (vide apêndice A3), totalizando 120 pontos. As coordenadas recíprocas destes pontos são mostradas na tabela 4.

**Tabela 4.** Coordenadas no espaço recíproco para os pontos M, K e  $\Gamma$ , usados na construção do caminho M-K- $\Gamma$ -M.

Ponto de alta simetria	Coordenadas no espaço recíproco
M	(0,5, 0, 0)
K	( $\frac{2}{3}$ , $\frac{1}{3}$ , 0)
$\Gamma$	(0, 0, 0)

No cálculo, usou-se energia de corte de 520 eV, precisão acurada, método de ocupação parcial dos orbitais gaussianas, com largura de 0,05 eV. A mudança do método de ocupação e *smearing* neste cálculo e no de estrutura de bandas foi motivada pelo caráter semicondutor reportado para o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ , sendo o método gaussiano recomendado pelo *software* VASP para analisar este comportamento eletrônico. Foram analisadas 72 bandas, considerando-se cálculo spin-polarizado com configuração AFM.

Com os arquivos de saída INCAR, POSCAR, KPOINTS, EIGENVAL, DOSCAR e PROCAR gerados após o cálculo, obtiveram-se os valores de energia para cada ponto da malha k com auxílio do programa VASKPIT, o que permitiu gerar o gráfico de bandas. O mesmo programa possui uma rotina capaz de extrair as

contribuições de cada elemento para a estrutura de bandas a partir das projeções da função de onda de Kohn-Sham em cada orbital (harmônicos esféricos) no arquivo PROCAR, permitindo uma análise qualitativa da influência de determinados orbitais sobre a energia de *bandgap* do material.

### 5.11 Cálculo dos modos vibracionais e simulação do espectro de infravermelho

Realizou-se a simulação dos espectros de Infravermelho de  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  e  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$  por Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade (*Density Functional Perturbation Theory*, DFPT), a partir de supercélulas  $2 \times 2 \times 1$  com geometria otimizada em malha de pontos  $k$  ( $3 \times 3 \times 1$ ) dos referidos compostos.

O cálculo requer uma etapa iônica (NSW = 1) e foi realizado com energia de corte de 520 eV, número mínimo de 20 etapas eletrônicas autoconsistentes, usando método de ocupação parcial dos orbitais de Methfessel-Paxton de 1ª ordem e largura de 0,02 eV, de forma que diferença de energia total entre duas iterações consecutivas fosse menor que  $1 \times 10^{-8}$  eV.

Após o fim do cálculo, foi usado um *script* capaz de contabilizar as intensidades absolutas e normalizadas dos modos vibracionais calculados, usando o tensor de cargas efetivas de Born. Os modos mais intensos tiveram seus valores registrados em um espectro simulado com ajuste lorentziano.

### 5.12 Dispersão de fônons

Para avaliar a estabilidade dinâmica de cada MXene, primeiramente se realizou a otimização de uma supercélula  $2 \times 2 \times 1$ , com malha de pontos  $k$  ( $3 \times 3 \times 1$ ) gerada pelo método Monkhorst-Pack e energia de corte de 520 eV. A estrutura registrada no CONTCAR depois da otimização foi empregada no cálculo de dispersão de fônons por DFPT com reconhecimento de simetria da supercélula, o que reduz o número de deslocamentos necessários. A diagonalização da matriz da função de onda de Kohn-Sham foi realizada com o esquema de iteração de Davidson bloqueado (IALGO = 38), já que é menos sujeito a falhas que o esquema RMM-DIIS (VASP, 2021).

A otimização eletrônica, realizada com uma etapa iônica, ocorreu com energia de corte de 520 eV, usando método de ocupação parcial dos orbitais de Methfessel-

Paxton de 1ª ordem e largura de 0,02 eV, de forma que diferença de energia total entre duas iterações consecutivas fosse menor que  $1 \times 10^{-8}$  eV.

A partir dos arquivos de saída OUTCAR, EIGENVAL, DOSCAR, PROCAR, POSCAR e KPOINTS, calculou-se a matriz dinâmica com o programa Phonopy (TOGO & TANAKA, 2015). A densidade de estados de fônons foi avaliada uma malha (40x40x1), usando o método tetraédrico de ocupação fornecido pelo programa e *smearing* de 0,2 eV, a fim de permitir a comparação com os resultados publicados para este sistema (LI, 2016). Com ele, também foi possível gerar a estrutura de bandas de fônons a partir da interpolação de Fourier das constantes de força no espaço real ao longo dos pontos de alta simetria do caminho  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ .

### 5.13 Função de localização eletrônica do MXene com defeito de oxigênio ( $O_v$ )

A fim de avaliar o efeito da remoção do grupo terminal de oxigênio no MXene, foi obtida a função de localização eletrônica (ELF) do  $Mo_2TiC_2O_2$  com uma vacância de oxigênio.

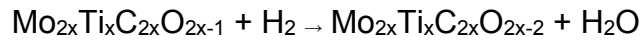
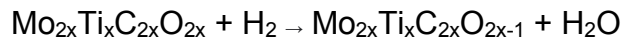
Inicialmente foi realizado um cálculo de otimização de geometria de uma supercélula 4x4x1, usando precisão acurada (PREC = *Accurate*), energia de corte de 520 eV, método do gradiente conjugado para otimização das etapas iônicas (IBRION = 2), de forma que as forças de Hellmann-Feymann fossem inferiores a 0,01 eV/átomo. Na otimização eletrônica, optou-se pelo método de ocupação de Methfessel-Paxton de 1ª ordem, *smearing* de 0,1 eV e critério de convergência da otimização eletrônica de  $1 \cdot 10^{-6}$  eV.

A partir do arquivo WAVECAR convergido deste cálculo, que é usado para fornecer os autovalores de partida da função de onda de Kohn-Sham (ISTART = 1), realiza-se outro cálculo, sem otimização das posições atômicas (IBRION = -1), com NPAR = 1 e ativando a *tag* LELF no VASP (vide apêndice A3), que escreve o arquivo de função de localização eletrônica (ELFCAR). A otimização eletrônica é feita com, no mínimo, 8 etapas autoconsistentes e critério para interromper o *loop* de  $1 \cdot 10^{-8}$  eV.

O arquivo ELFCAR pode ser visualizado no programa VESTA, no qual é possível escolher determinados planos, pelos índices de Miller, a função ELF diferentes regiões e átomos da supercélula.

### 5.14 Energia de formação dos defeitos de oxigênio

Como há trabalhos na literatura sugerindo que a adsorção de moléculas à superfície deste MXene é favorecida termodinamicamente pela presença de defeitos de oxigênio que exponham o átomo de molibdênio (QIAN *et al.*, 2021; ZHAO *et al.*, 2020), calculou-se a energia de formação de vacâncias de oxigênio sobre a superfície perfeita a fim de verificar a viabilidade estrutural e energética deste processo. O cálculo levou em conta a possibilidade da redução com H<sub>2</sub> remover átomos de oxigênio da superfície, gerando água como subproduto e o MXene com a vacância, de acordo com as reações genéricas abaixo.



No cálculo, foi considerada a polarização de spin e configuração AFM do MXene com defeito. As otimizações eletrônicas e iônicas foram realizadas usando os mesmos critérios dos cálculos de adsorção. Para computar as energias de formação, foram usadas as energias a nível DFT das moléculas de água e dihidrogênio em uma caixa cúbica de 15 Å de aresta.

Obtiveram-se as energias necessárias a para remoção de um átomo de oxigênio da superfície perfeita (resultando na superfície com uma vacância, Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-O<sub>v</sub>) e de remoção de um átomo de oxigênio adjacente à vacância pré-existente do MXene-O<sub>v</sub> (gerando a espécie Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-2O<sub>v</sub>) pelas energias do MXene com defeito, da molécula de H<sub>2</sub>O, do MXene precursor e da molécula de H<sub>2</sub>, mediante as equações 56 e 57.

$$E(\text{MXene-O}_v) = E(\text{MXene}) + E(\text{H}_2\text{O}) - E(\text{H}_2) \quad (56)$$

$$E(\text{MXene-O}_v) = E(\text{MXene}) + E(\text{H}_2\text{O}) - E(\text{H}_2) \quad (57)$$



### 5.15 Cálculo da energia de adsorção do CO<sub>2</sub> em Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O cálculo para adsorção foi realizado com nível acurado de precisão, construindo o chute inicial de densidade de carga a partir da sobreposição de densidades de carga atômicas, e sem usar arquivos CHGCAR e WAVECAR de cálculos pré-convergidos.

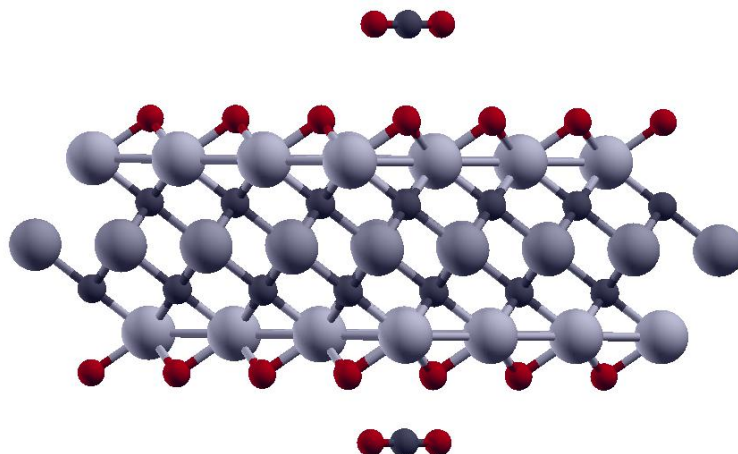
A otimização eletrônica no ciclo autoconsistente foi conduzida com energia de corte de 520 eV, número mínimo de 4 e máximo de 60 etapas eletrônicas autoconsistentes e ocupação parcial dos orbitais pelo método Methfessel-Paxton de 1ª ordem com largura de 0,2 eV, de modo que a diferença de energia entre duas iterações eletrônicas subsequentes fosse inferior a  $5 \times 10^{-5}$  eV.

A otimização estrutural foi executada permitindo-se relaxar apenas as posições atômicas (ISIF = 2), usando o algoritmo do gradiente conjugado (IBRION = 2) e permitindo o número máximo de 200 etapas iônicas, de forma que a força sobre os átomos se tornasse inferior a 0,01 eV/Å. Devido ao número elevado de átomos na supercélula, adotou-se o uso do espaço real ao invés do espaço recíproco.

Para contabilizar a dispersão de van der Waals na adsorção, a qual não é adequadamente descrita pelo funcional PBE devido à forte correlação dinâmica entre densidades de carga flutuantes, empregou-se o método de Grimme DFT-D2.

A energia de adsorção foi calculada em três etapas. Primeiro, obtinha-se a energia total de uma supercélula 4x4x1 do MXene sem a molécula adsorvida, usando uma malha (5x5x1) gerada pelo esquema de Monkhorst-Pack. Em seguida, computava-se a energia total da molécula de adsorvato, calculada em uma caixa cúbica de 15 Å, com uma malha de Monkhorst-Pack (1x1x1). Por fim, o mesmo procedimento era adotada para a supercélula com duas moléculas de CO<sub>2</sub> adsorvida à 2,89 Å da superfície perfeita, como mostra a figura 6, usando uma malha (5x5x1) e pseudopotencial PAW. Neste caso, a energia de adsorção é dada pela equação 58.

$$E_{\text{ads}} = E(\text{MXene+adsorvato}) - [E(\text{MXene}) + E(\text{adsorvato})] \quad (58)$$



**Figura 6.** Visão lateral da supercélula 4x4x1 do MXene com duas moléculas de CO<sub>2</sub> adsorvidas em suas superfícies inferior e superior, usando o programa XCrysDen.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Energia de corte otimizada

Conforme se verifica na figura 7, a energia de corte ótima para os MXenes está entre 800-810 eV. Este valor elevado se contrapõe ao normalmente recomendado pelo VASP (que é de 130% de ENMAX contido no POTCAR, neste caso 520 eV), e não foi usado para nenhum cálculo em nível DFT já publicado sobre este MXene. Comparativamente, a tabela 5 registra as escolhas de diferentes autores para este parâmetro.

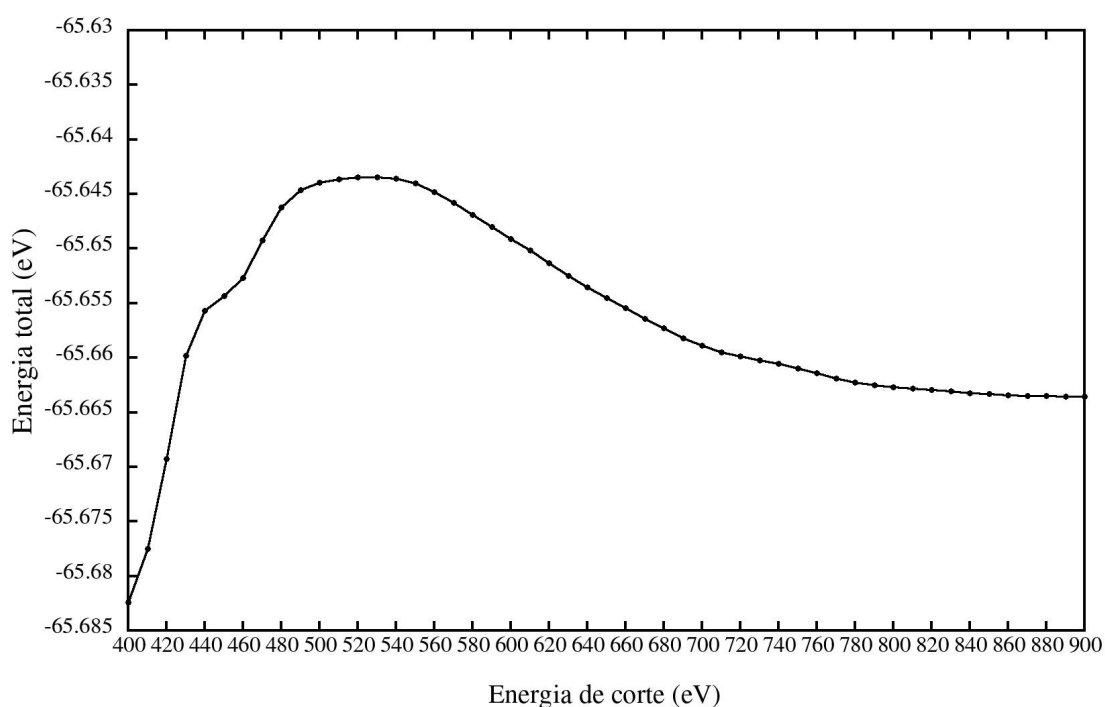
**Tabela 5.** Valores de energia de corte usados para cálculos de otimização de geometria do Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em diferentes trabalhos.

Autores	Ano de publicação	Energia de corte	
		(eV)	Malha de pontos k
KAZHAEI <i>et al.</i>	2016	520	12x12x1
Li	2016	560	12x12x1
FU <i>et al.</i>	2018	600	18x18x1
KHALEDIALIDUSI	2020	520	5x5x1

*et al.*

CHEN <i>et al.</i>	2021	580	10x10x1
QIAN <i>et al.</i>	2021	450	—

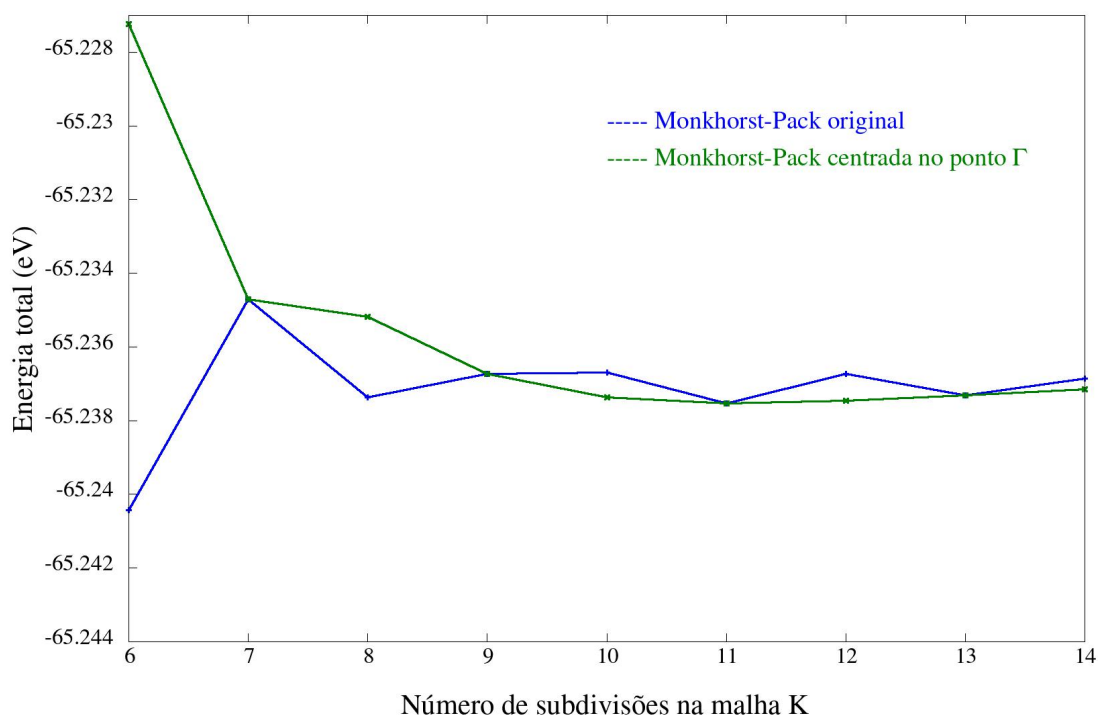
Embora a energia de corte de 810 eV seja a mais recomendada para se obter resultados mais acurados neste sistema, não se observou influência expressiva do seu uso nos cálculos de otimização da malha de pontos k, da camada de vácuo e da constante de rede. Ademais, seu emprego se mostrou computacionalmente proibitivo para cálculos de dispersão de fônons e de otimização de geometria de supercélulas. Além disso, esta energia de corte influenciou muito pouco as propriedades eletrônicas calculadas neste trabalho, sobretudo a energia de *bandgap*.



**Figura 7.** Convergência da energia total em relação à variação da energia de corte. Entre 500 e 540 eV, atinge-se um patamar máximo de energia, após o qual a energia total decresce e se torna praticamente constante a partir de 810 eV, de modo que a diferença de energia a partir deste valor é inferior a 0,0001 eV.

## 6.2 Malha de pontos k otimizada

Na figura 8, é possível observar que, dentre as malha de ponto k do tipo  $(n \times n \times 1)$  testadas (com  $n$  subdivisões na direção dos eixos x e y e 1 subdivisão na direção do eixo z) e geradas tanto pelo esquema original de Monkhorst-Pack como na centrada no ponto  $\Gamma$ , pôde-se atingir uma boa convergência da energia total naquela que continha 11 subdivisões. Assim, esta malha foi usada para os cálculos de otimização da geometria, contribuindo com menor custo computacional.



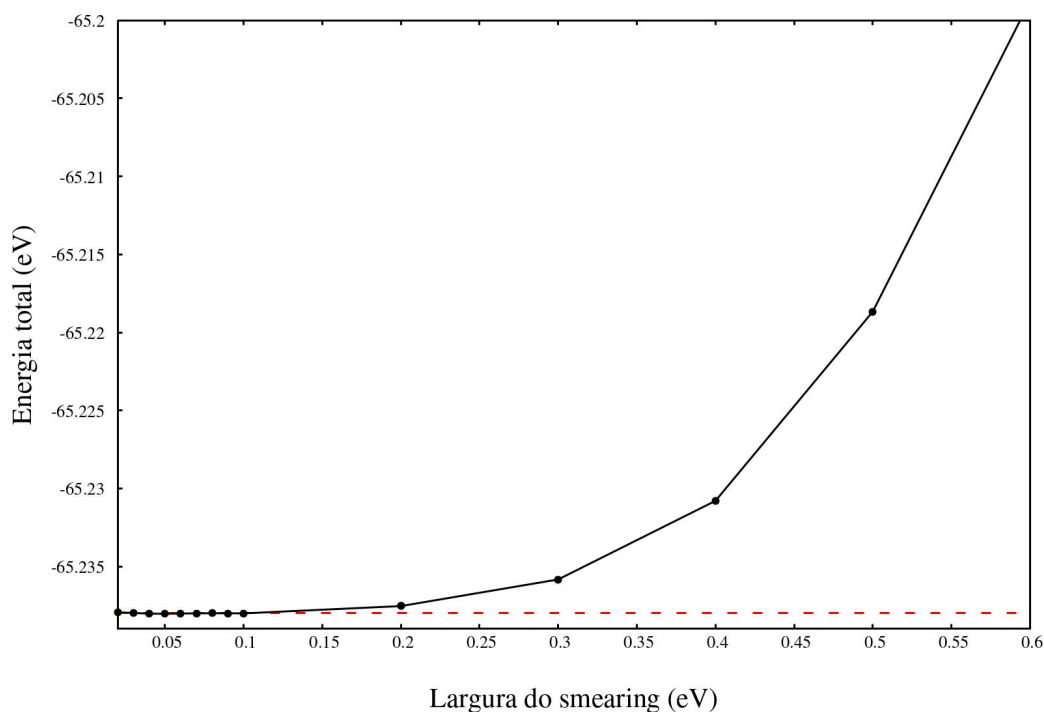
**Figura 8.** Perfil de convergência da energia total para a otimização da malha de pontos k. Ambas as abordagens convergem na malha  $(11 \times 11 \times 1)$ , o que motivou seu uso para os cálculos de otimização de geometria.

Neste caso, dentre os método de geração automática, empregou-se a malha centrada em  $\Gamma$  porque o reconhecimento da simetria do cristal em uma célula hexagonal pode propiciar neste esquema de geração automática uma redução significativa do número de pontos não equivalentes da malha, ao mesmo tempo em que conserva a simetria do grupo de ponto da rede recíproca (VASP, 2021).

### 6.3 *Smearing* otimizado para a ocupação fracionária das bandas

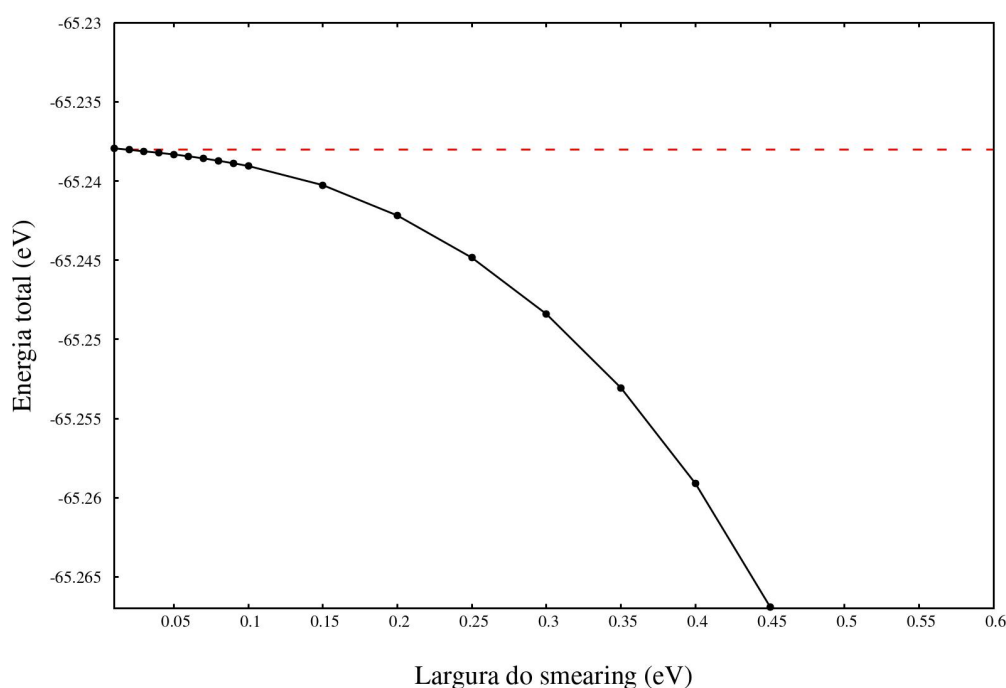
Através da figura 9, percebe-se que a energia total não oscila muito quando se opta por um *smearing* de Methfessel-Paxton de 1ª ordem entre 0,01 e 0,1 eV. Dado que um valor muito pequeno deste parâmetro pode tornar cálculos de otimização de energia mais lentos sem trazer grandes ganhos de acurácia ao valor calculado, escolheu-se o valor ótimo de 0,1 eV nas otimizações de geometria das células unitárias do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  e  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ .

Porém, para cálculos com maior demanda computacional, como na otimização de geometria de supercélulas e de energia de adsorção, é possível usar o método de Methfessel-Paxton de 1ª ordem com *smearing* de 0,2 eV sem que se comprometa significativamente a acurácia do resultado, ao mesmo tempo em que se reduz, teoricamente, o número de iterações eletrônicas necessárias para alcançar a convergência da energia. Comparativamente, a tabela 6 mostra diferentes métodos de ocupação fracionária das bandas e a largura de *smearing* usados para o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  em trabalhos anteriores já publicados.



**Figura 9.** Comportamento da energia total em relação ao *smearing* no método de ocupação de Methfessel-Paxton de 1ª ordem, usando a malha centrada em  $\Gamma$  (11x11x1). A reta horizontal pontilhada vermelha indica o valor de energia de referência reportado por Kazhaei e colaboradores (2016), de -65,238 eV.

Para os cálculos de propriedades eletrônicas, modos vibracionais e dispersão de fônons, a figura 10 mostra que o método gaussiano pode ser usado, sem comprometer a acurácia da energia calculada em até 0,001 eV, se for escolhido um *smearing* situado no intervalo entre 0,01 e 0,05 eV. Desta forma, foi usado o *smearing* de 0,05 eV nos cálculos de densidade de estados e estrutura de bandas como valor ótimo para a convergência da energia com menor custo computacional.



**Figura 10.** Comportamento da energia total em relação ao *smearing* no método gaussiano de ocupação, usando a malha centrada em  $\Gamma$  (11x11x1). A reta horizontal pontilhada vermelha indica o valor de energia de referência reportado por Kazhaei e colaboradores (2016), de -65,238 eV.

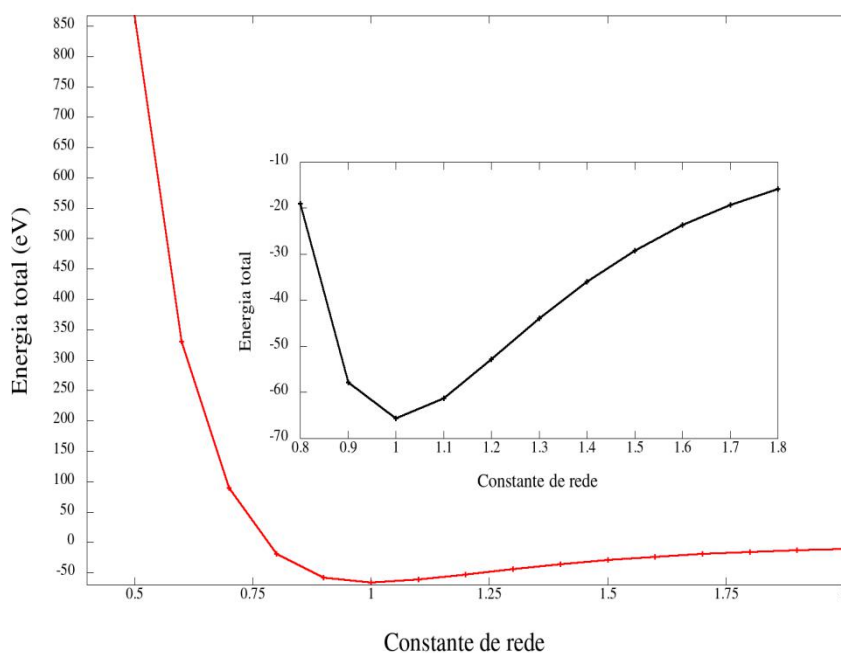
**Tabela 6.** Método de ocupação parcial das bandas e largura de *smearing* para  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  em diferentes trabalhos.

Autores	Ano de publicação	Tipo de cálculo	Método de ocupação	Largura do <i>smearing</i>
---------	-------------------	-----------------	--------------------	----------------------------

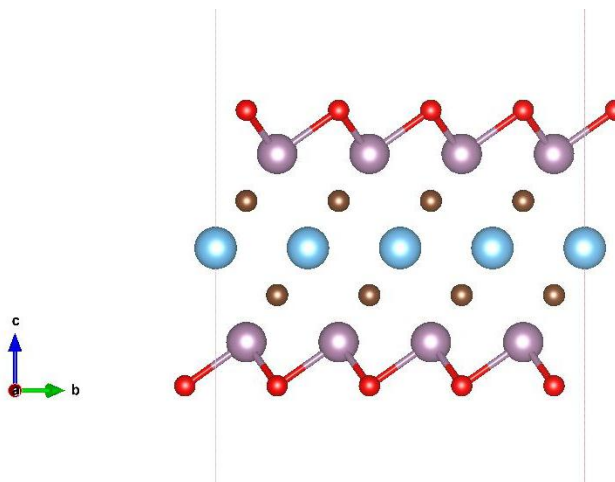
(eV)				
Li	2016	Densidade de estados eletrônicos	Gaussiano	0,05
KHALEDIALIDUSI <i>et al.</i> , 2020	2020	Otimização de geometria	Methfessel-Paxton	0,1

#### 6.4 Constante de rede otimizada

Conforme é mostrado na figura 11, a constante de rede (vide Seção 5.4) em que se obteve a menor energia para a célula unitária corresponde à unidade, isto é, ao caso em que não há necessidade de os vetores de rede fornecidos no arquivo de entrada INCAR serem redimensionados. Este resultado concorda com o trabalho de Kazhaie e colaboradores, que considerou como a estrutura mais estável para o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  aquela em que os átomos de oxigênio se encontram acima dos sítios intersticiais deixados pelo metal de transição que ocupa a camada imediatamente abaixo (KAZHAEI *et al.*, 2016), como exposto na figura 12.



**Figura 11.** Otimização da constante de rede da célula unitária por meio da minimização da energia total.



**Figura 12.** Visão, ao longo do vetor de rede *a*, da estrutura mais estável para o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ . Imagem gerada no programa VESTA. Os átomos de oxigênio estão representados em vermelho; os de carbono, em marrom; os de molibdênio, em rosa, e os de titânio, em azul.

## 6.5 Camada de vácuo otimizada

Na figura 13, mostra-se que deve ser usada uma camada de vácuo nos MXenes com tamanho mínimo de 15 Å para os cálculos de otimização de geometria e de propriedades eletrônicas, a fim de evitar que a sobreposição das imagens periódicas no sólido interfira nas propriedades calculadas. Além disso, nota-se que os cálculos que empregaram uma camada de vácuo de tamanho superior a 15 Å exibiram oscilação da energia total inferior a  $10^{-3}$  eV, de modo que não há necessidade de uma camada maior que esta para os cálculos com este sistema.

A tabela 7 ressalta que os trabalhos que envolveram cálculo DFT do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  já publicados até o momento usaram tamanhos de camada de vácuo diferentes, contudo situados nesta faixa de comprimento (15 a 50 Å).

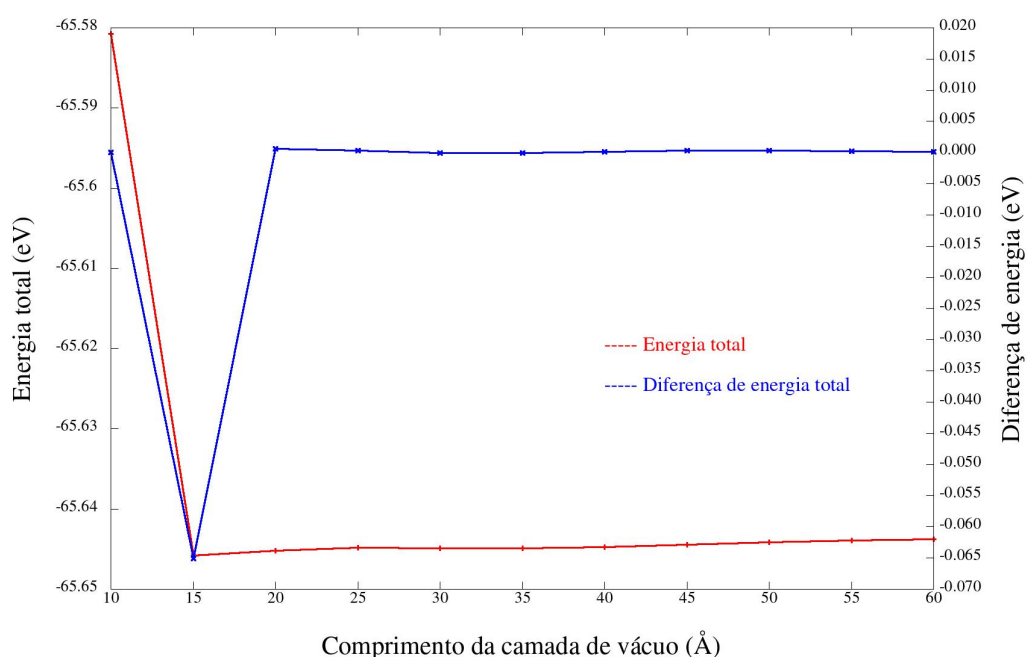
**Tabela 7.** Valores usados de camada de vácuo do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  em trabalhos já publicados com cálculos em nível em DFT para este sistema.

Autores	Ano de publicação	Camada de vácuo usada (Å)
KAZHAEI <i>et al.</i>	2016	50



Li	2016	15
FU <i>et al.</i>	2018	20
KHALEDIALIDUSTI <i>et al.</i>	2020	20
AKKUŞ <i>et al.</i>	2020	22
CHEN <i>et al.</i>	2021	20
QIAN <i>et al.</i>	2021	15

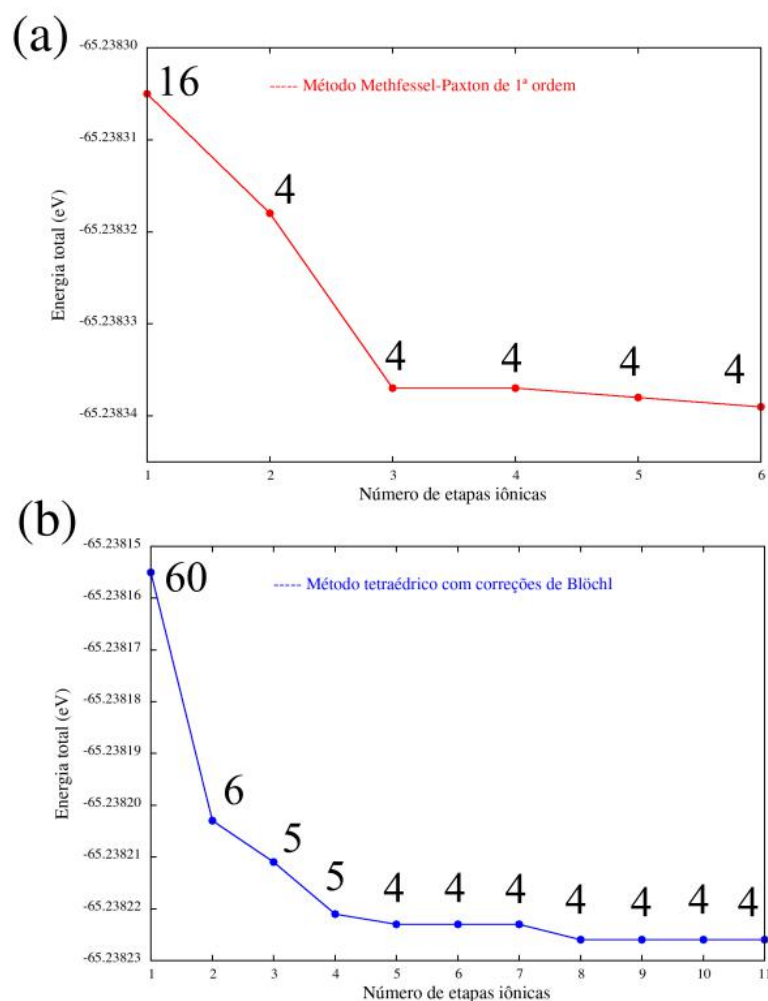
Neste trabalho, optou-se por uma camada de vácuo maior, de 50 Å, principalmente porque se buscava reproduzir os resultados de energia total da célula unitária, gráfico de bandas e de dispersão de fônons reportados por Kazhaei e colaboradores, sendo este único trabalho a escolher este tamanho. Ao mesmo tempo, tal camada de vácuo não prejudicou a reprodutibilidade dos resultados publicados em outros trabalhos para estes cálculos específicos, uma vez que todos os demais que optaram por uma camada de vácuo menor não apresentaram variação significativa da energia.



**Figura 13.** Otimização da camada de vácuo na célula unitária pelo critério de convergência da energia total e diferença de energia total.

## 6.6 Comparação do custo computacional entre os métodos de ocupação parcial das bandas

Ao realizar a otimização de geometria da célula unitária (vide Seção 5.7), usando o método de Methfessel-Paxton de 1ª ordem com *smearing* otimizado de 0,1 eV, a diferença encontrada entre a energia total e a energia livre (que corresponde à contribuição entrópica T.S) foi menor que  $1.10^{-4}$  eV ( $1.10^{-5}$  eV/átomo). Assim, este método de ocupação parcial dos orbitais se mostrou adequado para estes MXenes e contribuiu para que se obtivesse uma convergência da energia mais rápida (com 6 etapas iônicas) sem comprometer a acurácia do cálculo.

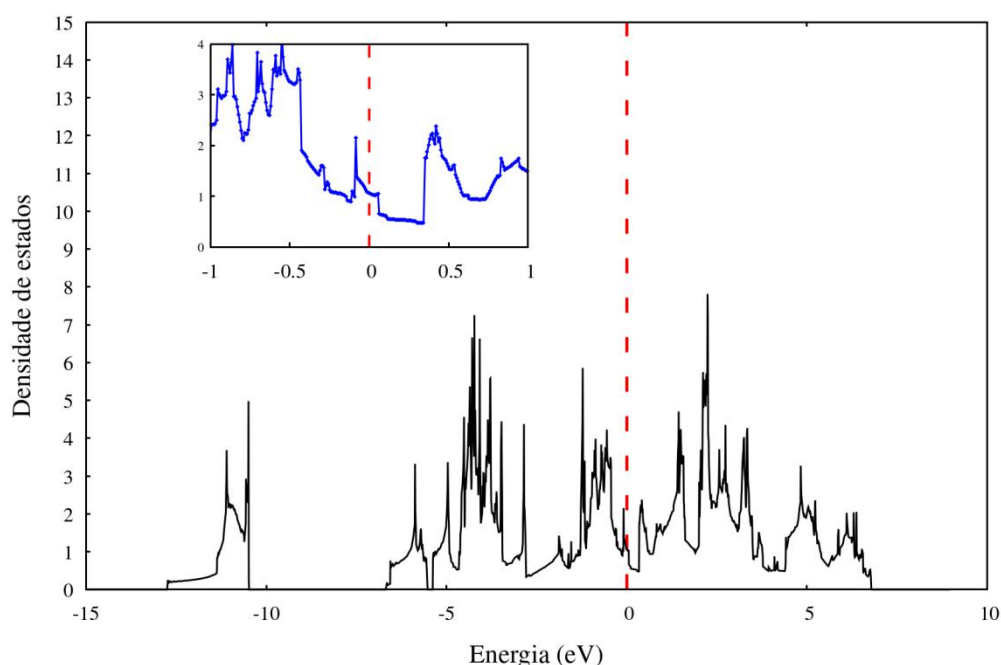


**Figura 14.** Curvas de convergência da energia total durante o cálculo de relaxamento estrutural, usando (a) o método de Methfessel-Paxton de 1ª ordem e (b) método tetraédrico com correções de Blöchl. Os números sobre os pontos indicam o número de etapas eletrônicas necessárias em cada etapa iônica do ciclo SCF. Em ambos os cálculos, eram realizadas, pelo menos, 4 etapas eletrônicas autoconsistentes.

Na figura 14, observa-se que o cálculo usando método tetraédrico com correções de Blöchl e partindo dos arquivos WAVECAR e CHGCAR pré-convergidos com o método de Methfessel-Paxton requereu maior número de iterações eletrônicas e etapas iônicas, logo seu uso se restringiu apenas à obtenção de estimativas mais acuradas da energia.

### 6.7 Densidade de estados (DOS) do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$

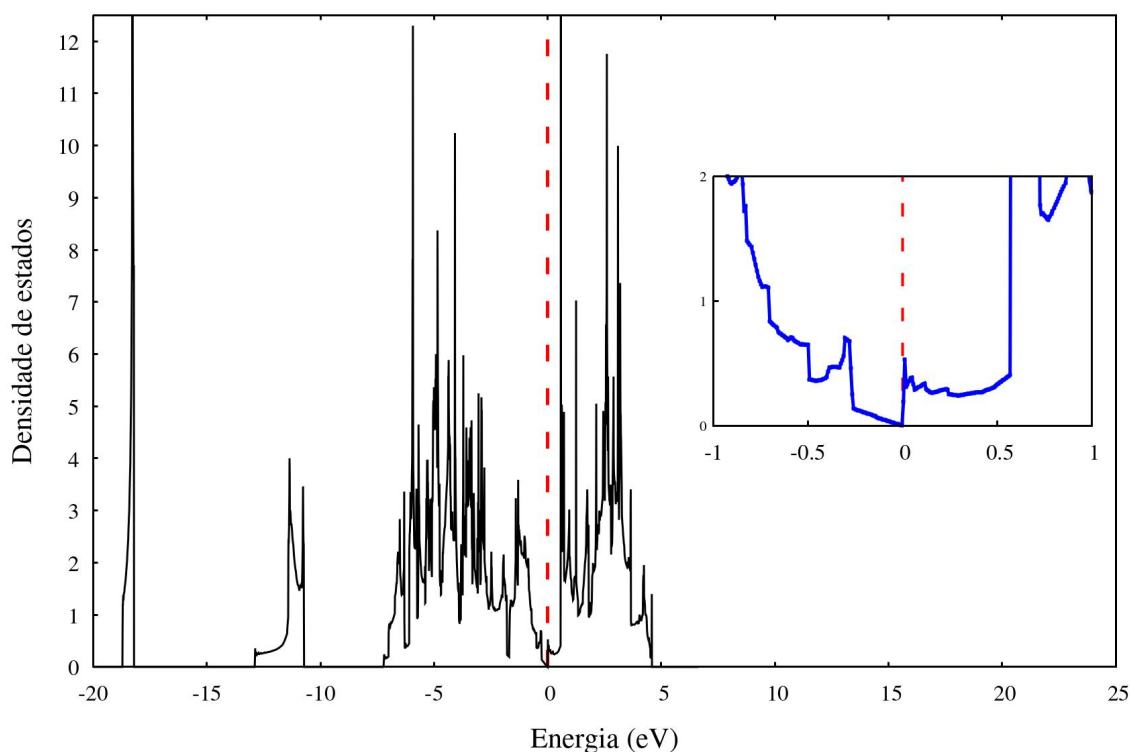
Como se observa na figura 15, o carbeto duplo de molibdênio e titânio possui densidade de estados que cruza o nível de Fermi, apontando seu comportamento metálico, que foi também encontrado em trabalho anterior empregando o funcional PBE (ANASORI *et al.*, 2015).



**Figura 15.** Densidade de estados total (TDOS) do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ . A linha vertical tracejada, em vermelho, indica a posição do nível de Fermi. À esquerda, destaca-se a região do gráfico entre -1 e 1 eV em torno do nível de Fermi.

## 6.7 Densidade de estados (DOS) do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$

Conforme se nota na figura 16, em comparação ao carbeto duplo de molibdênio e titânio, há uma redução da densidade de estados nas proximidades do nível de Fermi do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ . A partir da projeção da densidade de estados sobre os elementos da figura 17, é possível inferir que este comportamento é induzido pelo oxigênio terminal na superfície, pois se trata de um grupo funcional eletronegativo, com elevada densidade de estados entre -7 e 0,5 eV, os quais se sobrepõem a estados d do titânio (figura 17-b) e principalmente do molibdênio (figura 17-c) na mesma faixa de energia, reduzindo a densidade de estados nas vizinhanças do nível de Fermi.

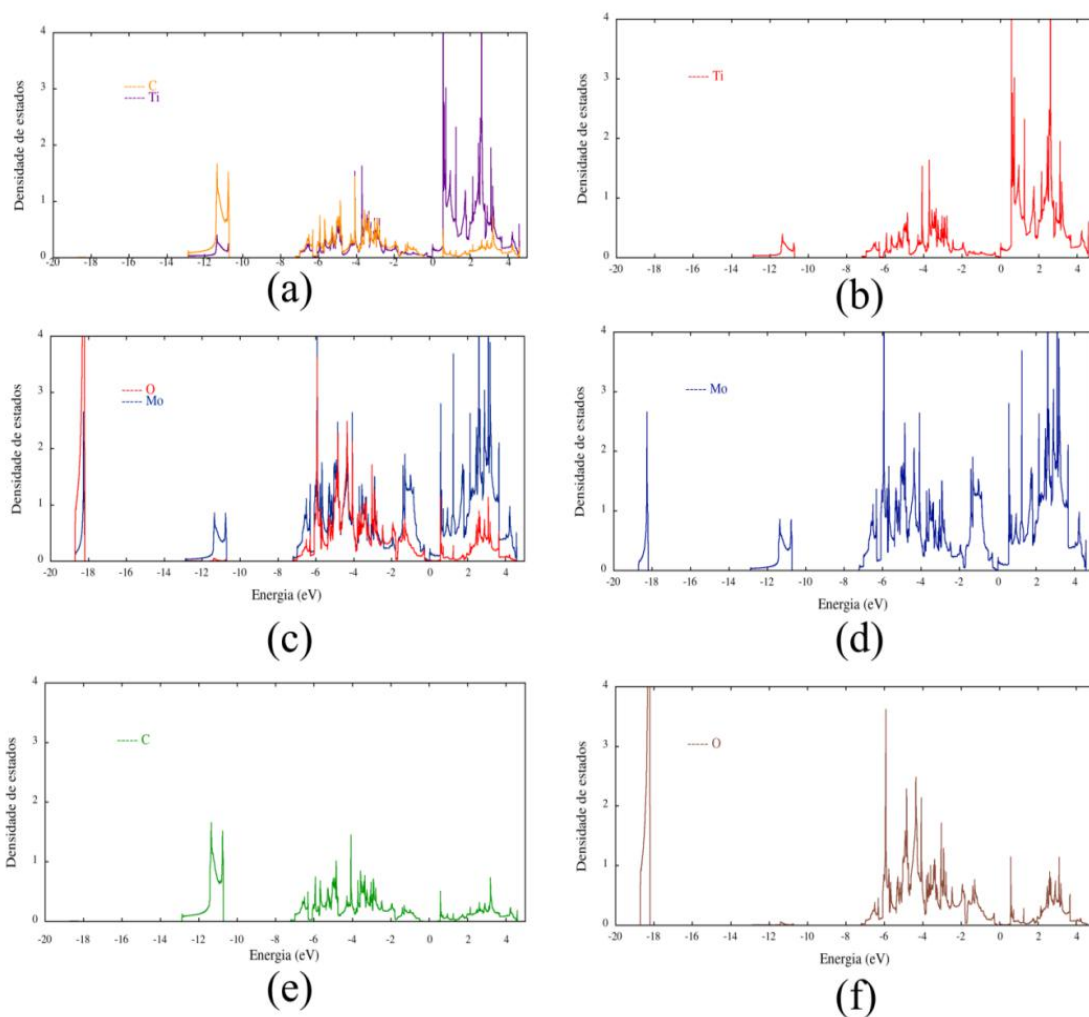


**Figura 16.** Densidade de estados total (TDOS) do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ . As linhas verticais tracejadas indicam o nível de Fermi. O gráfico menor, à direita, detalha a região entre -1 e 1 eV em torno do nível de Fermi.

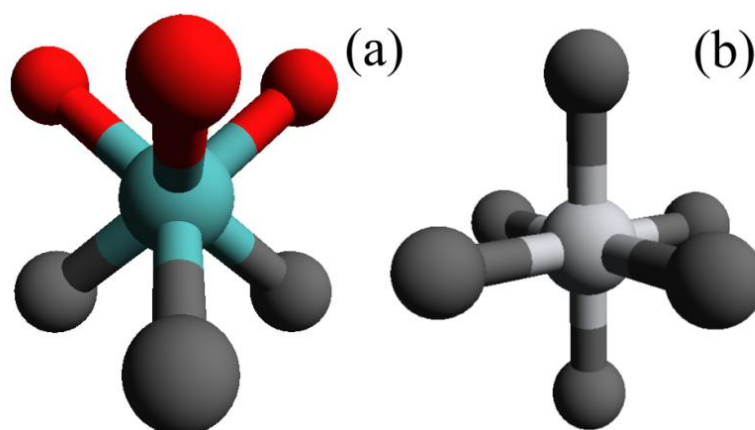
Ainda com base na figura 17, observa-se uma boa sobreposição de estados do molibdênio e oxigênio com energia entre -7 e -2 eV, e também de estados mais localizados em -19 eV. Por outro lado, carbono e titânio contribuem com muitos

estados eletrônicos compatíveis energeticamente em uma ampla faixa da banda de valência, além de alguns estados localizados entre -11 e -12,5 eV.

Esta compatibilidade energética entre Mo e O, assim como Ti e C, reflete de certa forma o efeito dos átomos vizinhos aos metais sobre os seus estados eletrônicos, conforme mostra a figura 18. Como o molibdênio se encontra coordenado tanto a átomos de oxigênio como de carbono, espera-se que seus estados eletrônicos interajam com os dois elementos. Porém, no caso do titânio, como este está rodeado somente por átomos de carbono e seu plano atômico se encontra na parte interna do sólido, este metal não se encontra diretamente coordenado a átomos de oxigênio, logo possui baixa compatibilidade de seus estados eletrônicos com a superfície de oxigênio.



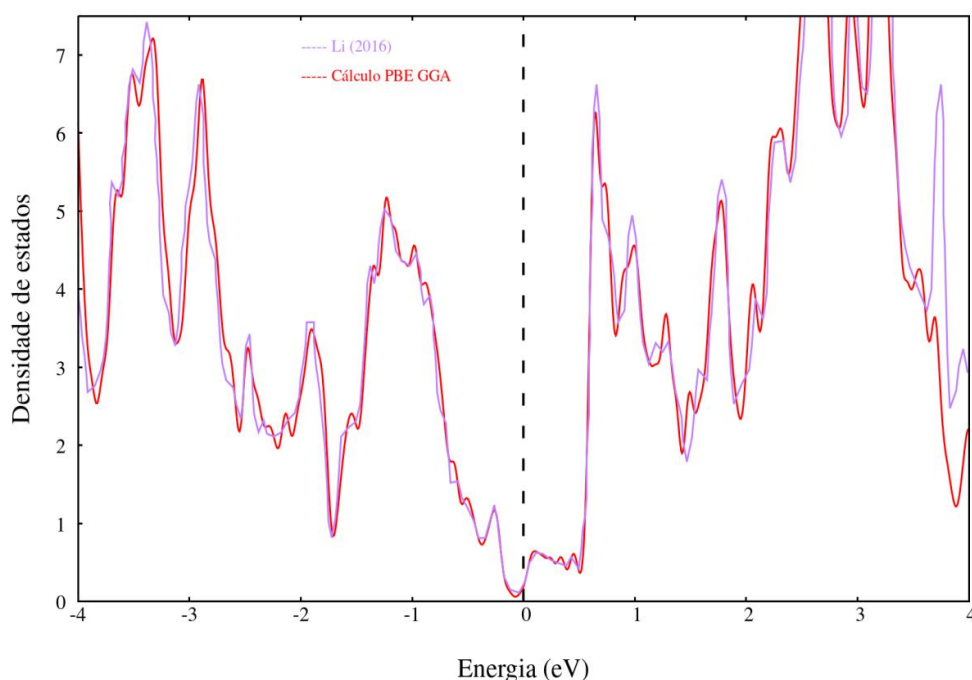
**Figura 17.** Decomposição *lm* da densidade de estados (*lm*-DoS) sobre cada elemento do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ . (a) C e Ti; (b) Ti; (c) Mo e O; (d) Mo; (e) C e (f) O.



**Figura 18.** Vizinhanças dos átomos constituintes do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ . (a) molibdênio, com três átomos de oxigênio adjacentes na camada superior e três átomos de carbono no plano inferior; (b) titânio, coordenado a seis átomos de oxigênio.

No item figura 17-b, nota-se que os estados do titânio contribuem mais para a banda de condução que para a banda de valência, enquanto na figura 17-d, verifica-se que os estados do molibdênio possuem maior contribuição para a banda de valência comparativamente que a banda de condução.

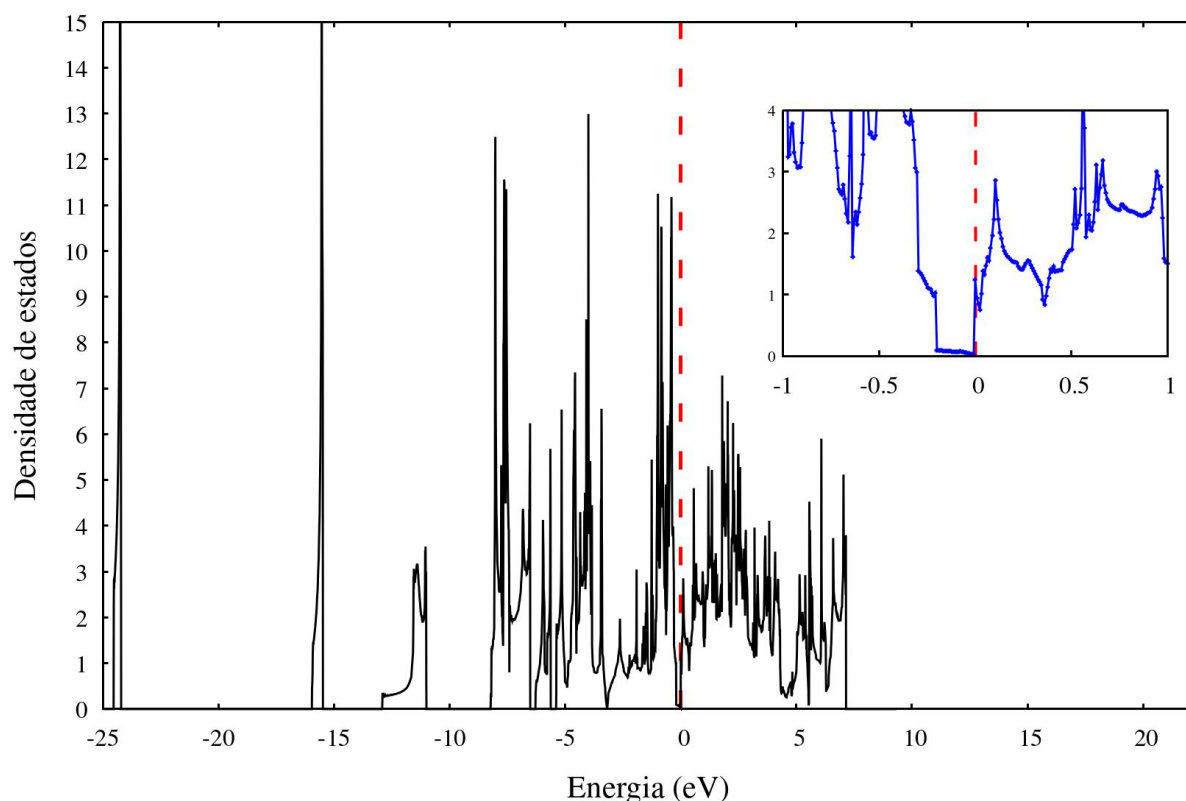
Na figura 19, observa-se uma boa concordância entre as proporções das densidades de estados eletrônicos em ampla faixa de valores de energia, o que corrobora para a validade do método usado neste estudo. A discordância maior entre as curvas próximo a 4 eV pode ter ocorrido pelo fato de não ser possível conhecer todos os parâmetros usados no cálculo de Li, como o critério de convergência para interromper a otimização eletrônica, o número de etapas eletrônicas e o nível de precisão do cálculo.



**Figura 19.** Comparação entre a densidade de estados total (TDOS) calculada neste trabalho para  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  (em vermelho) e a reportada por Li (2016) (em roxo), no intervalo de -4 a 4 eV. A linha preta pontilhada demarca a posição do nível de Fermi.

### 6.8 Densidade de estados (DOS) do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$

Na figura 20, há um aumento global da densidade de estados no  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ , em ampla faixa de energia, sendo esta a principal mudança introduzida pela segunda camada de oxigênio ao MXene original, além da presença de estados excitados com energia superior a 5 eV, os quais eram ausentes no  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ . Esta tendência reflete o maior número de elétrons explícitos no  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ , capaz de gerar novos estados eletrônicos neste sistema. A cobertura adicional de oxigênio também deslocou o nível de Fermi de -3,998 eV no  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  para -4,022 eV no  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ . Houve uma pequena redução, em comparação com o oxicarbeto  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ , da densidade de estados da banda de valência nas vizinhanças do nível de Fermi, sugerindo que a incorporação de outras camadas de oxigênio em relação ao  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$  pode criar um *bandgap* de energia e produzir um material semicondutor.

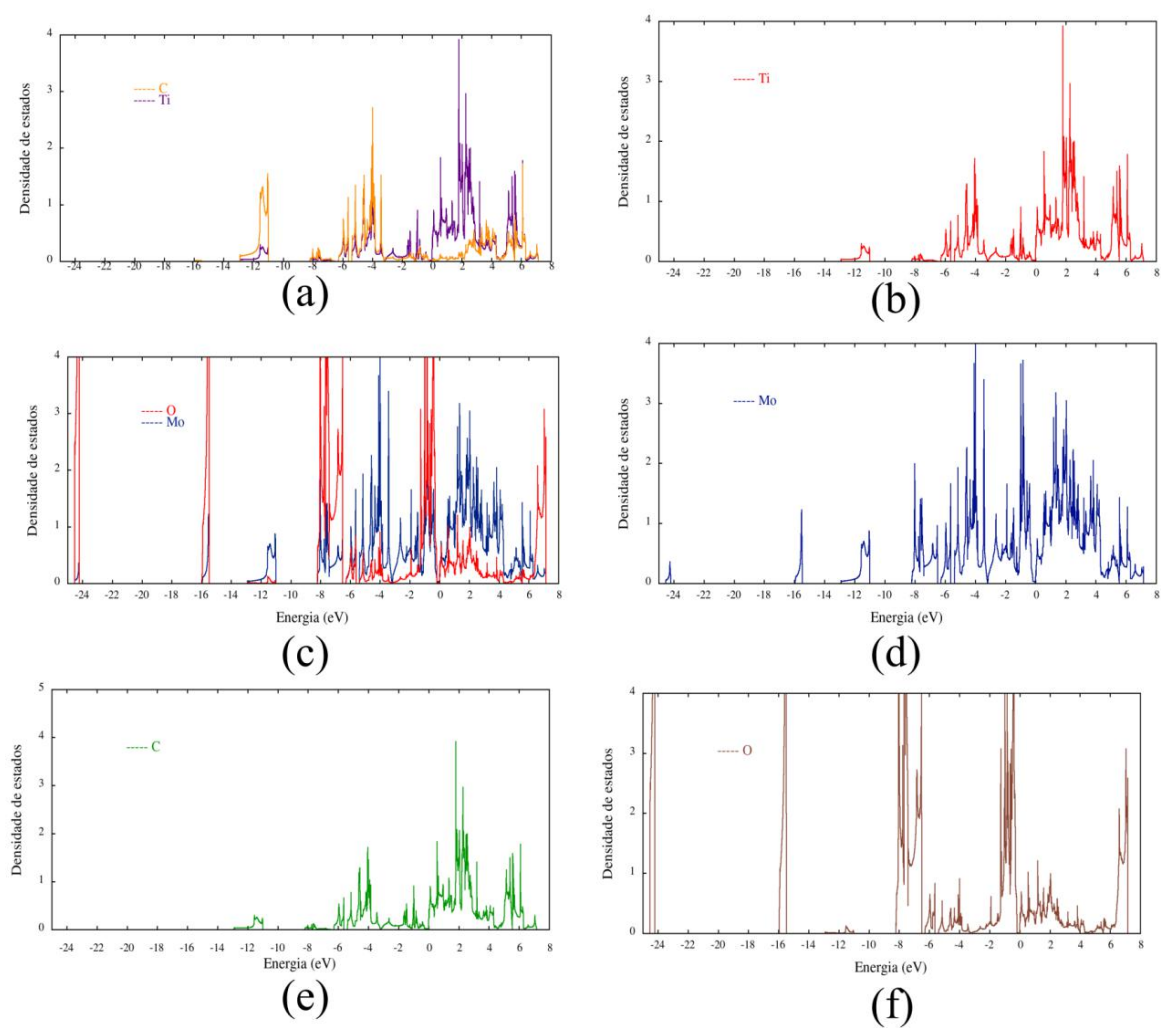


**Figura 20.** Densidade de estados total (TDOS) do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ . As linhas vermelhas tracejadas indicam a posição do nível de Fermi. O gráfico à direita detalha a região entre -1 e 1 eV da TDOS em torno do nível de Fermi.

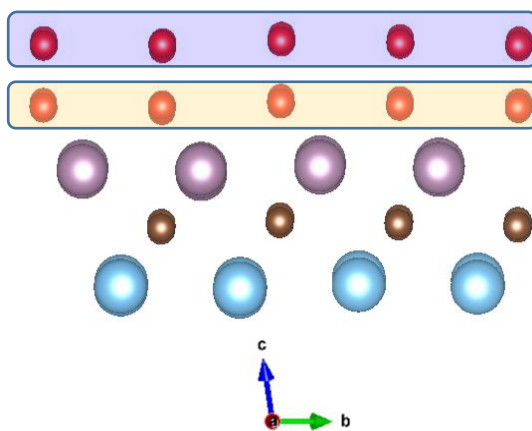
A densidade de estados projetada deste oxycarbeto hipotético, na figura 21, mostra que o oxigênio contribui grandemente para alguns estados localizados em -24 e -15 eV, ao passo que o carbono passou a contribuir mais para estados excitados, sobretudo em torno de 2 eV. Porém, a sobreposição dos estados de molibdênio e oxigênio é menor se comparada com a do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ .

Basicamente, isto ocorre pela existência de dois tipos de camadas de oxigênio: a imediatamente adjacente aos átomos de molibdênio, e a outra que não possui átomos de oxigênio coordenados ao metal, conforme mostra a figura 22. A primeira deve permanecer com boa compatibilidade de estados eletrônicos com os átomos metálicos, enquanto a última influencia distintamente para a estrutura eletrônica de MXene, com estados não existentes no  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ .





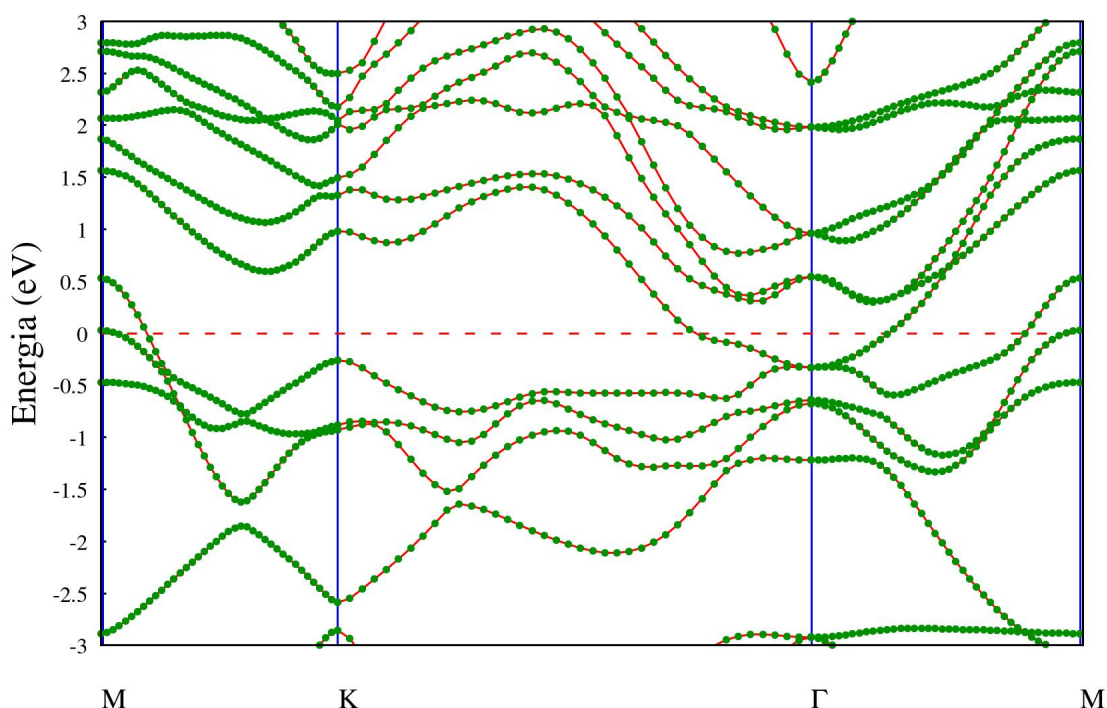
**Figura 21.** Decomposição  $lm$  da densidade de estados ( $lm$ -DoS) sobre cada elemento do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ . (a) C e Ti; (b) Ti; (c) Mo e O; (d) Mo; (e) C e (f) O.



**Figura 22.** Visão, ao longo do vetor de rede **a**, do MXene  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ . Destacam-se a diferença estrutural da primeira camada de oxigênio (com os átomos em laranja) e a segunda (com os átomos em vermelho) em relação aos átomos de molibdênio.

Em relação aos metais de transição, para o molibdênio o perfil de densidade de estados ficou mais distribuído entre -8 e 7 eV em relação ao  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ , com maior contribuição para estados excitados; no caso do titânio, não se notam mudanças significativas.

### 6.9 Estrutura de bandas do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$



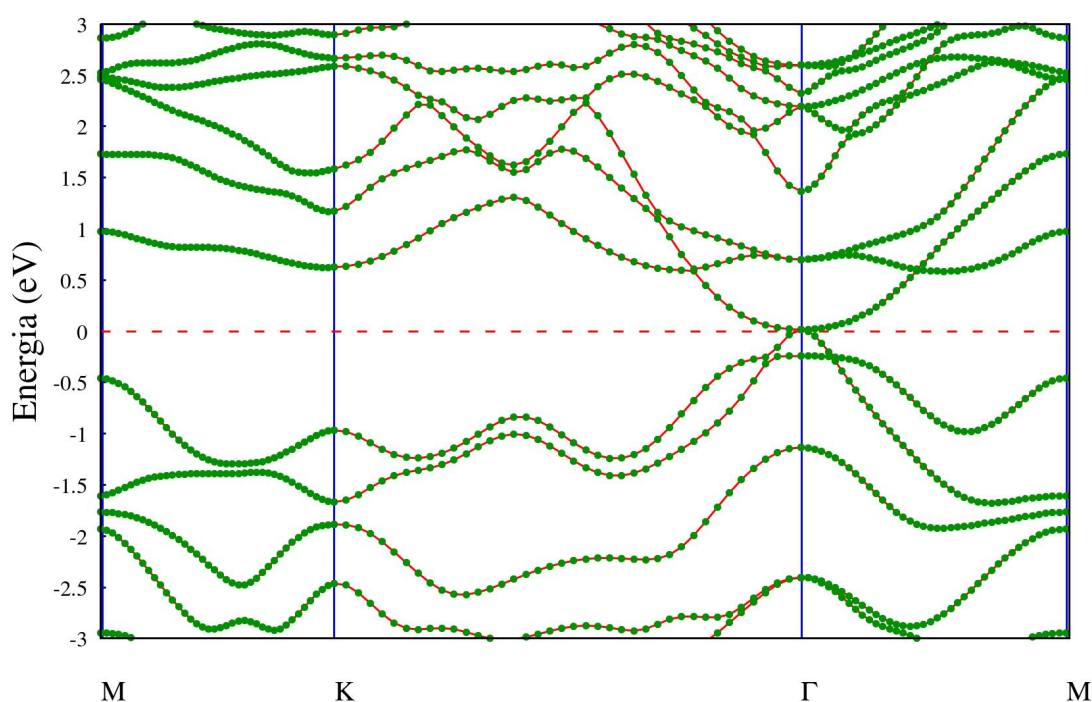
**Figura 23.** Estrutura de bandas do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ . Os pontos verdes indicam os valores de energia obtidos nos diferentes pontos k que compõem o caminho M-K- $\Gamma$ -M. A linha tracejada vermelha demarca a posição do nível de Fermi.

Através da topologia de bandas mostrada na figura 23, infere-se pelo cálculo em nível DFT deste carbeto duplo de molibdênio que o comportamento eletrônico previsto para este material é de um metal, o que concorda com resultados já publicados na literatura (ANASORI *et al.*, 2015; GAO *et al.*, 2020). Neste caso, não há *bandgap* entre a banda de valência e a banda de condução, e estas se sobrepõem em torno do ponto  $\Gamma$ .

Este resultado era esperado pelo fato de que a maioria dos MXenes não funcionalizados (do tipo pristino) possuem caráter metálico, tanto que esta propriedade os torna substitutos promissores em reações catalisadas por metais nobres em escala industrial, como paládio e platina, por serem mais baratos e exibirem propriedades moduláveis de acordo com a reação ou aplicação desejada.

### 6.10 Estrutura de bandas do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$

O gráfico de bandas na figura 24 mostra que o MXene  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  possui bandas de valência e de condução que praticamente se intersectam no ponto  $\Gamma$ .

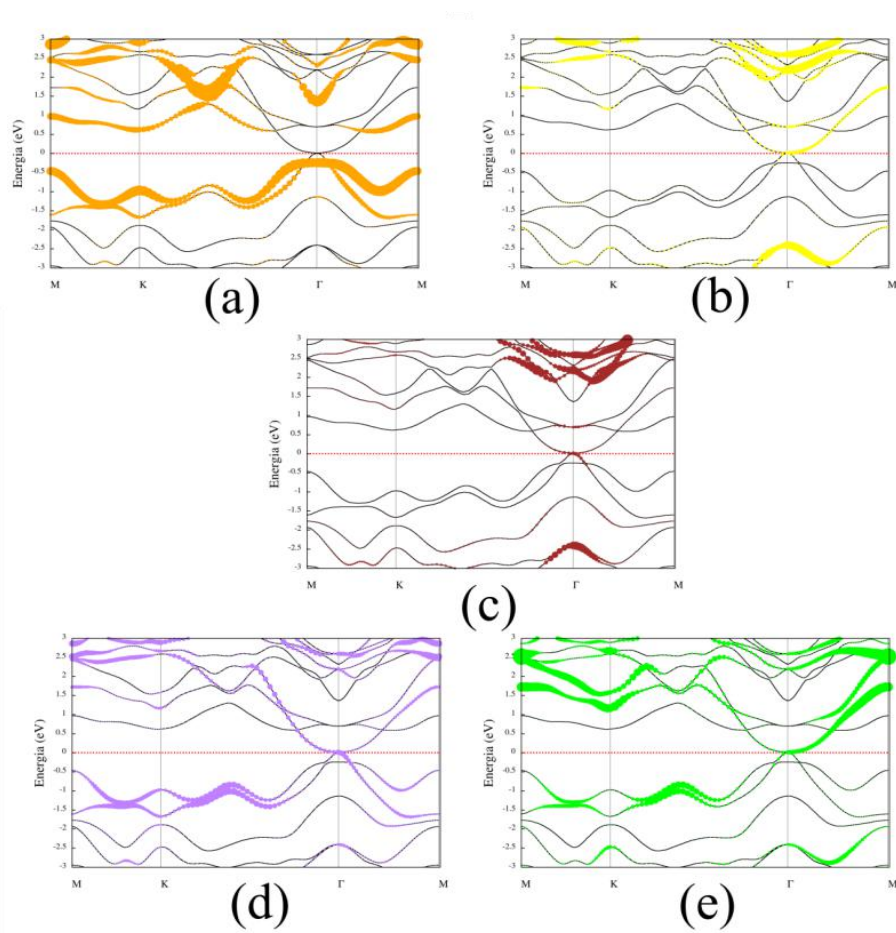


**Figura 24.** Estrutura de bandas do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  obtido com funcional PBE. Os pontos verdes indicam os valores de energia obtidos nos diferentes pontos k que compõem o caminho M-K- $\Gamma$ -M. A linha vermelha tracejada destaca a posição do nível de Fermi.

Uma vez que sua densidade de estados é reduzida nas proximidades do nível de Fermi (figura 16), pode-se dizer que seu comportamento eletrônico o situa como um semimetal neste nível de cálculo DFT com o funcional PBE. Não houve diferença significativa entre o perfil de bandas com spin *up* e spin *down*, indicando que o sistema convergiu para a configuração antiferromagnética.

Esta tendência das bandas próximas à região de *bandgap* terem formato plano por conta dos estados d localizados pode ser encontrada em outros materiais

bidimensionais contendo metais de transição, como o MoS<sub>2</sub> (AHMAD; MUKHERJEE, 2014).

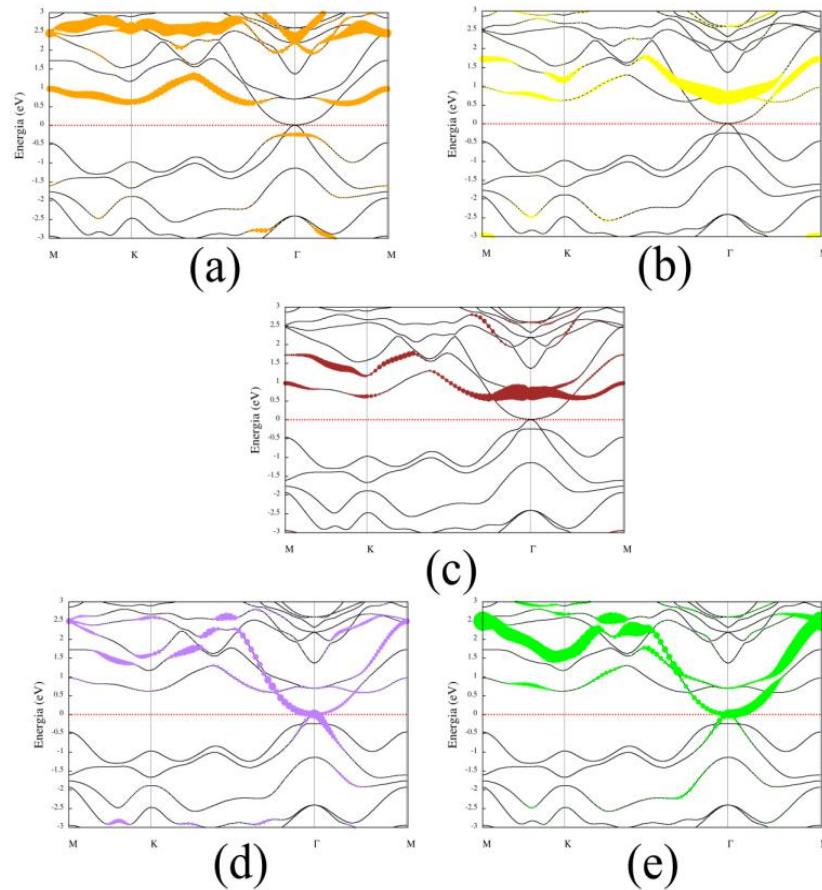


**Figura 25.** Projeção  $lm$  dos orbitais 4d do molibdênio sobre a estrutura de bandas do Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (a) Projeção do orbital 4d<sub>z2</sub>; (b) 4d<sub>yz</sub>; (c) 4d<sub>xz</sub>; (d) 4d<sub>xy</sub> e (e) 4d<sub>x2-y2</sub>.

.Em relação ao ponto  $\Gamma$ , na figura 25 os estados 4d<sub>x2-y2</sub> e 4d<sub>yz</sub> do molibdênio contribuíram mais para o fundo da banda de condução (FBC), enquanto 4d<sub>xy</sub> e 4d<sub>xz</sub> contribuíram predominantemente para o topo da banda de valência (TBV). O orbital 4d<sub>z2</sub> não demonstrou ter grande influência nesta região e teve contribuição majoritariamente localizada em algumas bandas, como TBV - 1, FBC +3 e FBC + 6.

No ponto  $\Gamma$ , a projeção dos orbitais 3d<sub>x2-y2</sub> e 3d<sub>xy</sub> do titânio predominam tanto no TBV como no FBC (figuras 26-d e 26-e), embora ocorra uma inversão de suas contribuições, conforme destacado por Li (LI, 2016). De modo geral, sua contribuição é maior para estados excitados, concordando com o cálculo de densidade de estados. As projeções de 3d<sub>yz</sub> e 3d<sub>xz</sub> são maiores sobre bandas mais

energéticas (FBC+1 e FBC+2), enquanto a de  $3d_{z^2}$  se concentra localmente em TBV-1 e em outras bandas mais energéticas, quando se consideram regiões mais afastadas do ponto  $\Gamma$ .



**Figura 26.** Projeção  $Im$  dos orbitais 3d do titânio sobre a estrutura de bandas do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ . (a) Projeção do orbital  $3d_{z^2}$ ; (b)  $3d_{yz}$ ; (c)  $3d_{xz}$ ; (d)  $3d_{xy}$  e (e)  $3d_{x^2-y^2}$ .

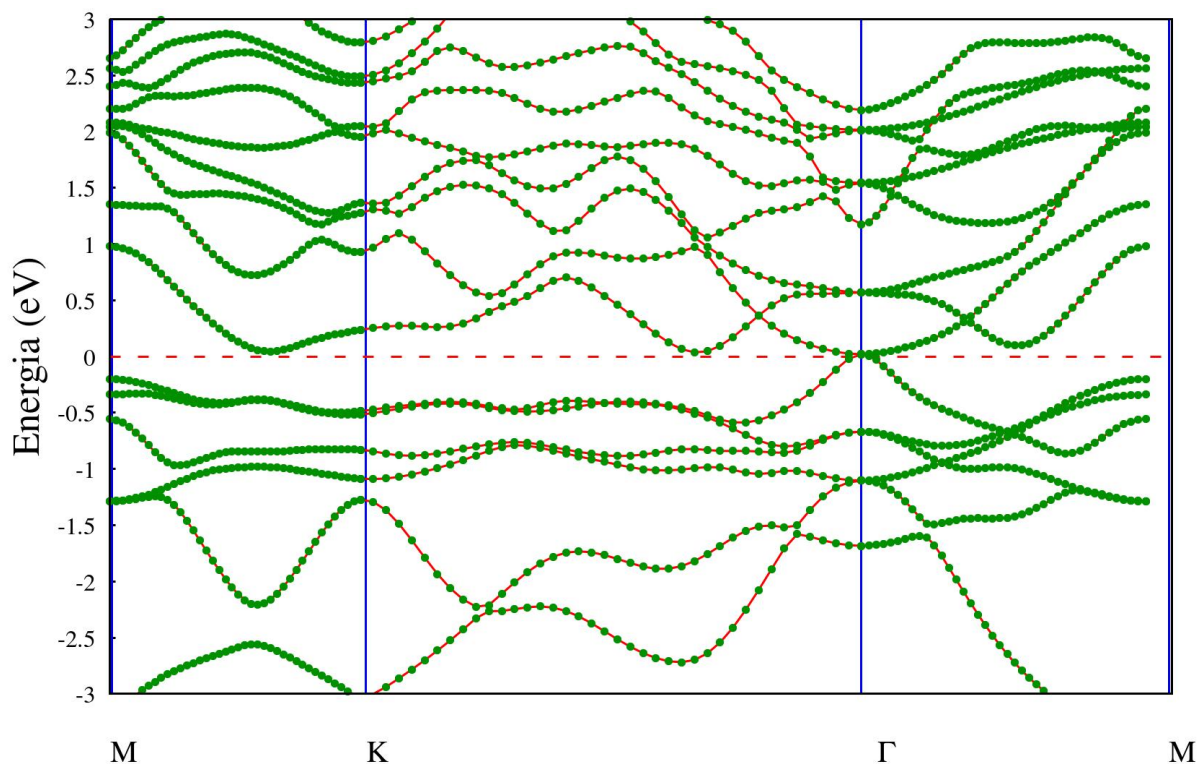
Uma análise geral das figuras 25 e 26 mostra que os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$  tanto do molibdênio como do titânio predominam no TBV e FBC, o que também foi observado em trabalhos anteriores (LI, 2016; KHAZAEI *et al.*, 2016).

### 6.11 Estrutura de bandas do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$

A comparação da estrutura de bandas do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$  (figura 27) com a do oxycarbeto  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  (figura 24) ressalta a presença de algumas mudanças topológicas, como a estabilização energética da banda TBV-1 no  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ , que refletem a diferença em número de átomos de oxigênio e, conseqüentemente, de elétrons explícitos nos cálculos de cada sistema.

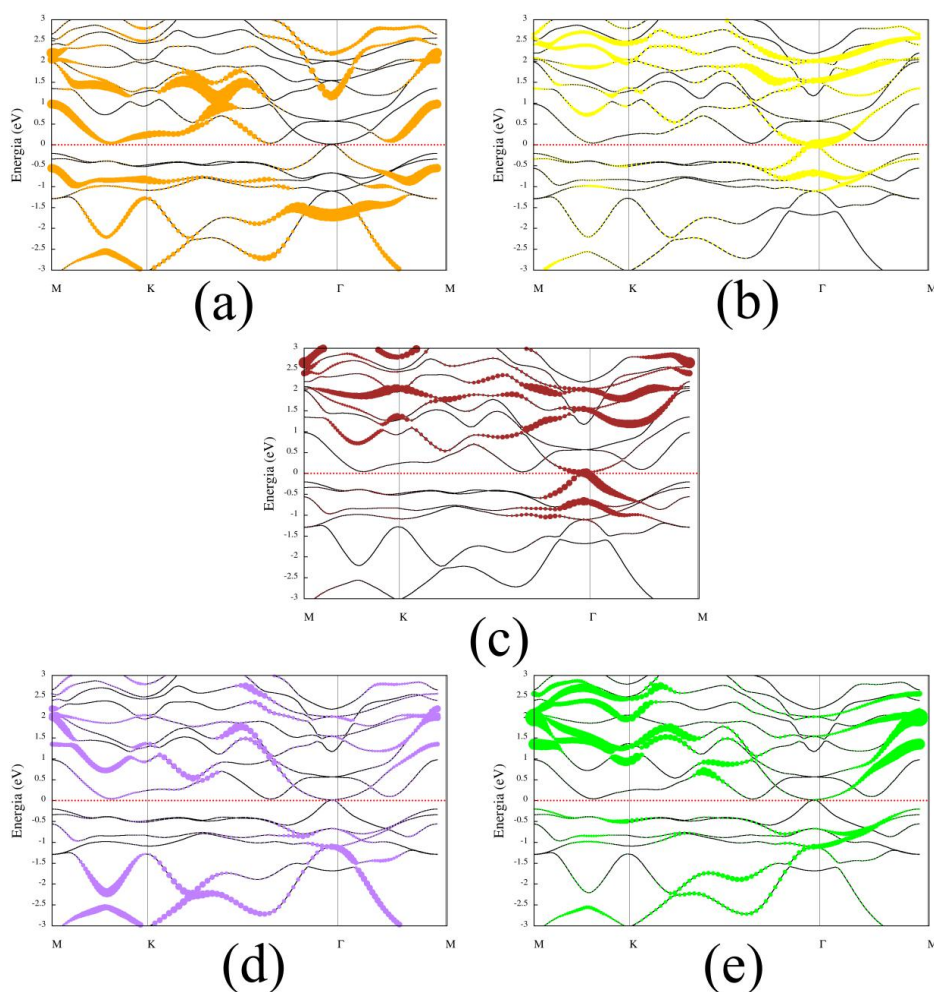


Contudo, ao analisar qualitativamente a região próxima ao nível de Fermi do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ , constata-se uma sobreposição pontual entre a banda de valência e banda de condução no ponto  $\Gamma$  muito similar ao  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ , sugerindo um caráter semimetálico.



**Figura 27.** Estrutura de bandas do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ . Os pontos verdes indicam os valores de energia obtidos nos diferentes pontos  $k$  que compõem o caminho M-K- $\Gamma$ -M. A linha tracejada vermelha demarca a posição do nível de Fermi.

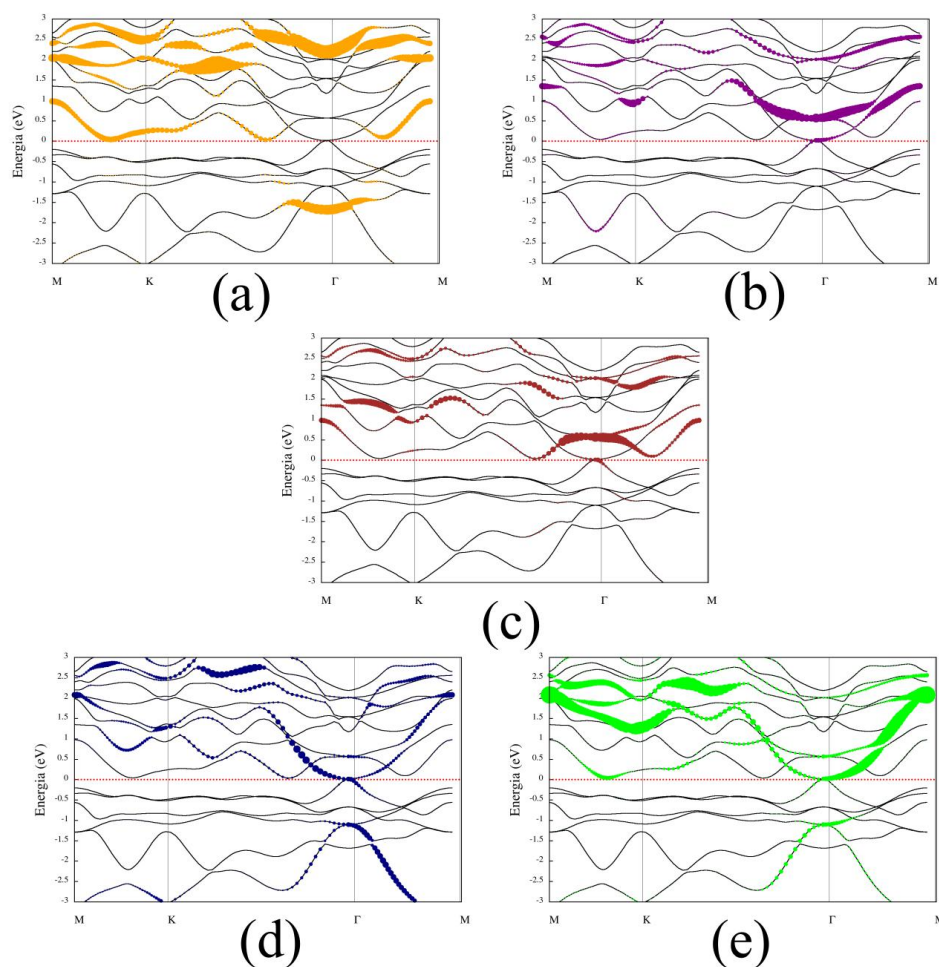
Pela figura 28, nota-se que os estados  $4d_{xz}$  e  $4d_{yz}$  do molibdênio no  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$  foram os que mais contribuíram tanto para o fundo da banda de condução (FBC) quanto para o topo da banda de valência (TBV) no ponto  $\Gamma$ , embora haja também pequena influência de  $4d_{x^2-y^2}$  e  $4d_{yz}$ . Porém, à semelhança do titânio no  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ , houve inversão da contribuição majoritária do orbital  $4d_{xz}$  no TBV para o orbital  $4d_{yz}$  no FBC.



**Figura 28.** Projeção  $Im$  dos orbitais 4d do molibdênio sobre a estrutura de bandas do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ . (a) Projeção do orbital  $4d_{z^2}$ ; (b)  $4d_{yz}$ ; (c)  $4d_{xz}$ ; (d)  $4d_{xy}$  e (e)  $4d_{x^2-y^2}$ .

Em relação ao ponto  $\Gamma$ , a contribuição dos orbitais  $3d_{x^2-y^2}$  e  $3d_{xy}$  do titânio continuou existindo nas proximidades do TBV e do FBC (figuras 29-d e 29-e), à semelhança do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ ; contudo, também se nota a participação dos orbitais  $3d_{xz}$  e  $3d_{yz}$  próximo ao nível de Fermi (figuras 29-b e 29-c). Outra mudança observada está na projeção proeminente dos orbitais  $3d_{x^2-y^2}$  e  $3d_{xy}$  sobre a banda TBV - 5.

A tabela 8 mostra um resumo das energias de *bandgap* calculadas para estes MXenes considerando a pequena distância entre as bandas de valência e condução nos oxicarbeto. As bandas de valência e de condução do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$  se sobrepõem no ponto  $\Gamma$ , conforme mostra a figura 30, e seu comportamento eletrônico previsto com o funcional PBE é metálico, independentemente da energia de corte.



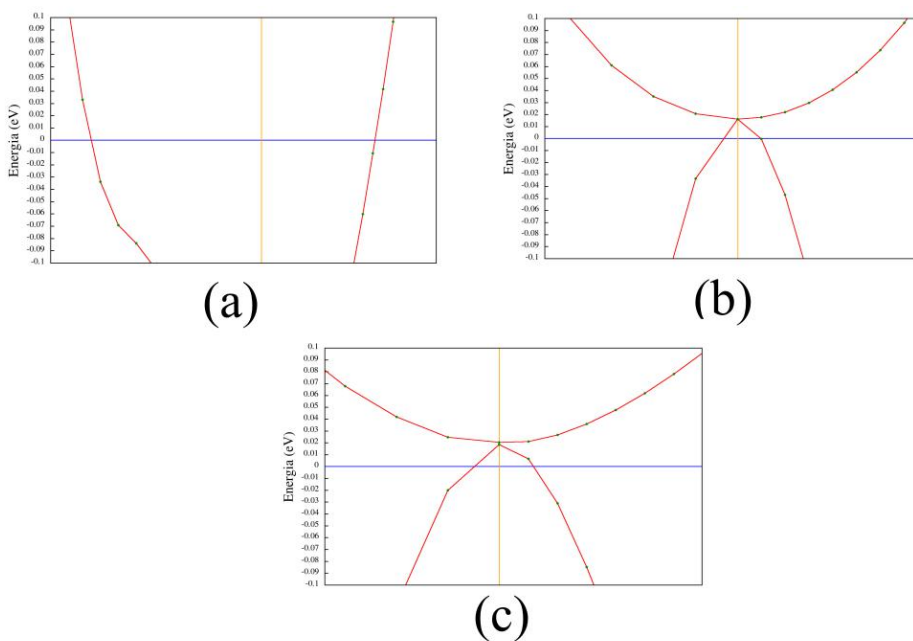
**Figura 29.** Projeção 1m dos orbitais 3d do titânio sobre a estrutura de bandas do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ . (a) Projeção do orbital  $3d_{z^2}$ ; (b)  $3d_{yz}$ ; (c)  $3d_{xz}$ ; (d)  $3d_{xy}$  e (e)  $3d_{x^2-y^2}$ .

Já os oxicarbeto  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  e  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$  são classificados neste nível de cálculo como semimetálicos, pois as bandas de valência destes MXenes cruzam o nível de Fermi e tocam a banda de condução no ponto  $\Gamma$  (figura 30). Houve pequena influência da energia de corte otimizada, de 810 eV, na descrição desta propriedade (tabela 8), porém os valores de *bandgap* entre banda de valência e banda de condução obtidos para  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  e  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$  foram bem pequenos e comparáveis à ordem de grandeza do erro em nível DFT.



**Tabela 8.** Energia de *bandgap* calculadas para  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  e  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ , em diferentes energias de corte, e classificação destes materiais quanto à condutividade eletrônica.

Sistema	Energia de corte (eV)	Energia de <i>bandgap</i> (eV)	Condutividade eletrônica
$\text{Mo}_2\text{TiC}_2$	520	-	Metálico
	810	-	
$\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$	520	0,0001	Semimetálico
	810	0,0013	
$\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$	520	0,0018	Semimetálico
	810	0,0022	



**Figura 30.** Estrutura de bandas ampliada nas vizinhanças do ponto  $\Gamma$ , na faixa de -0,1 e 0,1 eV em torno do nível de Fermi (cuja posição relativa é indicada pela reta azul), para os MXenes (a)  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ , (b)  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  e (c)  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ .

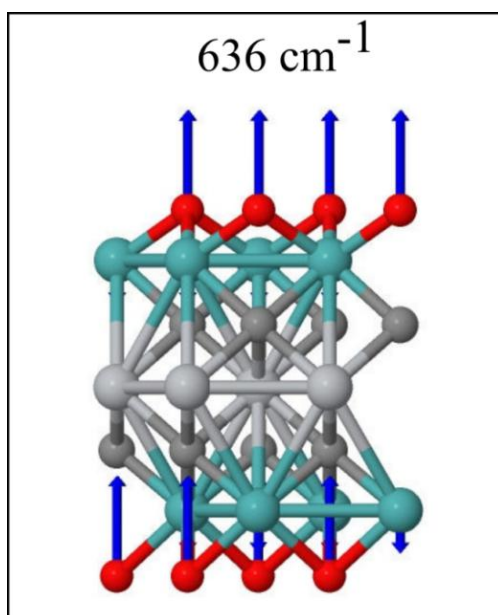
### 6.12 Simulação dos espectros de infravermelho do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ , $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ e $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$

Os modos vibracionais calculados por Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT) foram visualizados no programa Jmol, e os mais intensos do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  e do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$  são mostrados, respectivamente, nas figuras 31 e 32.

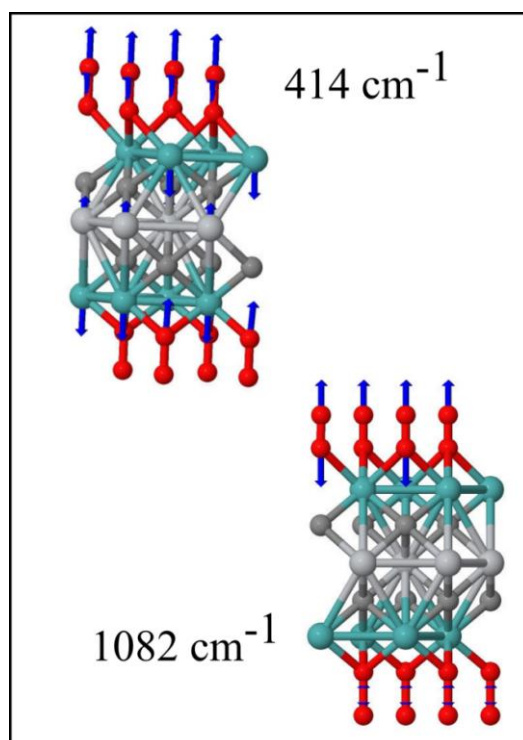
Para o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ , o modo vibracional em  $636\text{ cm}^{-1}$  recebe grande contribuição da deformação fora do plano da ligação Mo-O, sendo este o mais intenso neste oxicarbeto.

Já para o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ , predominam em seu espectro dois modos vibracionais: o estiramento ligação O-O, na superfície do material, em conjunto com a deformação da ligação Mo-O, em  $414\text{ cm}^{-1}$ , e outro modo vibracional com contribuição exclusiva do estiramento O-O, correspondendo a uma pequena banda em aproximadamente  $1082\text{ cm}^{-1}$ .

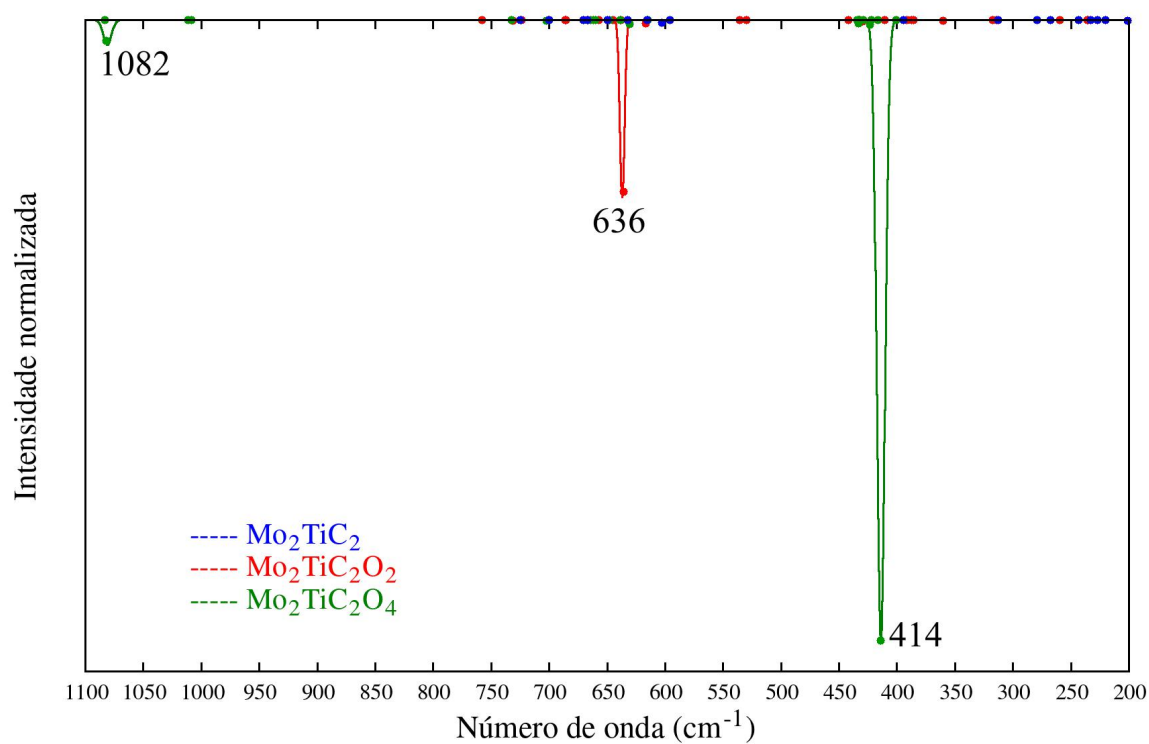
Na figura 33, nota-se que as bandas intensas presentes nos espectros dos oxicarbeto, em  $414$  e  $636\text{ cm}^{-1}$ , estão associadas a modos vibracionais que envolvem os átomos de molibdênio e oxigênio. Por outro lado, em todos os MXenes avaliados, os modos vibracionais com átomos de Ti e C, os quais se encontram na região interior do sólido e, dessa forma, possuem menor número de graus de liberdade, são bem pouco intensos e, por isso, não possuem bandas associadas nos espectros.



**Figura 31.** Modo vibracional mais intenso do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ . As setas azuis indicam a direção principal de vibração dos átomos de molibdênio (em verde) e oxigênio (em vermelho).



**Figura 32.** Modos vibracionais mais intensos do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ . As setas azuis indicam a direção principal de vibração dos átomos de molibdênio (em verde) e oxigênio (em vermelho).

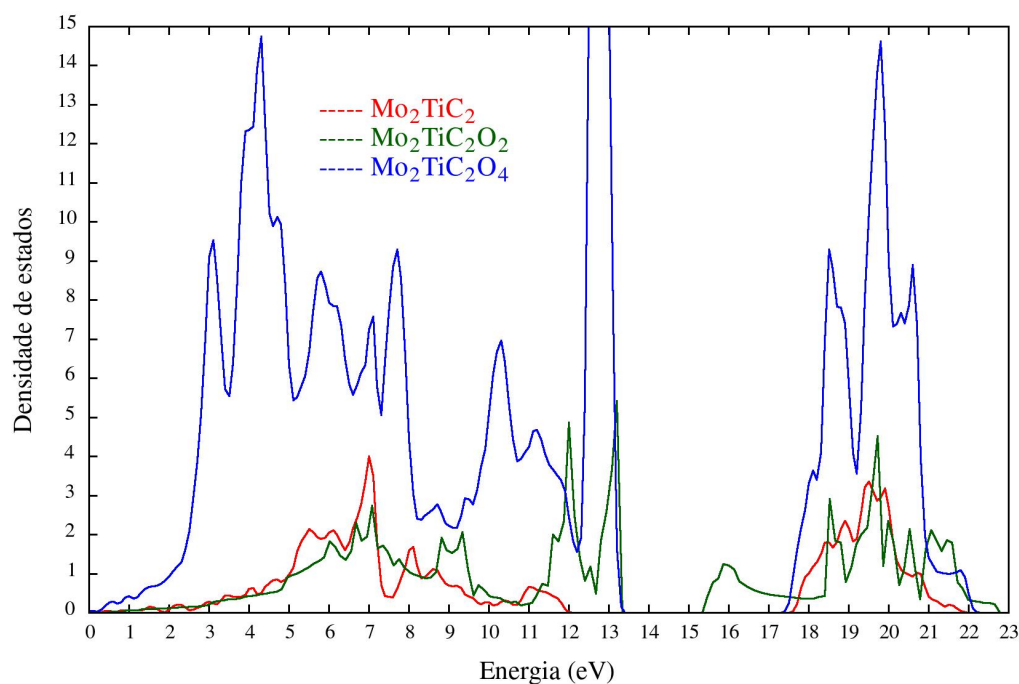


**Figura 33.** Espectros de infravermelho simulados do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  e  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$  por DFPT. As bandas mostradas no espectro foram obtidas por ajuste lorentziano dos dados calculados. As intensidades das bandas, sinalizadas por pontos, estão expressas em unidade arbitrária e foram normalizadas em relação à banda mais intensa dentre todos os três espectros. Os modos vibracionais do carbeto duplo  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ , cujas intensidades estão representadas por pontos azuis, foram bem menos intensos que os modos vibracionais dos oxicarbeto.

Estes resultados sugerem que o progresso da reação de oxidação do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$  e a possível formação das sucessivas camadas de oxigênio em sua superfície pode ser acompanhada experimentalmente por Espectroscopia de Infravermelho. Esta técnica é muito atrativa por ser, em geral, de baixo custo, não destrutiva e facilmente disponível em laboratório.

### 6.13 Densidade de estados de fônons

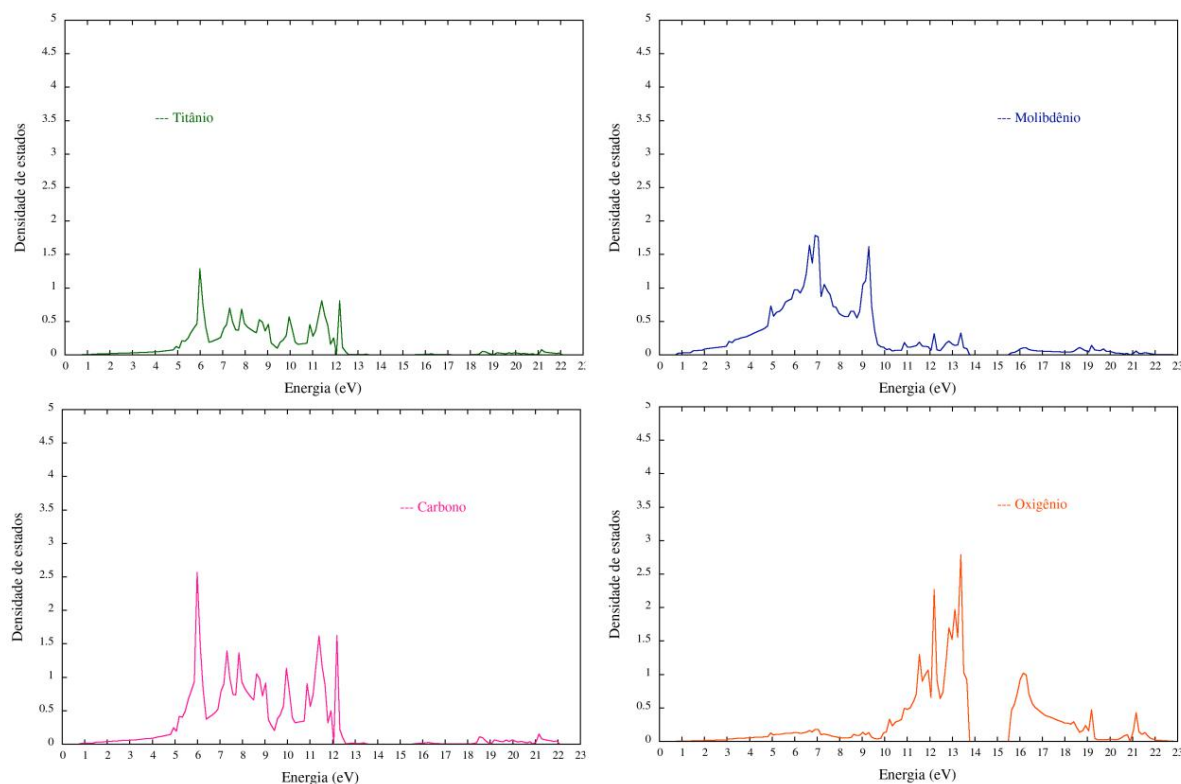
Na figura 34, são mostrados os gráficos de densidade de estados total de fônons para cada MXene. Para o carbeto duplo de molibdênio e titânio, ocorre um *bandgap* fonônico entre 12 e 17,5 eV que se estreita para uma região menor, de 14 a 15,5 eV, no  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ . Este resultado aponta para o surgimento de modos fônicos adicionais pela presença de átomos de oxigênio.



**Figura 34.** Densidade de estados de fônons total dos MXenes.

No  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ , a densidade de estados aumenta drasticamente em comparação com os demais MXenes e é marcada por estados bem localizados, como aqueles com energia em torno de 13 eV. Este comportamento pode ser atribuído a vibrações locais dos átomos superficiais de oxigênio.

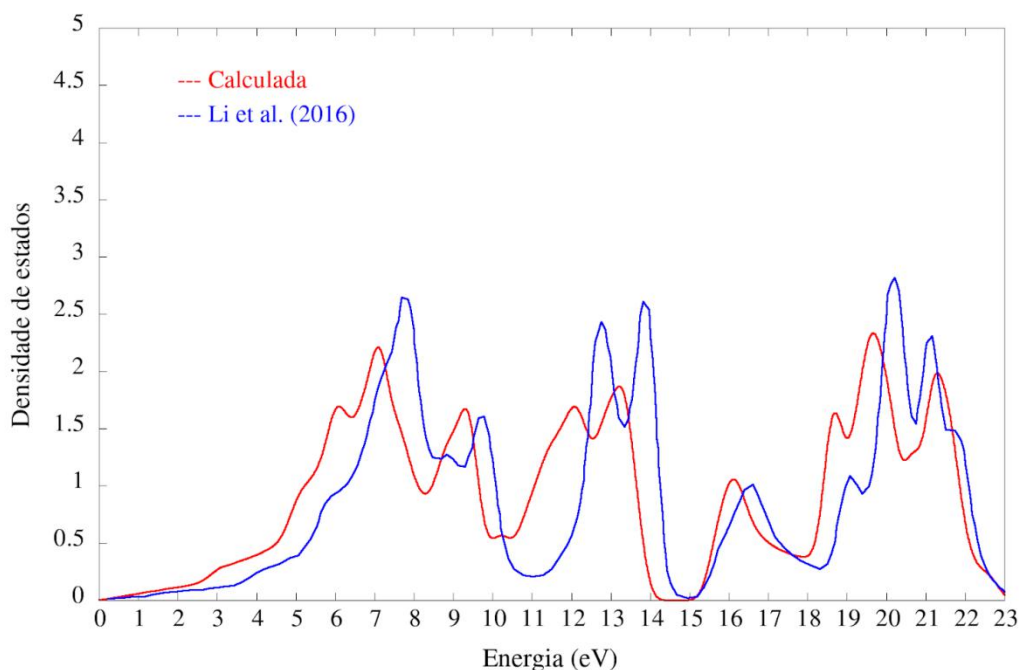
Ao analisar a densidade de estados de fônons do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  projetada nos átomos (figura 35), nota-se uma maior contribuição do oxigênio para estados excitados e do molibdênio, para estados de menor energia. Os átomos de carbono e titânio apresentam boa sobreposição dos seus estados, assim como na densidade de estados eletrônicos.



**Figura 35.** Projeção da densidade de estados de fônons (PDOS) do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  sobre os átomos de titânio, molibdênio, carbono e oxigênio.

Ao comparar o gráfico de TDOS obtido nas condições de cálculo mais próximas de Li (figura 36), percebe-se que há uma boa correspondência no número de picos e densidade de estados, além da ausência de estados em torno de 15 eV. Por outro lado, há um pequeno deslocamento hipsocrômico em cerca de 1 eV para os quatro primeiros picos e menor diferença de energia entre os dois últimos picos. Estas diferenças podem ter resultado da falta de conhecimento total dos parâmetros

escolhidos em seu trabalho e, principalmente, do tamanho da supercélula e malha de pontos k.



**Figura 36.** Comparação da densidade de estados total (TDOS) dos fônons calculada com a reportada por Li (2016).

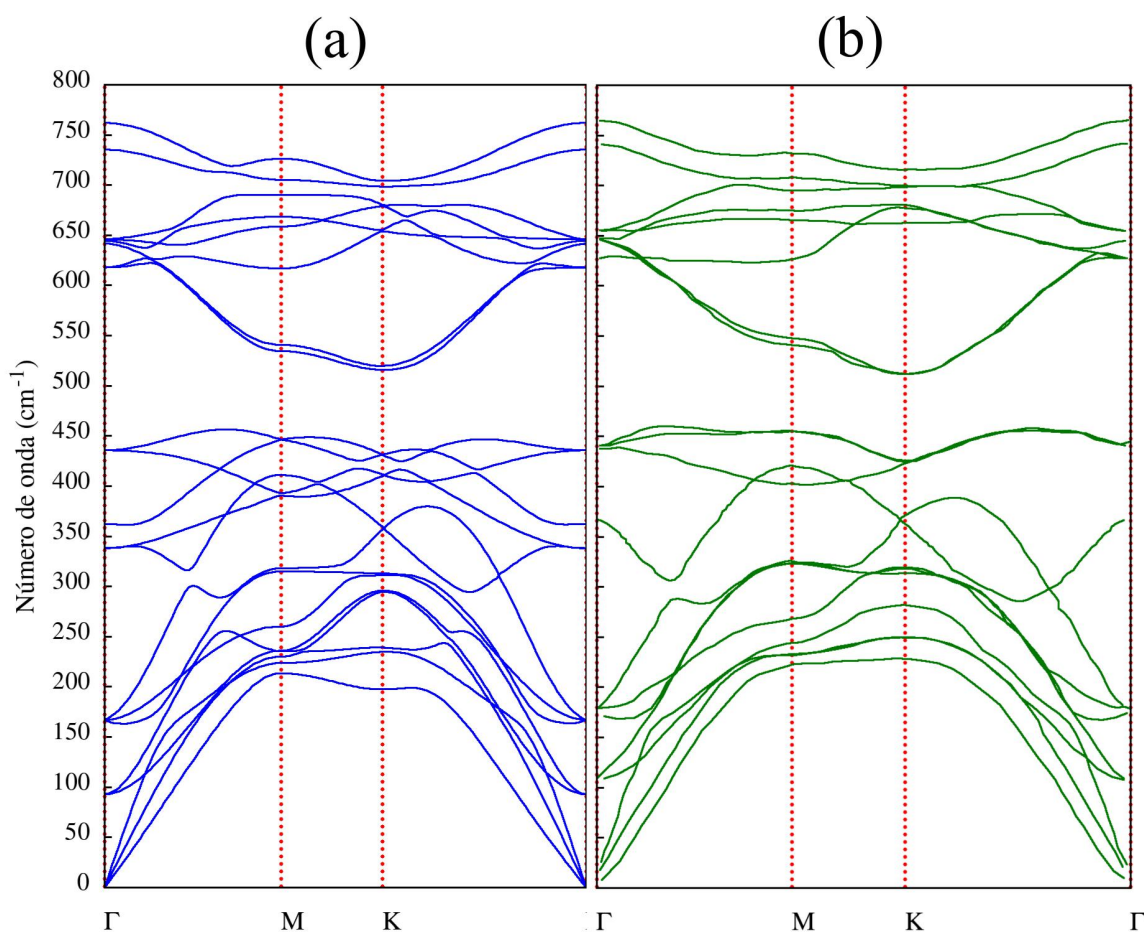
#### 6.14 Estrutura de bandas dos fônons

A dispersão de fônons calculada para supercélulas 2x2x1 do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$  (com 20 átomos) e  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  (com 28 átomos) e  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$  (com 32 átomos) previamente otimizadas em uma malha 3x3x1, ferramenta pela qual é possível avaliar se estas estruturas são dinamicamente estáveis ou não, é mostrada nas figuras 37, 38 e 39, respectivamente. A escolha do tamanho de supercélula e malha de pontos k pequenos foi motivada pelo grande aumento do custo computacional do cálculo quando se optava por uma supercélula maior ou malha de pontos k mais densa, inviabilizando a convergência no tempo disponível.

Ao todo, foram calculados 60 modos vibracionais para o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ , 84 modos vibracionais para o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  e 96 modos para  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ , isto é, todos os modos fonônicos esperados para estas estruturas, o que inclui 3 fônons acústicos e  $3N - 3$  fônons ópticos.

Em ambos os cálculos, foram identificadas três frequências imaginárias de baixa energia (com número de onda entre 0,04 e 0,01  $\text{cm}^{-1}$ ) no ponto  $\Gamma$ , as quais não aparecem nos gráficos de dispersão. A visualização destes modos no programa Jmol, com o arquivo de saída OUTCAR, sugere, tanto para  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$  como para  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ , que se tratam de 3 modos de vibração translacional associados a fônons acústicos. A princípio, eles não indicariam propriamente a instabilidade dinâmica destas estruturas, mas podem ser provocados por erro numérico do cálculo.

Há uma boa concordância qualitativa não só na dispersão de fônons calculada neste trabalho para o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  (figura 37-a) com a obtida por Kazhaei e colaboradores (figura 37-b), como também no número de onda dos modos fônicos calculados no ponto  $\Gamma$  (tabela 9). Para fins de comparação destes MXenes com outros materiais bidimensionais, o  $\text{MoS}_2$  apresenta número de onda máximo em 475  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto nanofolhas de grafeno exibem número de onda máximo de 1600  $\text{cm}^{-1}$  (KAZHAEI *et al.*, 2016).



**Figura 37.** Gráfico de dispersão de fônons do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ , ao longo do caminho  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ . (a) Dispersão de fônons calculada neste trabalho em supercélula  $2 \times 2 \times 1$  e malha  $(3 \times 3 \times 1)$ . (b) Dispersão de fônons reportada por Kazhaei e colaboradores (KAZHAEI *et al.*, 2016).

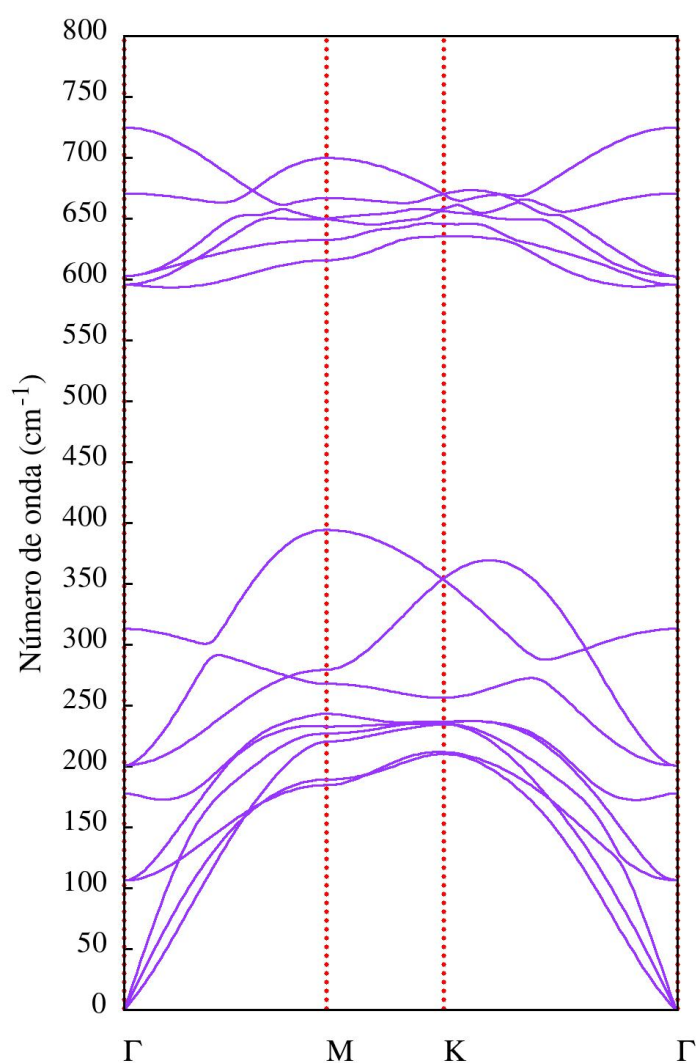
**Tabela 9.** Comparação do número de onda dos modos fonônicos do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  no ponto  $\Gamma$ .

Modos fonônicos no ponto $\Gamma$ calculados neste trabalho ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modos fonônicos no ponto $\Gamma$ (KAZHAEI <i>et al.</i> , 2016) ( $\text{cm}^{-1}$ )
91,66	104,79
165,90	174,91
361,65	366,79
436,36	439,85
618,18	628,04
644,69	647,23
735,61	743,17
762,12	766,78

Nas figuras 38, 39 e 40, as três primeiras bandas situadas aproximadamente entre 0 e  $300 \text{ cm}^{-1}$  que se anulam no ponto  $\Gamma$  correspondem aos ramos acústicos. Além disso, nota-se na figura 39 a presença de 6 bandas tipicamente do ramo ótico na região entre  $450$  e  $650 \text{ cm}^{-1}$  do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ , enquanto nesta mesma faixa de número de onda, para o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  há 8 bandas.

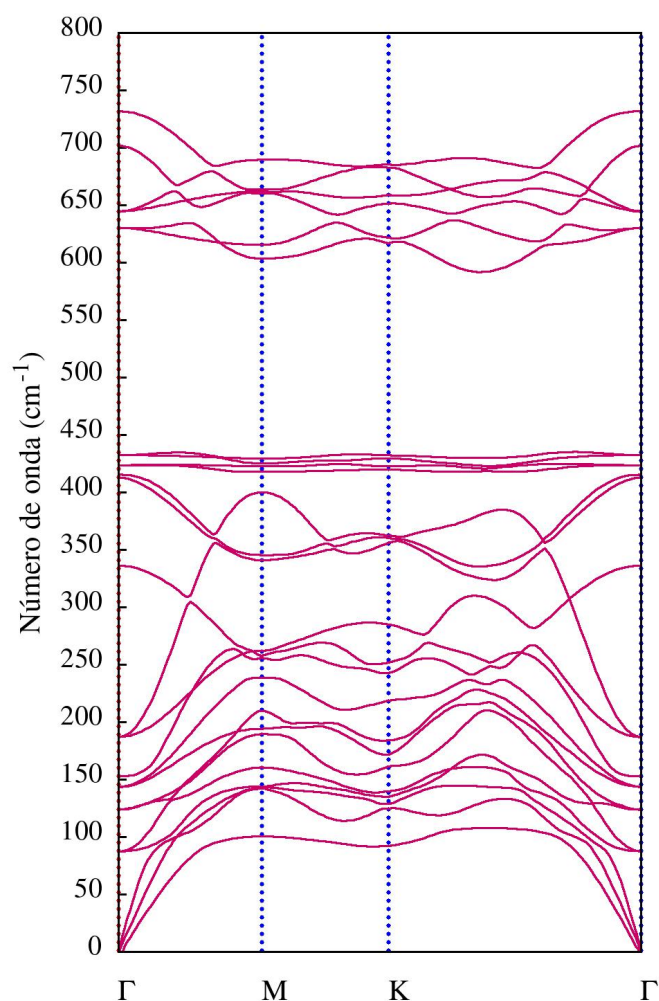
Comparando a dispersão de fônons do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$  (figura 38) com a do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  (figura 37), verifica-se nesta a presença de duas bandas entre  $450$  e  $650 \text{ cm}^{-1}$  que podem estar relacionadas a modos ópticos adicionais devido à funcionalização do MXene com oxigênio, já que outros tipos de MXenes apresentam bandas adicionais entre  $400$  e  $600 \text{ cm}^{-1}$  pela presença de grupos funcionais terminais em sua superfície (CHAMPAGNER; CHARLIER, 2020).





**Figura 38.** Gráfico de dispersão de fônons do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ , ao longo do caminho  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ .

Já no caso do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ , notam-se, no gráfico da figura 39, várias bandas planas (comumente denominadas na literatura como *flat bands*) em torno de  $414 \text{ cm}^{-1}$ , que não mudam muito em número de onda com relação ao vetor de onda  $k$ . Ao terem seus modos fonônicos correspondentes visualizados no Jmol, estas bandas podem ser associadas a vibrações locais dos átomos de oxigênio da rede, refletindo o efeito da funcionalização da superfície na estrutura de fônons deste material.



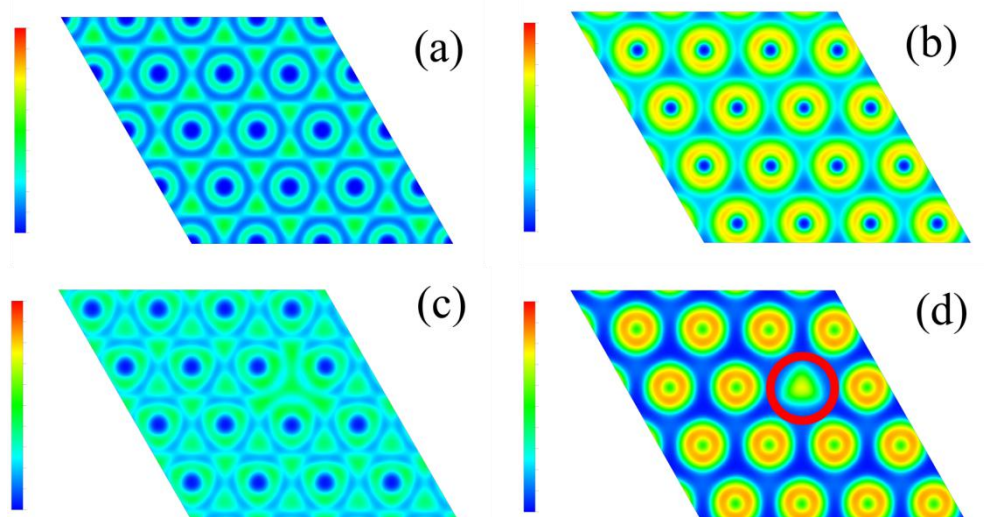
**Figura 39.** Gráfico de dispersão de fônons do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$ , ao longo do caminho  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ .

### 6.15 Função de localização eletrônica do $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ com defeito de oxigênio

A função de localização eletrônica calculada para o MXene com um defeito de oxigênio (figura 40) possui aspecto similar à reportada por Khaledialidusti e colaboradores (KHALEDIALIDUSTI *et al.*, 2020), e mostra que a remoção de um grupo terminal influencia significativamente a densidade eletrônica na superfície imediatamente anterior, composta por átomos de molibdênio.

Nas figura 40-a e 40-c, nota-se um caráter predominantemente metálico nos planos atômicos do molibdênio e titânio. Por outro lado, em 40-d, ocorre acentuada localização eletrônica devido à superfície terminada em oxigênio, dada a eletronegatividade considerável deste elemento em relação aos demais. Também se percebe qualitativamente que, no plano dos átomos do molibdênio, formou-se uma

região de maior densidade eletrônica devido à vacância de oxigênio. Assim, este resultado sugere que a formação de defeitos na superfície do MXene favorece a existência de densidade eletrônica localizada, sendo uma característica desejável para a adsorção da molécula eletrofílica de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 40.** Mapa da função de localização eletrônica do MXene, obtida por visualização do arquivo de saída ELFCAR no programa VESTA. As regiões com cor mais próxima ao vermelho possuem maior localização eletrônica, enquanto as de cor mais próxima ao azul possuem densidade eletrônica mais deslocalizada. As seções são planos perpendiculares ao vetor recíproco  $c$  e representam os planos dos átomos de (a) titânio, (b) carbono, (c) molibdênio e (d) oxigênio. O círculo vermelho ressalta a região na qual se formou a vacância de oxigênio.

### 6.16 Energia de formação de defeitos no MXene

A partir das equações 56 e 57 (vide Seção 5.15), foram calculadas as energias de formação de um e dois defeitos adjacentes de oxigênio na superfície do MXene  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ , considerando a reação de redução em fase gasosa. Nota-se que seus valores são comparáveis em magnitude (tabela 10), sugerindo que o sistema real pode ser adequadamente tratado com  $\text{H}_2$  para gerar estas vacâncias.

Além disso, os valores encontrados são bastante próximos aos reportados por Qian e colaboradores, e reforçam que os MXenes, em geral, são capazes de manter a estabilidade estrutural mesmo com menor cobertura de grupos funcionais na sua superfície, conforme apontam resultados de Ashton e colaboradores (ASHTON *et al.*, 2016).

Por outro lado, outros cálculos devem ser efetuados para avaliar a viabilidade cinética da redução de sua superfície oxidada, inclusive explorando o uso de outros agentes redutores.

**Tabela 10.** Energia calculada para a formação do MXene  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  com uma vacância de oxigênio ( $\text{MXene-O}_v$ ) e com uma segunda vacância de oxigênio, adjacente a outra vacância pré-existente ( $\text{MXene-2O}_v$ ).

Espécie formada	Espécie precursora	Energia de formação obtida no trabalho (eV)	Energia de formação obtida no trabalho (kcal/mol)	Energia de formação (QIAN et al., 2021) (eV)
$\text{MXene-O}_v$	MXene sem defeito de O	0,968	22,323	1,18
$\text{MXene-2O}_v$	$\text{MXene-O}_v$	1,117	25,759	1,25

### 6.17 Energia de adsorção do $\text{CO}_2$

O cálculo da energia de adsorção do dióxido de carbono na superfície perfeita do  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ , mostrado na tabela 11, indica se tratar de um processo não espontâneo.

**Tabela 11.** Energia de adsorção do  $\text{CO}_2$  calculada na superfície perfeita do MXene  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ .

Sistema	Energia total sem entropia (eV)
MXene	-1050,42
$\text{CO}_2$ na fase gasosa	-22,95
$\text{MXene} + 2\text{CO}_2$	-1096,13
Energia de adsorção	0,19

É preciso destacar que o resultado com as duas moléculas de  $\text{CO}_2$  adsorvidas no MXene foi obtido com um cálculo que não convergiu completamente em termos das forças de Hellmann-Feynman, embora a variação de energia tenha convergido.

Este resultado se aproxima muito do reportado por Khaledialidusti e colaboradores (KHALEDIALIDUSTI *et al.*, 2020), de 0,21 eV. A energia envolvida é relativamente pequena, sugerindo que se trata de uma fissisorção.

Neste cálculo, a cobertura da superfície com duas moléculas de CO<sub>2</sub> foi adotada para evitar efeitos de borda. Eles surgem normalmente quando são consideradas no cálculo supercélulas muito pequenas, nas quais a correção de van der Waals não é adequadamente contabilizada. Por se tratar de um material bidimensional, esta estratégia também pode evitar a formação indesejada de um momento de dipolo elétrico espúrio na direção da superfície usada para a adsorção, capaz de alterar o pequeno valor de energia calculado.

Além disso, estes efeitos se mostraram importantes em cálculos preliminares nos quais era usada uma única molécula de CO<sub>2</sub>, pois nestes obtinham-se valores negativos de energia de adsorção.

## 6. CONCLUSÃO

A energia de corte ótima para os MXenes encontrada neste trabalho foi de 810 eV, embora seu elevado valor inviabilize seu uso em cálculos com maior demanda computacional e que não exigem valores tão acurados de energia (como otimização de geometria de supercélulas e energia de adsorção), porém, podendo ser considerado em cálculos de propriedades eletrônicas.

O MXene Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser classificado como um semimetal. Os elétrons d do molibdênio e titânio contribuem significativamente para os estados próximos ao nível de Fermi do Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, embora se perceba que a incorporação de outras camadas de oxigênio neste oxicarbeto duplo possui potencial para aumentar o *gap* de energia, como no caso de Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Através dos cálculos com DFPT, foi possível inferir que a Espectroscopia de Absorção no Infravermelho possui potencial para ser uma técnica promissora no acompanhamento *in situ* da incorporação de oxigênio no MXene Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>, visto que há uma banda intensa para cada oxicarbeto que não está presente no espectro do carbeto original que e pode servir como marcador de oxidação para este sistema.

A adsorção do  $\text{CO}_2$  na superfície perfeita do MXene não é favorecida termodinamicamente, mas potencialmente pode se tornar espontânea pela presença de vacâncias de oxigênio.

## 7. PERSPECTIVAS

Dentre as perspectivas deste trabalho, deseja-se futuramente:

- calcular a densidade de estados (DOS) e estrutura de bandas dos MXenes  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$  e  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_4$  com o funcional híbrido HSE06, já que o funcional PBE tende a subestimar a energia de *bandgap*;
- avaliar o efeito do acoplamento spin-órbita (SOC) nas propriedades eletrônicas destes MXenes;
- obter valores mais acurados de energia de adsorção do  $\text{CO}_2$  na superfície perfeita do MXene, explorando diferentes tipos de correções de van der Waals;
- calcular a energia de adsorção do  $\text{CO}_2$  nestes MXenes com diferentes tipos de defeitos e compará-la com a energia de adsorção de pequenas moléculas, como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , que podem estar presentes como reagentes ou produtos em sua reação de redução;
- realizar o estudo cinético da reação de redução do  $\text{CO}_2$  em  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ .

## 8. REFERÊNCIAS

- AHMAD, S.; MUKHERJEE, S. **A Comparative Study of Electronic Properties of Bulk MoS<sub>2</sub> and Its Monolayer Using DFT Technique: Application of Mechanical Strain on MoS<sub>2</sub> Monolayer**. Graphene, vol. 3, p. 52-59, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4236/graphene.2014.34008>. Acesso em: 24 out. 2021.
- AHMED, B.; GHAZALY, A.; ROSEN, J. **i-MXenes for Energy Storage and Catalysis**. Advanced Functional Materials, vol. 30, n. 47, 2000894, 2020. DOI: 10.1002/adfm.202000894.
- AKKUŞ, Ü. Ö.; BALCI, E.; BERBER, S. **Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub> MXene-based nanoscale pressure sensor**. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, vol. 116, p. 113762, 2020. DOI: 10.1016/j.physe.2019.113762.
- ANASORI, B.; XIE, Y.; BEIDAGHI, M.; LU, J.; HOSLER, B.C.; HULTMAN, L.; KENT, P.R.C.; GOGOTSI, Y.; BARSOUM, M.W. **Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes)**. American Chemical Society, vol. 9, n. 10, p. 9507–9516, 2015. DOI: 10.1021/acsnano.5b03591.
- ANASTAS, P.; EGHBALI, N. **Green Chemistry: principles and practice**. Chemical Society Reviews, vol. 39, p. 301-302, 2010. DOI: 10.1039/b918763b.
- ASHTON, M.; MATHEW, K.; HENNIG, R.G.; SINNOTT, S.B. **Predicted Surface Composition and Thermodynamic Stability of MXenes in Solution**. Journal of Physical Chemistry C, vol. 120, n. 6, p. 3550–3556. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11887.
- BECKE, A. D.; EDGECOMBE, K. E. **A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems**. The Journal of Chemical Physics, vol. 92, n. 9, p. 5397–5403, 1990. DOI: 10.1063/1.458517.
- BLÖCHL, P. E.; JEPSEN, O.; ANDERSEN, O. K. **Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations**. Physical Review B, vol. 49, n. 23, p. 16223–16233, 1994. DOI: 10.1103/physrevb.49.16223.
- BRÜESCH, P. **Phonons: Theory and Experiments I - Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces**. 1. ed. Berlim: Springer-Verlag, 1982. 261 p.

Carbon Dioxide. **NASA – Global Climate Change**. Disponível em: <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>. Acesso em: 24 mar. 2021.

CHAMPAGNE, A.; CHARLIER, J.-C.; **Physical properties of 2D MXenes: from a theoretical perspective**. Journal of Physics: Materials, vol. 3, 032006, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab97ee>. Acesso em: 19 out. 2021.

CHEN, Q. D.; YUAN, S. F.; DAI, J. H.; SONG, Y. **Functionalized  $M_2TiC_2T_x$  MXenes ( $M = Cr$  and  $Mo$ ;  $T = F, O$ , and  $OH$ ) as high performance electrode materials for sodium ion batteries**. Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 23, n. 2, p. 1038-1049, 2021. DOI: 10.1039/D0CP01846E.

DUDAREV, S.L.; BOTTON, G.A.; SAVRASOV, S.Y.; HUMPHREYS, C.J.; SUTTON, A.P. **Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study**. Physical Review B, vol. 57, p. 1505, 1998.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Green Chemistry**. Disponível em: <https://www.epa.gov/greenchemistry>. Acesso em: 22 out. 2021.

FU, C.-L.; HO, K.-M. **First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties of transition metals: Applications to Nb and Mo**. Physical Review B, vol. 28, n. 10, p. 5480–5486, 1983. DOI:10.1103/physrevb.28.5480.

FU, Z.; ZHANG, S.; LEGUT, D.; GERMANN, T.C.; SI, C.; DU, S.; FRANCISCO, J.S.; ZHANG, R. **A synergetic stabilization and strengthening strategy for two-dimensional ordered hybrid transition metal carbides**. Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 20, n. 47, p. 29684-29692, 2018. DOI: 10.1039/C8CP06458J.

FUENTEALBA, P.; CHAMORRO, E.; SANTOS, J. **Theoretical and Computational Chemistry - Volume 19**. Elsevier, 2007. 321 p.

GAO, Y.; CAO, Y.; ZHOU, H.; SUN, X.; GU, Y.; ZHUANG, G.; DENG, S.; ZHONG, X.; WEI, Z.; LI, X.; WANG, J.  **$Mo_2TiC_2$  MXene: A Promising Catalyst for Electrocatalytic Ammonia Synthesis**. Catalysis Today, vol. 339, p. 120-126, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.12.029.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Inhomogeneous Electron Gas**. Physical Review, vol. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964. ISSN 0031-899X.



KAZHAEI, M.; RANJBAR, A.; ARAI, M.; YUNOKI, S. **Topological insulators in the ordered double transition metals  $M'_2M''C_2$  MXenes ( $M' = Mo, W$ ;  $M'' = Ti, Zr, Hf$ ).** Physical Review B, vol. 94, 125152, 2016.

KHALEDIALIDUSTI, R.; MISHRA, A.K.; BARNOUSH, A. **Atomic defects in monolayer ordered double transition metal carbide ( $Mo_2TiC_2T_x$ ) MXene and  $CO_2$  adsorption.** Journal of Materials Chemistry C, vol. 8, p. 4771, 2020.

KITTLE, C. **Introduction to Solid State Physics.** 8 ed. John Wiley & Sons, 2005. 680 p.

LI, R.; ZHANG, Y.; LI, M.; WANG, Y. **Adsorption behaviors of  $NH_3$  and HCl molecules on Fe-based crystal planes: A DFT study.** Chemical Engineering Science, vol. 246, 1169762, 2021. DOI: 10.1016/j.ces.2021.116976.

LI, S.; HE, J.; NACHTIGALL, P.; GRAJCIAR, L.; BRIVIO, F. **Control of spintronic and electronic properties of bimetallic and vacancy-ordered vanadium carbide MXenes via surface functionalization.** Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 21, n. 46, p. 25802-25808, 2019. DOI: 10.1039/C9CP05638F.

MADGE, Graham. **Atmospheric carbon dioxide to pass iconic threshold.** Met Office, 8 jan. 2021. Disponível em: <https://www.metoffice.gov.uk/about-us/press-office/news/weather-and-climate/2021/2021-carbon-dioxide-forecast>. Acesso em: 14 out. 2021.

MALLAKPOUR, S.; BEHRANVAND, V.; HUSSAIN, C.M. **MXenes-based materials: Structure, synthesis, and various applications.** Ceramics International, vol. 47, n. 19, p. 26585-26597, 2021. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.06.107.

MORALES-GARCÍA, A.; CALLE-VALLEJO, F.; ILLAS, F. **MXenes: New Horizons in Catalysis.** ACS Catalysis, vol. 10, n. 22, p. 13487–13503, 2020.

NAGUIB, M.; MOCHALIN, V.N.; BARSOUM, M.W.; GOGOTSI, Y. **25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials.** Advanced Materials, vol. 26, n. 7, p. 992-1005, 2014. DOI: 10.1002/adma.201304138.

NGUYEN, T. P.; NGUYEN, D.M.T.; TRAN, D.L.; LE, H. K.; VO, D.-V. N.; LAM, S. S.; VARMA, R. S.; SHOKOUHIMEHR, M.; NGUYEN, C.C.; LE, Q. V. **MXenes:**

**Applications in electrocatalytic, photocatalytic hydrogen evolution reaction and CO<sub>2</sub> reduction.** *Molecular Catalysis*, 486, 110850, 2020. DOI: 10.1016/j.mcat.2020.110850.

PODROJKOVÁ, N.; SANS, V.; ORIŇAK, A.; ORIŇAKOVÁ, R. **Recent Developments in the Modelling of Heterogeneous Catalysts for CO<sub>2</sub> Conversion to Chemicals.** *ChemCatChem*, vol. 12, p. 1802, 2020. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cctc.201901879>.

Acesso em 19 set. 2020.

OLIVEIRA, R. R. **Hidrodessoxigenação de ácido acrílico catalisada por carbeto de molibdênio.** 2017, 145 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

PERSSON, I.; HALIM, J.; LIND, H.; HANSEN, T.W.; WAGNER, J. B.; NÄSLUND, L.; DARAKCHIEVA, V.; PALISAITIS, J.; ROSEN, J.; PERSSON, P. **2D Transition Metal Carbides (MXenes) for Carbon Capture.** *Advanced Materials*, v. 11, n. 2, 1805472, 2019. DOI: 10.1002/adma.201805472.

QIAN, X.; LI, L.; LI, Y.; LIU, Z.; TIAN, Z.; ZHAN, C.; CHEN, L. **Theoretical investigation of defective MXenes as potential electrocatalysts for CO reduction toward C<sub>2</sub> products.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, 12431, 2021.

QUESNE, M. G.; SILVERI, F.; LEEUW, N. H.; CATLOW, C. R. A. **Advances in Sustainable Catalysis: A Computational Perspective.** *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, p.182, 2019. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2019.00182/full>. Acesso em: 22 out. 2021.

SHAHZAD, F.; IQBAL, A.; KIM, H.; KOO, C. M. **2D Transition Metal Carbides (MXenes): Applications as an Electrically Conducting Material.** *Advanced Materials*, vol. 32, n. 51, 2002159, 2020. DOI: 10.1002/adma.202002159.

SI, C.; JIN, K.-H.; ZHOU, J.; SUN, Z.; LIU, F. **Large-Gap Quantum Spin Hall State in MXenes: d-Band Topological Order in a Triangular Lattice.** *Nano Letters*, vol. 16, n. 10, p. 6584–6591, 2016. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b03118.

SILVI, B.; SAVIN, A. **Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions**. *Nature*, vol. 371, n. 6499, p. 683–686, 1994. DOI: 10.1038/371683a0.

SYMSAI, R.; RODRÍGUEZ, J.R.; POL, V. G.; LE, Q.V.; BATOO, K.M.; ADIL, S.F.; PANDIARAJ, S.; MUTHUMAREESWARAN, M.R.; RASLAN, E.H.; GRACE, A.N. **Double transition metal MXene ( $\text{Ti}_x\text{Ta}_{4-x}\text{C}_3$ ) 2D materials as anodes for Li-ion batteries**. *Scientific Reports*, vol. 11, n. 1, 688, 2021. DOI: 10.1038/s41598-020-79991-8.

SOUZA, E. F. **Estudo Teórico do Processo de Adsorção e Dessulfurização do Tiofeno e seus Derivados Hidrogenados sobre Carbetos e Nitretos de Nióbio e Vanádio: Implicações para o Mecanismo de Hidrodessulfurização**. 2014, 191 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

TOGO, Atsushi; TANAKA, Isao. **First principles phonon calculations in materials science**. *Scripta Materialia*, volume 108, p. 1-5, 2015. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.07.021.

VANDERBILT, D. **Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism**. *Physical Review B*, v. 41, n. 11, p. 7892–7895, 1990.

VASP - Vienna Ab Initio Simulation Package. **About VASP**. Disponível em: <https://www.vasp.at/about/>. Acesso em: 04 out. 2021.

VASP - Vienna Ab Initio Simulation Package. **KPOINTS**. Disponível em: <https://www.vasp.at/wiki/index.php/KPOINTS>. Acesso em: 10 out. 2021.

VASP - Vienna Ab Initio Simulation Package. **ISMEAR**. Disponível em: <https://www.vasp.at/wiki/index.php/ISMEAR>. Acesso em: 19 out. 2021.

YORULMAZ, U.; DEMIROĞLU, I.; ÇAKIR, D.; GÜLSEREN, O.; SEVIK, C. **A systematical *ab-initio* review of promising 2D MXene monolayers towards Li-ion battery applications**. *Journal of Physics: Energy*, v. 2, 032006, 2020. DOI: 10.1088/2515-7655/ab9fe3.

ZHANG, C.; MA, Y.; ZHANG, X.; ABDOLHOSSEINZADEH, S.; SHENG, H.; LAN, W.; PAKDEL, A.; HEIER, J.; NUESCH, F. **Two-dimensional transition metal carbides and nitrides (MXenes): synthesis, properties, and electrochemical energy storage applications**. *Energy and Environmental Materials*, vol. 3, p. 29–55, 2020. DOI: 10.1002/eem2.12058.

ZHANG, J.; ZHAO, Y.; GUO, X.; CHEN, C.; DONG, C-L.; LIU, R-S.; HAN, C-P.; LI, Y.; GOGOTSI, Y.; WANG, G. **Single platinum atoms immobilized on an MXene as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction**. *Nature Catalyst* vol. 1, n. 12, p. 985–992, 2018. DOI: 10.1038/s41929-018-0195-1.

ZHANG, S.L. **Raman spectroscopy and its Application in Nanostructures**. 1<sup>a</sup> ed. John Wiley Sons: Chichester, United Kingdom, 2012, 506 p.

ZHANG, S-L.; XIA, L.; CHEN, W.; LI, D.Y.; HE, J. **A new approach to measure phonon dispersion relation (PDR) by Raman scattering and a downbending observation in diamond PDR**. *Solid State Communications*, vol. 248, p. 60-64, 2016. DOI: 10.1016/j.ssc.2016.09.011.

ZHAO, Y.; QUE, M.; CHEN, J.; YANG, C. **MXenes as co-catalysts for the solar-driven photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>**. *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, n. 46, p. 16258-16281, 2020. DOI: 10.1039/D0TC02979C.

## APÊNDICE A1 - VASP® (Viena Ab Initio Simulation Package)

Este *software* comercial realiza cálculos *ab initio* (“primeiros princípios”) para modelagem de materiais em escala atômica, como cálculos DFT. Para cálculos do estado eletrônico fundamental, o programa dispõe de técnicas eficientes para diagonalização de matriz iterativa, como o método RMM-DIIS ou algoritmo de Davidson bloqueado, os quais, aliados a métodos numéricos, contribuem para que o ciclo autoconsistente necessário para resolução da equação de Kohn-Sham seja rápido e eficiente (VASP, 2021).

Dentre outras funcionalidades do VASP, estão:

- a capacidade de realizar cálculos empregando funcionais híbridos (os quais combinam o cálculo DFT com a abordagem de Hartree-Fock), métodos baseados em função de Green (como a aproximação GW) ou teoria da perturbação de muitos corpos (Møller-Plesset de 2ª ordem);
- calcular a resposta linear do material ao campo elétrico, o que permite obter propriedades dielétricas e tensores de carga efetiva de Born (úteis para simulação de espectros de infravermelho);
- calcular a resposta linear a deslocamentos iônicos, sendo fundamental para estudar propriedades dependentes dos fônons, via DFPT.

Não possui interface gráfica própria, e requer a presença de arquivos de entrada no diretório em que for executado o cálculo, contendo as especificações necessárias do sistema.

Os principais arquivos de entrada são: INCAR, POSCAR, POTCAR e KPOINTS. Dentre eles, o INCAR se destaca por conter as *tags* que controlam as condições do cálculo, como o tipo de inicialização, otimização eletrônica, relaxação iônica, energia de corte, desempenho computacional, entre outros. Também é possível escolher se um tipo de arquivo de *output* será gerado ao fim do cálculo ou não. A maioria dos parâmetros possui valores *default* apropriados, embora possam ser ajustados às necessidades do sistema estudado. No Apêndice A, é possível encontrar um resumo das *tags* usadas neste trabalho.

O arquivo POSCAR contém as posições dos átomos/íons da célula e parâmetros geométricos da rede. A primeira linha é tratada como comentário. A segunda linha é um fator de escala (conhecido como constante de rede) que redimensiona todos os vetores de rede e coordenadas atômicas (quando assume um valor negativo, é interpretado como o volume da célula). As terceira, quarta e quinta linhas definem as coordenadas dos três vetores de rede (**a**, **b** e **c**) que definem a célula estudada. A sexta linha especifica os elementos químicos constituintes da célula; a ordem com que aparecem é muito importante, pois deve ser a mesma presente nos arquivos POTCAR e INCAR. A sétima linha fornece o número de átomos/íons correspondente a cada elemento químico. A oitava linha indica se as posições atômicas serão fornecidas em coordenadas cartesianas ou coordenadas diretas (também denominadas coordenadas fracionárias); apenas a primeira letra importa para o VASP no reconhecimento do tipo de coordenada. As próximas linhas são dedicadas às posições x, y e z de cada átomo/ion da célula.

O arquivo POTCAR registra o tipo de pseudopotencial usado para cada elemento químico que compõe a célula em questão. Se há mais de um tipo atômico, os arquivos de pseudopotencial correspondentes precisam ser concatenados, de modo que a ordem seguida deve ser consistente com INCAR e POSCAR. Dentre as informações mais importantes nele contidas para cada espécie, estão sua massa (POMASS), seu número atômico, número de elétrons tratados como estados de valência (ZVAL), subníveis eletrônicos de valência (VRHFIN), energia atômica para a configuração de referência no pseudopotencial escolhido (EATOM), raio de Wigner Seitz (RWIGS) e energia de corte (ENMAX).

Já KPOINTS reúne os vetores de Bloch (chamados de pontos k) que serão usados para amostrar a zona de Brillouin durante o cálculo. A primeira linha é tratada como comentário; na segunda linha, o número 0 indica se opta pela geração automática da malha k. A terceira linha especifica o tipo de amostragem da malha k. A quarta linha seleciona o número de subdivisões nas direções dos três vetores da rede recíproca, enquanto a quinta linha permite realizar, opcionalmente, um deslocamento adicional dos pontos da malha em relação à sua origem.

Os arquivos de saída mais importantes são OUTCAR, OSZICAR, CHGCAR, CONTCAR e WAVECAR. Dentre eles, o OUTCAR desempenha papel central e reúne a maioria das informações geradas ao longo do cálculo, tais como energia de

Fermi, autovalores da equação de Kohn-Sham, tensor de tensão, força sobre os átomos, propriedades elétricas e magnéticas (se houver), entre outras.

WAVECAR é um arquivo binário que contém as funções de onda de Kohn-Sham e seus correspondentes autovalores, sendo um excelente ponto de partida para um cálculo posterior, pois pode reduzir o número de iterações necessárias para a convergência.

O arquivo CONTCAR é gerado após cada etapa iônica (quando é feita relaxação iônica, isto é, NSW  $\neq$  0) e também ao final de cada cálculo, possuindo as mesmas informações do POSCAR (fator de escala, vetores de rede e coordenadas atômicas). Sua maior utilidade está na possibilidade de continuar um cálculo interrompido por falta de tempo ou erro de convergência a partir de uma estrutura mais “estável” em relação à estrutura original fornecida no POSCAR e de conter as coordenadas atômicas da estrutura energeticamente minimizada após um cálculo de otimização de geometria.

Já o OSZICAR reúne informações sobre a energia do sistema e sua variação ao longo das etapas de otimização eletrônica e relaxação iônica (se esta for realizada), indicando o número de iterações necessárias para satisfazer aos critérios de minimização eletrônica (controlado pelo parâmetro EDIFF no INCAR) e minimização das forças de Hellmann-Feymann (controlado por EDIFFG no INCAR) e, consequentemente, a velocidade de convergência do cálculo. Para cálculo spin polarizado e que leva em consideração a magnetização do sistema, também registra as densidades de carga e de spin.

CHGCAR contém inicialmente o mesmo conteúdo do arquivo CONTCAR, seguido da densidade de carga total multiplicada pelo volume da célula em uma malha FFT e as ocupações de um centro PAW.

## APÊNDICE A2 - PARÂMETROS ESCOLHIDOS PARA O ARQUIVO DE ENTRADA INCAR

ALGO - escolhe o algoritmo de minimização eletrônica. Para cálculos com supercélulas que apresentavam convergência muito lenta, selecionou-se explicitamente ALGO = *Fast* (usa o algoritmo de Davidson bloqueado nas etapas iniciais, após as quais alterna para o algoritmo RMM-DIIS), uma abordagem menos robusta que o uso exclusivo do algoritmo de Davidson bloqueado (IALGO = 38).

ENCUT - informa a energia de corte das funções de base de ondas planas para o cálculo. Quando não é especificada, o valor assumido é de 130% da maior energia de corte atômica (ENMAX) presente no arquivo POTCAR, o que equivaleria a 520 eV para o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ .

IBRION - determina o algoritmo para as etapas de relaxamento iônico. Para cálculos SCF de otimização da geometria, foi empregado o método do gradiente conjugado (IBRION = 2), pois está associado a rotinas com valores mais confiáveis no VASP. Para os cálculos de dispersão de fônons e simulação dos modos vibracionais no infravermelho, como é necessário calcular a matriz hessiana, usou-se a Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT), com IBRION = 7. Nos cálculos de densidade de estados e estrutura de bandas, como não deve ser executada nenhuma etapa iônica, selecionou-se IBRION = -1.

ICHARG - outro parâmetro de inicialização que decide como o programa constrói a densidade de carga inicial para o ciclo autoconsistente. Para cálculos novos, parte-se da sobreposição de densidades de carga atômicas (ICHARG = 0), o que pode aumentar razoavelmente o tempo de convergência necessário. Para cálculo de bandas e refinamento da energia total, a densidade de carga inicial é obtida do CHGCAR de um cálculo prévio, auxiliando na redução do número de iterações eletrônicas.

ISMEAR - define o método de ocupação eletrônica parcial nos orbitais. Neste trabalho, foram usados o método gaussiano (ISMEAR = 0, sendo necessário informar o parâmetro SIGMA), de Methfessel-Paxton (ISMEAR = 1) e o método tetraédrico com correção de Bloch (ISMEAR = -5), sendo este último adequado para



obter valores acurados de energia total e densidade de estados a partir de um cálculo prévio feito com outro método de ocupação.

ISPIN - determina se um cálculo spin polarizado é executado (ISPIN = 2) ou não (ISPIN = 1).

ISTART - parâmetro de inicialização do cálculo que decide se as funções de onda de partida serão obtidas de algum arquivo WAVECAR pré-existente no diretório do cálculo (ISTART = 1) ou não (ISTART = 0). O uso de ISTART = 1, ao partir do WAVECAR de um cálculo prévio, contribui para reduzir o tempo de cálculo.

LELF - especifica que, ao final do cálculo, deve ser escrito o arquivo ELFCAR, contendo a função de localização eletrônica.

MAGMOM - indica o momento magnético inicial para cada átomo, no caso da magnetização do sistema ser considerada durante o cálculo. A ordem de inserção dos valores nesta *tag* deve concordar com a dos elementos químicos que aparecem no POSCAR e POTCAR. Para os cálculos de densidade de estados, estrutura de bandas e energia total da supercélula, foi usada a configuração antiferromagnética (AFM) para o  $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ . Quando se considera o acoplamento spin-órbita (SOC), é preciso fornecer a orientação tridimensional do momento magnético em relação ao eixo de quantização de spin (especificado pela *tag* SAXIS).

NEDOS - é usado para indicar o número de pontos da malha k em que a densidade de estados é avaliada. Como seu valor *default* (NEDOS = 301) é muito pequeno para obter uma boa resolução, esta *tag* era escolhida explicitamente quando se realizava um cálculo de Densidade de Estados (DoS) como NEDOS = 2000 ou NEDOS = 6000.

NELM - número máximo de etapas eletrônicas autoconsistentes. Seu valor possui grande influência na acurácia dos resultados em cálculos estáticos (nos quais os íons não são movidos), como os feitos para densidade de estados e estrutura de bandas, e com DFPT, podendo neste evitar frequências imaginárias.

NELMIN - controla o número mínimo de etapas para a otimização eletrônica, independentemente do valor de EDIFF. Nos casos em que a convergência da

energia total do sistema era difícil e em cálculo de dispersão de fônons, empregou-se  $NELMIN = 4$ .

**NPAR** - determina o número de bandas tratadas paralelamente durante o cálculo. Por *default*, seu valor é igual ao número de *cores* usado para avaliar um único orbital (equivalente a  $NCORE = 1$ ), resultando em convergência mais lenta. Assim, quando possível em cálculos usando o funcional PBE, foi usado  $NPAR > 4$ , exceto para o cálculo com HSE06, pois deve ser usado o valor *default* para funcionais híbridos.

**NSW** - número de etapas do relaxamento iônico. Para os cálculos de simulação do espectro de infravermelho e de dispersão de fônons, utiliza-se apenas uma etapa.

**PREC** - controla a precisão do cálculo de convergência de forças e energia do sistema, além do valor de energia de corte, quando esta não é fornecida no INCAR. Neste trabalho, esta *tag* foi usada explicitamente apenas quando  $PREC = Accurate$  (nível máximo de precisão oferecido pelo VASP). Esta prática é benéfica por evitar erros de cobertura (*wrap around errors*), já que aumenta o número de pontos na malha  $k$  ao longo dos vetores de rede ( $NGX = NGY = NGZ = 2 \times E_{cutoff}$ ).

## APÊNDICE A3 - ARQUIVOS DE ENTRADA

- POSCAR original, baseado no trabalho de Khazaei e colaboradores (2016)

POSCAR-Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

1.0

2.9481000900	0.0000000000	0.0000000000
-1.4740500450	2.5531295709	0.0000000000
0.0000000000	0.0000000000	50.0000000000

Mo Ti C O

2 1 2 2

Cartesian

-0.000147429	1.702171499	27.599999309
1.474197474	0.850958072	22.400000691
0.000000000	0.000000000	25.000000000
1.474197474	0.850958072	26.300001144
-0.000147429	1.702171499	23.700000346
1.474197474	0.850958072	28.804999590
-0.000147429	1.702171499	21.195000410

- Modelo de KPOINTS para a malha centrada em  $\Gamma$  11x11x1

k-points Mo<sub>2</sub>TiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

0

Gamma

11 11 1

0 0 0

- Modelo de KPOINTS para o cálculo de estrutura de bandas

# kpoints para o caminho M-K-G-M

40

line

reciprocal

0.50000 0.00000 0.00000 1

0.66667 0.33333 0.00000 1

0.66667 0.33333 0.00000 1

0.00000 0.00000 0.00000 1

0.00000 0.00000 0.00000 1

0.50000 0.00000 0.00000 1

- INCAR - otimização de geometria

# Mo2TiC2O2

general

System = Mo2TiC2O2

ISTART = 0 # novo cálculo, não lê o arquivo WAVECAR

ICHARG = 2 # sobreposição das densidades de carga atômicas

PREC = Accurate # nível de precisão acurado

ENCUT = 520 # energia de corte

NSW = 200 # número máximo de etapas iônicas

NELMIN = 4 # número mínimo de 4 etapas eletrônicas autconsistentes

IBRION = 2 # método do gradiente conjugado

ISMEAR = 1 # método de ocupação parcial Methfessel-Paxton de 1ª ordem

SIGMA = 0.1 # largura do *smearing* em eV

ISIF = 4 # permite variar as posições dos átomos e forma da célula

EDIFF = 0.1E-04 # critério para interromper o ciclo SCF eletrônico

EDIFFG = -0.005 # critério para interromper a otimização iônica

- INCAR - Densidade de Estados (DOS)

# Mo2TiC2O2

general

System = Mo2TiC2O2

# iniciação do cálculo

ISTART = 0 # novo cálculo

```

ICHARG = 11      # densidade de carga é lida a partir do arquivo CHGCAR
LORBIT = 11      # são escritos os arquivos DOSCAR e PROCAR serão escritos
PREC  = Accurate # nível de precisão acurado
NPAR  = 6        # número de bandas tratadas paralelamente
# configurações da otimização eletrônica
ENCUT = 520      # energia de corte do sistema
EDIFF = 1E-08    # critério para interromper a otimização eletrônica
NELMIN = 4       # número mínimo de etapas eletrônicas autoconsistentes
NELM  = 150      # número máximo de etapas eletrônicas autoconsistentes
LREAL = .FALSE.  # os operadores de projeção são avaliados no espaço recíproco
ISMEAR = 0       # método gaussiano de ocupação parcial dos orbitais
SIGMA = 0.05     # largura do smearing em eV
NEDOS = 6000     # número de pontos da grade nos quais a DOS é avaliada
# cálculo spin polarizado e AFM
ISPIN  = 2                # faz um cálculo spin-polarizado
MAGMOM = 1.0 -1.0 1*1.0 2*0.0 2*0.0 # Mo com configuração AFM
LMAXMIX = 4               # O valor 4 contabiliza os elétrons d do Mo e Ti
# relaxação iônica
IBRION = -1              # os íons não são movidos
NSW    = 0               # nenhuma etapa iônica é realizada

```

- INCAR - Estrutura de bandas

```
# Mo2TiC2O2
```

```
general
```

```
System = Mo2TiC2O2
```

```
# iniciação do cálculo
```

```

ISTART = 0      # não lê o arquivo WAVECAR
ICHARG = 11     # lê o arquivo CHGCAR disponível no diretório
LORBIT = 11     # os arquivos DOSCAR e PROCAR são escritos
PREC  = Accurate # nível de precisão acurado
NPAR  = 6       # número de bandas tratadas paralelamente

```

```
# configurações da otimização eletrônica
```

```
ENCUT = 520      # energia de corte do sistema
```

```

NBANDS = 72      # número de bandas calculadas
EDIFF = 1.0E-07  # critério para interromper a otimização eletrônica
LREAL = .FALSE.  # os operadores de projeção avaliados no espaço recíproco
ISMEAR = 0       # método gaussiano
SIGMA = 0.05     # largura do smearing em eV
LWAVE = .FALSE.  # não sobrescreve um arquivo WAVECAR pré-existente
LCHARG = .FALSE. # não sobrescreve um arquivo CHGCAR pré-existente
# cálculo spin polarizado e AFM
ISPIN = 2        # faz um cálculo spin-polarizado
MAGMOM = 1.0 -1.0 1*1.0 2*0.0 2*0.0 # Mo com configuração AFM
LMAXMIX = 4      # O valor 4 contabiliza os elétrons d do Mo e Ti
# configurações para a relaxação iônica
IBRION = -1      # os íons não são movidos
NSW = 0          # nenhuma etapa iônica é realizada

```

- INCAR - dispersão de fônons

```

System = Mo2TiC2O2
ISTART = 0       # novo cálculo
ICHARG = 2       # sobreposição das densidades atômicas
NSW = 1          # número de etapas iônicas
PREC = Accurate  # nível de precisão acurado
ENCUT = 560      # energia de corte
IBRION = 8       # determina uma matriz hessiana por DFPT usando a simetria
para reduzir o número de deslocamentos necessários
EDIFF = 1.0E-08  # critério para interromper o ciclo SCF eletrônico
IALGO = 38       # usa o algoritmo de Blocked-Davidson para otimizar os orbitais
ISMEAR = 1       # método de Methfessel Paxton de 1ª ordem
SIGMA = 0.1      # largura do smearing em eV
LREAL = .FALSE.  # Os operadores de projeção são avaliados no espaço recíproco
ADDGRID = .TRUE. # determina se uma malha adicional com mais pontos deve
ser usada para avaliar as cargas aumentadas
LWAVE = .FALSE.  # não escreve um arquivo WAVECAR ao final do cálculo
LCHARG = .FALSE. # não escreve um arquivo CHGCAR ao final do cálculo

```

LEPSILON = .TRUE. # obtém a matriz dielétrica, o tensor piezoelétrico e tensor de carga efetiva de Born

- INCAR - simulação do espectro de IV

```
System = Mo2TiC2O2
ISTART = 0
ICHARG = 2
PREC = Accurate
NPAR = 4
ADDGRID = .TRUE.
# otimização eletrônica
ENCUT = 520
ISMEAR = 1
SIGMA = 0.05
EDIFF = 1E-8
NELMIN = 20      # número mínimo de etapas eletrônicas autoconsistentes
NELM = 200       # número máximo de etapas eletrônicas autoconsistentes
# outros parâmetros
IBRION = 7       # análise DFPT vibracional (sem restrições de simetria)
LEPSILON = .TRUE. # permite calcular e imprimir o tensor de cargas efetivas de Born
NSW = 1          # reduz para 1 o número de etapas iônicas
NWRITE = 3       # afeta a verbosidade do arquivo de saída OUTCAR, forçando explicitamente que os autovetores de força dividido pela raiz quadrada da massa sejam impressos
ISYM = 0         # o VASP não reconhece a simetria do sistema
LREAL = .FALSE.  # operadores de projeção avaliados no espaço recíproco
```

- INCAR - função de localização eletrônica (ELF)

```
System = Mo2TiC2O2_Ov
ISTART = 1      # lê o arquivo WAVECAR pré-existente
ICHARG = 2      # sobreposição das densidades de carga atômicas
```

PREC = Accurate # nível acurado de precisão  
LREAL = Auto # os operadores de projeção são avaliados no espaço real  
NPAR = 1 # deve estar explicitado neste cálculo  
# otimização eletrônica  
ENCUT = 520 # energia de corte  
NELMIN = 8 # número mínimo de etapas eletrônicas autoconsistentes  
EDIFF = 1E-08 # critério para interromper o loop de SCF eletrônico  
ISMEAR = 1 # método de ocupação de Methfessel Paxton de 1ª ordem  
SIGMA = 0.1 # largura do smearing em eV  
LELF = .TRUE. # gera o arquivo ELFCAR, com função de localização eletrônica  
LCHARG = .FALSE. # não escreve o CHGCAR, pois não é necessário neste cálculo  
# cálculo estático  
NSW = 0 # nenhuma etapa iônica é realizada  
IBRION = -1 # os íons não são movidos