

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Dissertação

Título: Estudo *ab initio* para investigar as propriedades estruturais
e eletrônicas do $Ba_{1-x}Ce_xZr_{1-y}Hf_yO_3$

Jesus Lucio Palli Ururi

Pelotas, 2018

Jesus Lucio Palli Ururi

Estudo *ab initio* para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas do $Ba_{1-x}Ce_xZr_{1-y}Hf_yO_3$

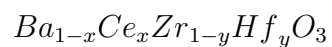
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Mario Lucio Moreira

Pelotas, 2018

Jesus Lucio Palli Ururi

Título: Estudo *ab initio* para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas do



Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 30 de maio de 2018

Banca examinadora:

Mario Lucio Moreira (Orientador)

Doutor em Física
Universidade Federal de Pelotas

Mauricio Jeomar Piotrowski

Doutor em Física
Universidade Federal de Pelotas

Cristiane Wienke Raubach Ratmann

Doutora em Química
Universidade Federal de Pelotas

Que no me da la gana pasarme media vida buscando esa frase que tal vez no exista.
Extremoduro.

À Margarete D. S.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo.

Aos meus pais, Simon e Antonia, e a toda minha família pelo apoio, amor e dedicação.

Em especial, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Mario Lucio Moreira, pelos ensinamentos, paciência, dedicação e auxílio durante o desenvolvimento dessa dissertação. Sou muito grata pela oportunidade de aprendizado e crescimento, tanto profissional como pessoal.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física e a todos os professores que de alguma forma contribuíram para minha formação.

À CAPES pela bolsa e pelo apoio financeiro concedido.

RESUMO

URURI, Jesus Lucio, **Estudo *ab initio* para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas do $Ba_{1-x}Ce_xZr_{1-y}Hf_yO_3$** 2018, 74p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

Foi desenvolvido um estudo teórico para uma estrutura cúbica localizada dentro do grupo espacial pm3m com parâmetro de rede de $4,2 \text{ \AA}$ equivalente a Perovskita $BaZrO_3$ a fim de ser dopada com Hf e Ce. A dopagem experimental de Hf está baseado em trabalhos anteriores de Fassbender et al- [1]. Neste estudo a fotoluminescência (PL) da rede cristalina de $BaZrO_3$ aumenta com a adição de Hf. A dopagem com Cério visava alargar a emissão fotoluminescente, portanto, é necessário um modelo computacional a fim de compreender a origem dessa luminescência. O substituto do Cério no lugar de Ba gera novas transições eletrônicas, pois a anterior luminescência é estreita e deficiente. Foram sintetizadas amostras de $BaZrO_3$ dopadas com Hf e Ce. A difração de raios-X não detectou fases adicionais; entretanto, a emissão de PL desaparece com uma concentração de 4% de Cério. Este resultado inesperado requer uma abordagem computacional usando o programa CRYSTAL09 [2] baseado em *All-Electron Basis Set* e *pseudopotenciais* de acordo a critérios de convergência. No início a convergência da supercélula foi otimizada sem Hf nem Ce, depois para cada uma separadamente e em seguida juntas. Logo, o conteúdo de Hf promove distorções de rede que geram modos vibratórios para serem examinados desde a simulação teórica. Esta mesma interpretação foi usada para examinar o Ce. Este ponto de vista teórico pode compreender os fenômenos físicos observados para prever os futuros resultados experimentais.

Palavras Chave: DFT, Perovskita, CRYSTAL09.

ABSTRACT

URURI, Jesus Lucio, 2018, 74p. Dissertation (Master Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2018.

A theoretical study was developed for a cubic structure under space group Pm3m, with lattice parameter of about 4.2 Å corresponding to the $BaZrO_3$ Perovskite to be doped with Hf and Ce. The experimental Hf-doping is based on previous works of Fassbender et.al. [1]. In this study, the photoluminescence (PL) of $BaZrO_3$ bulk host lattice is increased by the Hafnium addition. The Ce-doping was looking for widening of PL emission. Therefore a computational model is necessary to understand the origin of that luminescence. The replacement of cerium on Ba site generates new possible electronic transitions since that luminescence is narrow and poor. It was synthesized samples of Ce and Hf-doped $BaZrO_3$ without additional phase detected by X-ray diffraction. Meanwhile, the PL emission disappears with 4% of cerium concentration. This unexpected result requires an additional computational approach using CRYSTAL09 [2] package to make this simulation based on All-Electron Basis Set and pseudopotentials according to the convergence criteria. Firstly, the convergence of supercell was optimized without Hf and Ce and subsequently for each one separately and then approached together. Then, the Hf content promotes lattice distortions that emerges to vibrational modes to be evaluated from theoretical simulation. The same interpretation was also evaluated to Ce. This theoretical point of view is able to understand observed physical phenomena in order to predict future experimental results.

Key-words: DFT, Perovskite, CRYSTAL09.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Estrutura do tipo perovskita	19
1.2 Zirconato de Bário (BaZrO_3) - BZO	21
1.3 Terras raras: Cério e Metal de transição: Háfnio	22
1.4 Estudo teórico da perovisquita da BZO	22
1.5 Objetivos Geral e Específicos	24
2 METODOLOGIA	25
2.1 Fundamentos da DFT	25
2.2 Problema de Muitos Corpos	25
2.3 Teoria do Funcional da Densidade	27
2.3.1 Método de Kohn-Sham	28
2.3.2 Funcionais de troca e correlação	30
2.4 Funções de Base para Sistemas Periódicos	34
2.4.1 Funções de Base	34
2.4.2 Orbitais do tipo Gaussiana (GTO- <i>Gaussian Type Orbitals</i>)	36
2.5 Método HF-SCF-LCAO para Sistemas Periódicos	39
2.6 Detalhes Computacionais	42
2.6.1 Simetria e eficiência em CRYSTAL	43
2.6.2 otimização da geometria de sistemas periódicos	44
2.6.3 Vibrações em sólidos	44
2.6.4 Análise da Densidade Eletrônica	45
2.6.5 Desempenho do CRYSTAL	45
3 Resultados e Discussão	47
3.1 Raios-X e Raman	47
3.2 Espectros de Emissão Fotoluminescente	51
3.3 Modelo teórico, estrutura de banda e densidade de estados	54
4 CONCLUSÃO	59
A APÊNDICE A - METODOLOGIA EXPERIMENTAL	61

A.0.1	Difração de Raios-X	61
A.0.2	Espectroscopias Raman	61
A.0.3	Espectroscopias UV-visível	61
A.0.4	Espectroscopia de Fotoluminescência	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		63

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Célula unitária da estrutura perovskita cúbica (a) cátion B no centro, (b) cátion A no centro.	19
1.2 Estrutura cristalina de BaZrO ₃ : as esferas azul, cinza e vermelha representam átomos de Bário, Zircônio e Oxigênio, respectivamente.	21
2.1 Processo iterativo para a resolução das equações de Kohn-Sham	30
3.1 Difração de Raios-X de BZO dopado com 16%Hf e com (a)0%, (b) 1% (c) 2%, (d) 4%, (e) 8% e (f)16% de Ce.	47
3.2 Pico principal (110) mostrou o deslocamento entre BZHO e BCZHO dopado com Cério	48
3.3 Espectros Raman a temperatura ambiente para amostras de BZHO dopado com Cério em concentrações de 0 a 16%	49
3.4 Espectros de emissões fotoluminescentes das amostras BZHO- 0 a 16% de Cério. . .	53
3.5 Modelo esquemático que descreve o surgimento da desordem sobre os estados [143] .	54
3.6 Estrutura otimizada para BaZrO ₃	55
3.7 Zona de Brillouin para célula unitária de BZO.	55
3.8 Densidade de estados do Bário, Zircônio, Oxigênio e total DOS para BZO.	56
3.9 Densidade de estados do Bário, Háfnio, Zircônio, Oxigênio e total DOS para BZHO.	57
3.10 Esquema 3D da supercélula cúbica BZO ₃	57
3.11 Estrutura de Bandas para BZHO.	58
3.12 Esquema da otimização geométrica do Háfnio.	58

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Tabela dos principais funcionais de troca-correlação	34
3.1 Modos Raman experimentais do BCZHO.	50
3.2 Modos Raman teóricos de BZO,BZHO e BCZO.	50

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentadas a Introdução, Objetivos e a estrutura deste trabalho. São ressaltadas as potencialidades do Zirconato de Bário (BaZrO_3) e seus sistemas dopados com cátions/ânions, bem como a riqueza de propriedades que podem ser calculadas por meio de programas baseados no método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) auto consistente desenvolvidos para tratar sistemas periódicos.

A modelagem computacional aplicada a materiais via investigação da estrutura eletrônica vem sendo cada vez mais utilizada com o objetivo de prever e confirmar resultados obtidos por meio de pesquisas experimentais. A modelagem computacional mostrou-se útil em trabalhos colaborativos entre grupos de pesquisas teóricas e experimentais, auxiliando o desenvolvimento e a compreensão da emissão fotoluminescência, células solares, capacitores, sensores de gases, etc. Esta metodologia permite, assim, interpretar as correções entre as caracterizações estruturais e espectroscópicas [3].

1.1 Estrutura do tipo perovskita

Os óxidos com estrutura perovskita apresentam fórmula geral ABO_3 , onde o cátion A pode ser um metal alcalino, alcalino terroso ou terras raras; o cátion B pode ser um metal de transição [4]. Do ponto de vista cristalográfico, a estrutura ideal para estes óxidos é a cúbica com grupo espacial Pm_3m (n° 221). Nesta estrutura (fig. 1.1), o cátion B possui coordenação 6 em um sítio octaédrico e o cátion A possui coordenação 12 em um sítio cubo-octaédrico com os átomos de oxigênio [5]. O mesmo tipo de coordenação pode ser encontrado em estruturas tetragonais e ortorrômbicas.

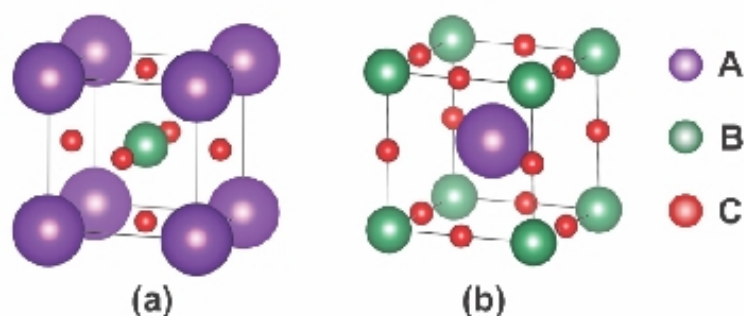


Figura 1.1 - Célula unitária da estrutura perovskita cúbica (a) cátion B no centro, (b) cátion A no centro.

Fonte: 5.

A simetria cúbica da maioria dos materiais da família das perovskitas foge da simetria ideal, sendo que os octaedros $[\text{BO}_6]$ sofrem distorções locais. Desta forma, as perovskitas assumem simetrias distintas tais como: ortorrômbica; romboédrica; tetragonal; monoclinica e triclínica.

Tais simetrias podem ser geradas por três mecanismos: inclinação dos octaedros, distorções dos octaedros e deslocamentos iônicos dentro dos octaedros. O fenômeno das distorções pode ser provocado por três fatores: o tamanho dos íons envolvidos, a relação estequiométrica e o Efeito Jahn-Teller [6].

Em particular, as perovskitas permitem a incorporação de um grande número de íons metálico em sua estrutura. A substituição parcial dos cátions A e/ou B por outros metais de diferentes estados de oxidação, a substituição por elementos de número atômico diferente levam a uma configuração eletrônica local diferente. Desta forma, o efeito local é o surgimento de um potencial decorrente do desbalanceamento de cargas e possíveis polarizações. A polarização pode impor vibrações moleculares idênticas a sistemas de alta simetria, ou modificar as vibrações já existentes em outros sistemas de mais baixa simetria. Nesse contexto a espectroscopia Raman pode ser muito útil para identificar tais fenômenos, que podem provocar alterações na região do modificador (A) e no formador de rede (B), os quais promovem defeitos estruturais (vacâncias catiônicas ou aniônicas) associadas às propriedades físico-químicas do material [7]. Pesquisas apontam que a substituição do cátion A pode promover, inclusive, um aumento na estabilidade térmica e na atividade catalítica. Há um grande número de trabalhos de cunho teórico devotados à família das estruturas ABO_3 , embora exista um número considerável de estudos computacionais aplicados a perovskitas.

Torna-se o uso da DFT (*Density Functional Theory*) muito importante, pois permite obter informações sobre o surgimento dos modos vibracionais no *bulk*. Muitos estudos têm sido realizados usando DFT em sistemas da família das perovskitas. Moreira et al. [8] realizaram um estudo com ondas planas para o $SrSnO_3$ ortorrômbico, onde observaram a boa correlação entre os dados teóricos e experimentais ao utilizar o funcional de troca e correlação GGA-PBE. A diferença máxima estabelecida entre os parâmetros estruturais calculados com GGA-PBE e os dados experimentais para o parâmetro de rede b foi de +0,7 %. Por outro lado, os parâmetros calculados com o funcional LDA fornecem resultados razoáveis, não tão próximos dos experimentais, com diferença de -1,6% para o parâmetro c. A estrutura de bandas revela que o $SrSnO_3$ é um semicondutor de *band gap* indireto, entre os pontos S e Γ . O valor estimado para o *band gap* é 2,27 eV (1,97eV) de acordo com o cálculo LDA (GGA-PBE).

Moreira et al. [3] calcularam a estrutura eletrônica do $BaZrO_3$ (BZO) por meio do método DFT (usando o funcional Híbrido B3LYP), para investigar a emissão de fotoluminescência (PL) em temperatura ambiente de meso cristais de $BaZr_3$. Neste trabalho mostra-se que a estrutura pura do $BaZrO_3$ é afetada por distorções de rede, as quais promovem o surgimento de modos Raman ativos de primeira ordem.

Qin et al. [9] realizaram cálculos aplicando ondas planas utilizando o programa CASTEP. Estes autores relatam o estudo de variações da perovskita $BaZrO_3$ causada pela tensão no plano (*inplane strain*), onde as propriedades eletrônicas e ópticas são fortemente afetadas.

Do ponto de vista experimental, Gonçalves et al. [10] observaram que o condutor protônico zirconato de bário dopado com ítrio ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, BZY $_x$) é um material promissor para a aplicação como eletrólito sólido em células a combustível operacional em temperaturas intermediárias (400 a 700 °C).

1.2 Zirconato de Bário (BaZrO_3) - BZO

BaZrO_3 (fig. 1.2) é um óxido iônico com um grande valor de *band gap* de 5,3 eV, com uma das maiores condutibilidades em *bulk* em comparação com outras perovskitas condutoras de prótons, assim é um material promissor para aplicação como eletrólitos de sólidos em temperatura intermediária. O Zirconato de Bário possui propriedades muito importantes como a estabilidade mecânica e química, conveniente para qualquer aplicação em ambientes corrosivos e/ou submetidos a *stress* mecânico. A maioria dos dados experimentais atribui ao BaZrO_3 uma estrutura perfeitamente cúbica, enquanto os estudos *ab-initio* via DFT relatam a estrutura cúbica instável em relação a uma inclinação do octaedro ZrO_6 , presente no BaZrO_3 [11]. No entanto o estudo de super célula de BaZrO_3 dopado com Cério (Ce) e Háfnio (Hf) ainda é escasso.

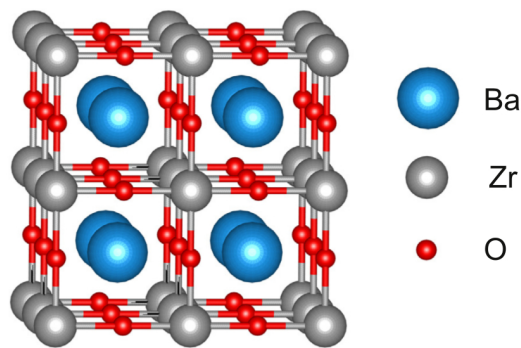


Figura 1.2 - Estrutura cristalina de BaZrO_3 : as esferas azul, cinza e vermelha representam átomos de Bário, Zircônio e Oxigênio, respectivamente.

Fonte: 12.

A perovskita BZO pode ser obtida por diversos métodos de síntese, os quais requerem temperaturas da ordem de 700 a 1300 °C para precursores poliméricos e reações de estado sólido respectivamente, resultando em partículas com formas aleatórias e sem controle de crescimento. Além destes, os métodos de moagem de alta energia, *laser ablation* e *spray pyrolysis* usualmente precisam de longos tempos de síntese usando caros e sofisticados equipamentos [13]. Com o intuito de tornar as condições de síntese mais amenas, Kutty e colaboradores [14], utilizaram o método hidrotérmico para a obtenção do BZO, reduzindo consideravelmente a temperatura de síntese para cerca de 200 °C e obtendo partículas entre 2-5 μm [15]. O sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas ou *Microwave-Assisted Hydrothermal* (MAH) proporciona considerável redução de tempo e temperatura de síntese [16]

1.3 Terras raras: Cério e Metal de transição: Háfio

Los iones de tierras raras dopados con oxidos tipo perovskita, como $SrHfO_3 : Ce$ [17] y $CaTiO_3 : Pr$ [18] podrian ser ampliamente utilizados en pantallas, television en color, tubo fluorescente, etc. Por lo tanto muchas investigaciones se centraron en las propiedades luminiscentes de estos fosforos. Recientemente, los centelleadores $SrHfO_3$ dopado con Cerio (Ce:SHO) se investigaron en la forma de nanocristales y ceramicas obtenidas a partir de polvos cristalinos preparados por sintesis en estado solido [19,20]. Las propiedades de centelleo han sido investigadas por algunos grupos [20–22]. Los oxidos dopados con Ce^{3+} son de particular interes porque a menudo proporcionan una luminiscencia rapida y eficiente debido a las transiciones permitidas de Ce^{3+} 5d-4f. $SrHfO_3 : Ce$ es un material ideal como centelleadores para la tomografia por emision de positrones (PET) [19].

O oxido de háfio (HfO_2) puro atrai muito interesse, pois possui baixíssima compressibilidade, alto ponto de fusão, considerável estabilidade química e eficiente absorção de nêutrons [23]. Este material é potencialmente aplicável como transistor miniaturizados e/ou cristal líquido por possuir alta constante dielétrica, relativamente baixa corrente de fuga, grande *band gap* da ordem de 5,7 eV, boa estabilidade térmica e alta transparência [24]. Propriedades óticas como fotoluminescência, catodo luminescência e cintilação, também têm sido estudados o HfO_2 puro e/ou dopado. Vários modelos têm sido elaborados para descrever tais propriedades óticas, ao atribuir as emissões a elétrons e buracos auto aprisionados devido à existência de vacâncias de oxigênio destes pares elétron-buraco aprisionados, ao confinamento quântico, e ao aprisionamento destes pares em estados de superfície originados das distorções estruturais [25]. Enfim o HfO_2 apresenta propriedades físicas e químicas extremamente semelhantes ao ZrO_2 (dióxido de zircônio), devido, principalmente, às suas distribuições eletrônicas bastante similares, o que torna o Hf um candidato interessante como formador e/ou dopante na matriz de BZO [26].

1.4 Estudo teórico da perovisquita da BZO

Cavalcante e seus colaboradores [27] fizeram cálculos teóricos para explicar a fotoluminescência verde visível em pós de $BaZrO_3$. Os cálculos da teoria funcional da densidade foram realizados com o código de computador CRYSTAL03 [28], que usa o funcional de intercambio não local hibrido de três parâmetros de Becke combinado com o funcional corregido de gradiente Lee-Yang-Parr. O funcional , que já foi utilizado em estudos das propriedades eletrônicas e estruturais de $BaTiO_3$ [29] e $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, produziu resultados comparáveis a cálculos correlacionados mais sofisticados ou modelos de perturbação. Os centros atômicos foram descritos por conjuntos de bases *all electron*: 9763-311(*d631*)G, 976-31(*d62*)G* e 6-31G* para átomos de Ba, Zr e O, respetivamente. As estruturas de banda foram obtidas ao longo das rotas apropriadas de alta simetria da área de Brillouin. Os parâmetros da rede foram calculados usando o refinamento de mínimos quadrados do programa UNITCELL-97 [30]. BZO apresentou uma estrutura de perovskita cúbica em forma cristalina com um grupo espacial *pm3m*. O valor

experimental obtido da constante de rede da fase cristalina de BZO foi 4186 Å.

Fassbender e seus colaboradores [1] realizaram cálculos de primeiros princípios para complementar os dados experimentais encontrados para a estrutura da perovskita $BaZr_{1-x}Hf_xO_3$. Os resultados teóricos ajudaram a encontrar uma correlação entre os modos Raman simulados e experimentais. O método da teoria funcional da densidade periódica (DFT), que aplica o funcional B3LYP, já foi usado com sucesso usando o código do pacote CRYSTAL06. Para controlar a precisão, o Coulomb e as integrais de troca foram ajustados para 10^{-8} e 10^{-14} , enquanto a proporção de mistura da matriz de Fock-Kohn-Sham foi ajustada para 40 (IPMIX = 40). Esta metodologia é reconhecida por seu desempenho para simular propriedades eletrônicas e geométricas de materiais com precisão significativa. Os centros atômicos foram descritos por conjuntos de bases *all electron* para átomos de *Ba*, *Zr* e 6-31G* para o átomo de oxigênio.

Longo e seus colaboradores [31] utilizaram a teoria funcional da densidade para calcular a estrutura eletrônica $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ utilizando o função de correlação corrigido por gradiente de Lee, Yang, e de Parr, combinado com o intercâmbio funcional Becke3, B3LYP, que foi demonstrado por Muscat et al. ser adequado para o cálculo de parâmetros estruturais e estruturas de bandas para uma ampla variedade de sólidos. Os centros atômicos foram descritos por conjuntos de bases eletrônicas 9763-311(*d631*)G para *Ba*, 976-41(*d51*)G para *Sr*, 86-411(*d31*)G para o *Ti*, e 6-31G* para Oxigênio (Todos os cálculos foram realizados com o programa CRYSTAL98). A amostragem de *k* pontos foi escolhida para ser de 40 na área irredutível de Brillouin. Para simular o deslocamento do átomo de *Ti*, usaram a opção ATOMDISP proporcionada com o programa CRYSTAL. O programa XCRYSDEN foi usado para projetar a densidade dos estados e os diagramas de estrutura da banda.

Para determinar a origem da fotoluminescência em $SrTiO_3$ (ST), Orhan e colaboradores [32] conduziram um estudo teórico para racionalizar as propriedades de fotoluminescência de perovskita $SrTiO_3$ sintetizados através de um processo químico suave. Apenas amostras amorfas exibem fotoluminescência à temperatura ambiente. Os cálculos foram realizados com o pacote CRYSTAL98 dentro da estrutura da teoria funcional da densidade. Os centros atômicos foram descritos pela base *all electron* 976-41(*d51*)G para *Sr*, 86-411(*d31*)G para *Ti* e 6-31G* para Oxigênio. A amostragem de *k* pontos foi escolhida para ser 40 pontos dentro da parte irredutível da área de Brillouin.

A fim de saber a origem da emissão fotoluminescentes roxo-azul e verde nas perovskitas $SrZrO_3$ (SZ) e $SrTiO_3$ (ST), Figueiredo e seus colaboradores realizaram cálculos de primeiros princípios usando o pacote CRYSTAL98 no marco da teoria da densidade funcional (DFT). Os centros atômicos descreveram-se por conjuntos de base *all electron* para o modelo de SZ: 31(*3d*)G para *Sr*, 311*d31*G para *Zr*, e 6-31G* para Oxigênio e o modelo ST : 976-41(*d51*)G para *Sr*, 86-411(*d31*)G para *Ti* e 6-31G* para Oxigênio. Para simular o deslocamento dos átomos de *Zr* e *Ti* usa-se a opção ATOMDISP incluída no programa CRYSTAL. Modelos SZ e ST não se

destinam a representar a realidade exata de estruturas desordenadas, mas oferecem um esquema simples que serve para lançar luz sobre os efeitos de distorção estrutural no formador de rede e na estrutura eletrônica sem suprir por completo a geometria da célula, útil para cálculos periódicos.

Embora o processo de emissão de luz azul no $SrTiO_3$ tenha despertado muito interesse, o mecanismo ainda não está claro. Para elucidar o mecanismo do processo de emissão de luz azul, Onishi [33] realizou cálculos híbridos-DFT para os modelos de cluster com deficiência de oxigênio. Onishi estimou a banda proibida adequada para o óxido de perovskita $SrTiO_3$ usando o método da teoria da densidade funcional de densidade híbrida (DFT), para isso é importante escolher o intercâmbio funcional e a correlação. Especialmente, a função de troca Hartree-Fock (HF) a qual desempenha o papel principal na inclusão do efeito de localização. Onishi determinou empiricamente o coeficiente funcional de troca de HF apropriado para $SrTiO_3$. Concluiu-se que a deficiência de oxigênio é irrelevante para o processo, devido à forte ligação química entre os titânios.

1.5 Objetivos Geral e Específicos

Este trabalho tem como objetivo realizar a simulação computacional via métodos de estrutura eletrônica para avaliar as propriedades $BaZrO_3$ puro e dopado com átomos de Cério (Ce) e Háfio (Hf). Por tanto, motivados pelo propósito de estabelecer uma correlação entre pesquisas teóricas e experimentais, buscando o *design* de novos materiais, acreditamos que esta sinergia pode auxiliar e correlacionar informações relevantes utilizadas como complemento àquelas obtidas por ambas técnicas de forma isolada. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram buscados, na ordem em que seguem:

- a) Análises estrutural e vibracional do composto de um ponto de vista experimental para comparar com os resultados teóricos.
- b) Simulação computacional do *bulk* estequiométrico de $BaZrO_3$.
- c) Avaliar as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do *bulk* do $BaZrO_3$ do ponto de vista teórico.
- d) Simulação computacional da supercélula de $BaZrO_3$ dopado com o Ce e Hf.
- e) Comparar os resultados teóricos e experimentais.

2 METODOLOGIA

Trataremos neste capítulo, de forma resumida, dos principais fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, por sus siglas en inglés Density Functional Theory) que es una de las mas eficientes aproximaciones cuanto-mecanicas para describir la materia.

2.1 Fundamentos da DFT

Desde o nascimento da Mecânica Quântica, a descrição de um problema de muitos corpos se dá pela resolução da equação de Schrödinger. Existem muitas abordagens para encontrar uma solução aproximada para tal problema. Algumas aproximações são (i) a *configuration interaction (CI)* a abordagem de Monte-Carlo quântica, que visam a determinação da função de onda completa de muitos corpos [34], (ii) a teoria de dinâmica de campo médio, onde o problema de muitos-corpos é substituído por um problema de um único sítio acoplado a um *reservatório* de elétrons através de um campo médio dinâmico [35], que dá conta das flutuações de carga locais devidas ao movimento dos elétrons na rede, o problema efetivo de um único sitio devido a semelhança com o problema de uma impureza magnética em um metal não magnético é visto como um *impurity problem* [36], (iii) a teoria de perturbação de muitos-corpos, a qual é baseado no formalismo de Funções de Green [37], e (iv) a teoria funcional da densidade (DFT), a qual usa a densidade do estado fundamental como a variável básica, e qual reduz o problema de muitos-corpos complicado para um problema de uma partícula efetiva. O método de escolha depende fortemente do material, da quantidade física de interesse e da precisão requerida [38].

Na próxima seção, será discutida a equação de Schrödinger frente à descrição de um sistema de muitos-corpos. Depois, como tais problemas podem ser superados usando a Teoria do Funcional da Densidade.

2.2 Problema de Muitos Corpos

Na Mecânica Quântica não relativística, a equação de Schrödinger é uma ferramenta matemática para descrever um sistema físico. Consideremos um sistema que consiste na interação de elétrons e núcleos. A equação de Schrödinger, qual foi formulado por Erwin Schrödinger em 1925, da seguinte forma [39]:

$$\hat{H}(\vec{r}_i, \vec{R}_I)\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I), \quad (2.1)$$

onde $\{\vec{r}_i\}$ é o conjunto das coordenadas eletrônicas, $\{\vec{R}_I\}$ é o conjunto das coordenadas nucleares, $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$ é a função de onda total de muitos corpos do sistema, E é a energia total do sistema, e \hat{H} é o operador Hamiltoniano, o qual escreve-se na forma:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i,I=1}^n \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & - \sum_{I=1}^n \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^n \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Aqui, i e I são os índices dos elétrons e núcleos, respectivamente, \vec{r}_i e \vec{R}_I são as coordenadas de elétrons e núcleos, respectivamente, m é a massa do elétron, e é a carga do elétron, M_I e Z_I são as massas e o número atômico de I -núcleos, respectivamente, e \hbar é a constante de Planck dividida por 2π . Na eq. (2.2), o primeiro termo é a energia cinética de elétrons, o segundo termo é a energia de atração de Coulomb elétron-núcleo, o terceiro termo é a energia de repulsão de Coulomb elétron-elétron, o quarto termo é a energia cinética dos núcleos, e o último termo é a energia de repulsão de Coulomb núcleos-núcleos.

Uma primeira aproximação é a de **Born-Oppenheimer (BO) ou aproximação adiabática**, [40] na qual o movimento de elétrons e núcleos pode ser separado, porque os elétrons são muito leves comparados aos núcleos, eles se movem muito mais rapidamente, e assim podem seguir o movimento mais lento dos núcleos [41]. Portanto, a função de onda total $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$, pode ser aproximada como um produto das funções de onda nuclear (iônica) e eletrônica:

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = \Psi_{ion}(\vec{R}_I) \Psi_{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_I), \quad (2.3)$$

onde $\Psi_{ion}(\vec{R}_I)$ é a função de onda nuclear, e a $\Psi_{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$ é a função de onda eletrônica, a qual depende parametricamente sobre \vec{R}_I , resultando na seguinte equação de Schrödinger para os núcleos:

$$\left(-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_{BO}(\vec{R}_I) \right) \Psi_{ion}(\vec{R}_I) = E \Psi_{ion}(\vec{R}_I), \quad (2.4)$$

onde E_{BO} é a energia do estado fundamental do um sistema de elétrons interagindo movendo-se no campo de núcleos fixos. Sendo a equação de Schrödinger para os elétrons:

$$\hat{H}_{BO}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \Psi_{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E_{BO}(\vec{R}_I) \Psi_{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_I), \quad (2.5)$$

onde $\hat{H}_{BO}(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$ é o hamiltoniano do sistema eletrônico em unidades atômicas¹ para simplificar a notação, qual dependem também parametricamente em \vec{R}_I e isto lê-se:

¹Neste Trabalho, a unidade de energia será o Hartree. Além disso: $\hbar = m_e = e = 1$.

$$\hat{H}_{BO}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i^N V_{ext}(\vec{r}_i), \quad (2.6)$$

onde $V_{ext}(\vec{r}_i) = -\sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$ é a interação núcleo-elétron. Para um sistema de N-elétrons, a função de onda $\Psi_{el}(\vec{r}_i) \approx \Psi_{el}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, depende sobre 3N variáveis espaciais. Isto leva a um aumento rápido da complexidade do problema com o tamanho do sistema. Sistemas já pequenos, que consistem de dezenas de elétrons, tornam-se inviáveis. Uma solução deste problema é dada pela **Teoria do Funcional da Densidade**.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

No parágrafo anterior, observou-se que a solução da equação de Schrödinger para o problema de muitos-corpos de elétrons interagentes é uma tarefa árdua. No entanto, a **Teoria do Funcional da Densidade** (DFT) dá uma solução elegante para este problema: em vez de lidar com a função de onda de 3N variáveis, $\Psi_{el}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, pode-se considerar a densidade eletrônica do estado fundamental $n(\vec{r})$ de apenas 3 variáveis [38]. Todo o campo da DFT baseia-se em dois teoremas matemáticos fundamentais provadas por Pierre Hohenberg e Walter Kohn [42], e a derivação de um conjunto de equações por Walter Kohn e Lu Jey Sham [43] no fim dos anos 60.

Teorema (Hohenberg & Kohn, 1964): 1. *Existe uma correspondência única entre a densidade $n(\vec{r})$ do estado fundamental e o potencial externo. Assim este teorema nos permite que dos sistemas diferentes tenham densidades iguais, mas não garante que para uma densidade n , exista ao menos um sistema com essa densidade.*

Teorema (Hohenberg & Kohn, 1964): 2. *O funcional da energia $E[n]$ é a menor possível quando $n(\vec{r})$ é a densidade do estado basal. $E[n]$ pode ser escrito como,*

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.7)$$

onde $F_{HK}[n]$ é um funcional universal da densidade. Para qualquer potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, a energia do estado fundamental do sistema é o valor mínimo global, e a densidade $n(\vec{r})$ que minimiza este funcional é a densidade do estado basal $n_0(\vec{r})$.

O significado do primeiro teorema é que a densidade de estado fundamental $n_0(\vec{r})$ determina completamente todas as propriedades do estado fundamental de um dado sistema de muitos-corpos. O segundo teorema é um corolário do primeiro, e do princípio variacional da Mecânica Quântica. Os teoremas de Hohenberg-Kohn são teoricamente exatos. No entanto, por si só não oferecem uma forma prática de calcular $n(\vec{r})$. Isso acontece porque apesar de comprovarem a existência de um funcional que relaciona densidade eletrônica $n(\vec{r})$ e a energia do sistema, não fornece uma forma para esse funcional ser aplicado. Um método prático para realizar os cálculos

foi apresentado em um trabalho posterior de Kohn e Sham, que utiliza funções de onda de um elétron [43].

2.3.1 Método de Kohn-Sham

Uma formulação prática da DFT é fornecida pela abordagem de Kohn-Sham (KS), a qual consiste em substituir o complexo sistema de muitos-corpos interagente por **um sistema auxiliar de partículas que não interagem** em um potencial efetivo, um problema que pode ser resolvido mais facilmente [43]. A **aproximação** que pressupõe Kohn e Sham é que a densidade do estado fundamental de um sistema de interação real é igual à densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar sem-interação [44].

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.8)$$

onde o índice i corre sobre estados ocupados, e $\phi_i(\vec{r})$ são funções de ondas de KS.² A energia cinética do sistema não interagente escreve-se como:

$$T_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.9)$$

A energia de Hartree, é a energia de interação de Coulomb clássica escrita em termos da densidade de elétron $n(\vec{r})$

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (2.10)$$

A abordagem de Kohn-Sham para o problema de interação de muitos corpos consiste em reescrever a expressão para o funcional de energia do estado fundamental na eq. (2.7) de Hohenberg-Kohn:

$$E_{KS}[n] = T_0[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.11)$$

onde $E_{xc}[n]$ é o funcional de energia de troca-correlação (XC). O funcional de energia de XC contém todos os efeitos quânticos os quais não são descritos por $T_0[n]$ e $E_H[n]$. Ele contém os efeitos de muitos corpos que faltam na descrição da energia de Hartree, nomeadamente a energia de troca é proveniente do princípio de Pauli, e para os efeitos de correlação os quais estão ausentes no termo de energia cinética $T_0[n]$ e sistemas de elétrons sem interação de $E_H[n]$.

²eq. (2.8) não inclui o fator 2 devido ao *spin*, nem o fator de ocupação que é necessário para a descrição de sistemas metálicos. No caso geral, esses fatores devem ser incluídos

O funcional energia de XC é desconhecido, uma aproximação adequada para isso é necessário.

Vamos aplicar o princípio variacional do **Teorema 2** para o funcional energia da eq. (2.11), com a restrição de orto-normalização das funções de onda de KS, $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$. Desde que a T_0 na eq. (2.9) seja explicitamente expressado como um funcional de funções de onda de KS $\phi_i(\vec{r})$, mas todos os outros termos na eq. (2.11) são funcionais da densidade $n(\vec{r})$, um pode variar as funções de onda de KS e usar a regra de cadeia para derivar a equação variacional de Euler-Lagrange:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} + \epsilon_i \frac{\delta(1 - \langle \phi_i | \phi_i \rangle)}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = 0, \quad (2.12)$$

onde ϵ_i são os multiplicadores de Lagrange. O primeiro termo da eq. (2.12) escreve-se:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \left[\frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{ext}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right] \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \phi_i^*(\vec{r})}. \quad (2.13)$$

Usando as eq. (2.8) e eq. (2.9), um obtêm:

$$\frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \phi_i(\vec{r}), \quad \frac{\delta T_0}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Assim, as eq. (2.12) - eq. (2.14) conduzem às chamadas equações de Kohn-Sham de uma partícula única:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.15)$$

onde ϕ_i e ϵ_i são orbitais de KS e autovalores de KS, respectivamente, e V_{KS} é o potencial efetivo de KS, o qual lê-se:

$$\begin{aligned} V_{KS}(\vec{r}) &= V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \\ &= \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r}')} + V_{ext}(\vec{r}'), \end{aligned} \quad (2.16)$$

a qual é a soma de potenciais de Hartree, troca-correlação e externo. As equações de Kohn-Sham são a base das aplicações práticas da DFT. Elas são equações do tipo Schrödinger de uma partícula, ou seja, transformamos o problema de N partículas em N problemas aproximados de uma partícula que podem ser resolvidos. Os potenciais de Kohn-Sham da eq. (2.16) (v_{ext} , v_H e v_{xc}) dependem da densidade $n(\vec{r})$. Portanto, ela não tem solução direta e deve ser resolvida

por um método auto-consistente [44].

Deseje ocorrer a repetição deste processo até que se alcance a convergência, ou seja, até que a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ não sofra alteração significativa de uma interação para a seguinte, é um processo iterativo chamado método do campo auto-consistente (fig. 2.1), e é usado em praticamente todos os métodos de cálculo de estrutura eletrônica.

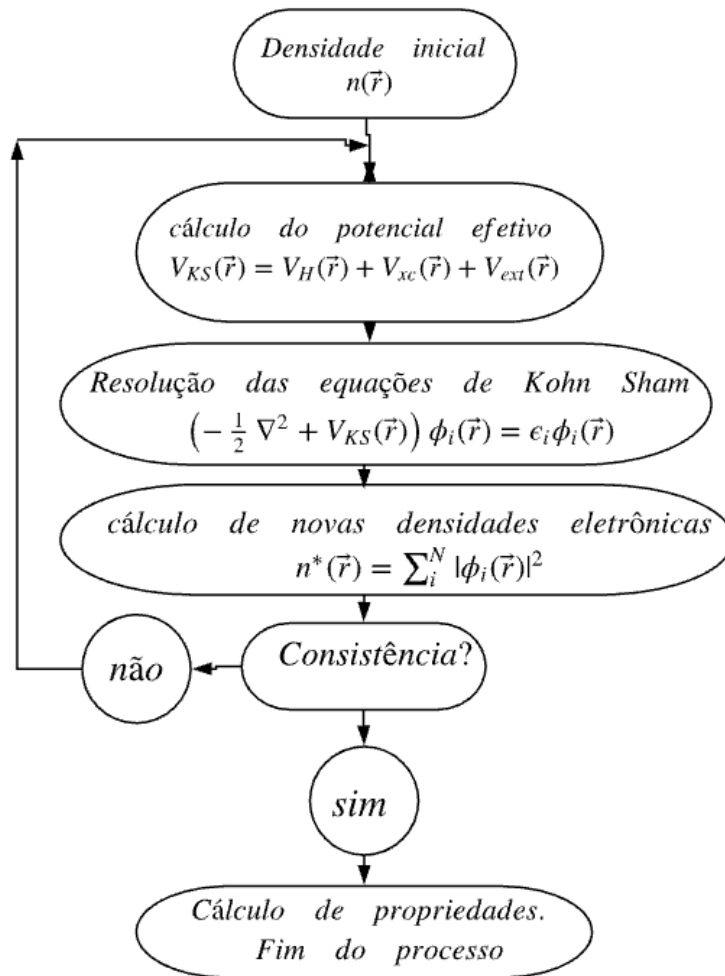


Figura 2.1 - Processo iterativo para a resolução das equações de Kohn-Sham

2.3.2 Funcionais de troca e correlação

A teoria DFT, na etapa das equações de Kohn-Sham, é uma teoria exata cada vez que a densidade eletrônica, minimizadora da energia total, é igual à densidade do sistema de N elétrons que interagem. No entanto, o DFT continua inaplicável porque o potencial de troca-correlação, que contém a correção da energia cinética, continua sendo desconhecido. Por isso há a necessidade de aproximar este potencial de troca-correlação. Para a aproximação existem 2 tipos: a aproximação de densidade local (LDA - *Local Density Aproximation*) [43, 45, 46] e a aproximação de gradiente generalizado (GGA - *Generalized Gradient Aproximation*) [47, 48], assim como os métodos derivados baseados no enfoque no local.

A aproximação mais simples para expressar o potencial de troca-correlação é a LDA e baseia-se no paradigma mais utilizado na Física do Estado Sólido: O modelo de gás de elétrons uniforme proposto por Kohn e Sham no artigo de 1965 [43] que é descrito da seguinte forma:

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}[n]d\vec{r}, \quad (2.17)$$

Onde $\varepsilon_{xc}[n]$ é a energia de troca-correlação para uma partícula de um gás de elétrons homogêneos. Embora haja dúvidas acerca da legitimidade da separação de esta energia, ela será descomposta numa energia de troca $\varepsilon_x[n]$ e outra de correlação $\varepsilon_c[n]$:

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_x[n] + \varepsilon_c[n], \quad (2.18)$$

O uso do funcional de energia de troca formulado por Dirac, torna conhecida a contribuição da troca eletrônica na aproximação da densidade local [44]:

$$-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\vec{r})^{4/3}d^3r \quad (2.19)$$

Um enfoque de forma mais geral surge com a aproximação LSDA (*Local Spin Density Approximation*) que é a aproximação LDA formulada, considerando o giro do eletro na expressão do funcional. A LSDA, proposta por John C. Slater [49], resolve alguns dos problemas da aproximação LDA como o tratamento de sistemas com campos magnéticos e sistemas em que os efeitos relativistas são importantes. Nesta aproximação o funcional de troca é expressado como:

$$-2^{13} \cdot -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n_{\alpha}(\vec{r})^{4/3}n_{\beta}(\vec{r})^{4/3}d^3r \quad (2.20)$$

Nesta expressão α e β indicam spins *up* e *down*, entre tanto para os sistemas eletrônicos de capa fechada [50] a densidade eletrônica dos spins *up* e *down* são iguais e as aproximações LDA e LSDA são convertidas em idênticas.

Os valores precisos para a energia de correlação são determinados no uso dos cálculos quânticos de Monte Carlo, estabelecidos por Ceperley [51] e Ceperley e Alder [46] cujos resultados podem ser inseridos na obtenção de uma forma analítica. Há muitas parametrizações para a energia de correlação como as de Hedin-Lundqvist [44], Perdew-Zunger [52] ou de Volko-Wilkes-Nusair [53].

A aproximação LDA produz bons resultados, apesar de ser considerado um enfoque simples demais do ponto de vista conceitual. No entanto, o funcional LDA apresenta sérios problemas

quando aplicado à sistemas reais de interesse que não se comportam como o gás homogêneo. Uma contrapartida dos erros pode explicar, uma parte, o sucesso relativo do método LDA, o que costuma desconsiderar a energia de troca, enquanto considera muito a energia de correlação que, como último recurso, conduz a bons valores para a energia de troca-correlação.

A não-homogeneidade da densidade eletrônica em um sistema finito pode ser medida através do seu gradiente, é nesse princípio que é baseado a aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*). A aproximação LDA está baseada no modelo de gás de elétrons, portanto assumiu uma densidade de elétrons uniforme. No entanto, os sistemas atômicos ou moleculares são com frequência muito distintos de um gás de elétrons homogêneos, ou seja, a densidade eletrônica tem uma variação espacial. Os métodos de aproximação GGA, conhecidos como métodos não locais, foram elaborados para ter em consideração esta variação de densidade ao expressar energias de troca e correlação em função da densidade, mas também do seu gradiente (primeira derivada). Comumente, na aproximação GGA, a energia de troca-correlação é definida como:

$$E_{xc}^{GGA}[n_\alpha, n_\beta] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta] d^3r \quad (2.21)$$

Os funcionais GGA são construídos, geralmente, usando dois tipos diferentes de procedimentos: um de natureza empírica que utiliza a interpolação numérica de resultados experimentais obtidos em grande número de moléculas como os funcionais construídos de acordo a este processo que são funcionais de troca B (Becke88) [54], PW (Perdew-Wang) [47] ou também Mpw (Perdew-Wang modificado) [55] e o segundo usa em base aos princípios da mecânica quântica e, em seguida, cria funções funcionais nesta base como os funcionais construídos de troca B88 (Becke88) [54], P (Perdew86) [56] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [47].

Os métodos de aproximação GGA permitem obter melhores resultados que um enfoque local, porém o enfoque de GGA não sempre é suficiente para uma boa descrição das diversas propriedades químicas dos compostos. A raiz disto foram criados, desde meados do ano 1990, novos tipos de funcionais que permitem melhorar os resultados obtidos por aproximações GGA. Os funcionais m-GGA (*meta-GGA*) aplicam as equações de Laplace (a segunda derivada) da densidade.

Desta maneira, os funcionais geram uma melhora na precisão para determinar propriedades moleculares, mas trazem consigo alguns problemas em termos de estabilidade numérica. Um exemplo de m-GGA é o funcional de correlação B95, criado por Becke [57]. Os funcionais híbridos conseguem uma melhora gradual na precisão quando combinado com uma certa porcentagem de troca descrito pela teoria Hartree-Fock ³ com a troca e correlação obtida por métodos

³Esta escolha é baseada no fato de que a troca eletrônica é descrita com precisão na teoria de Hartree-Fock.

GGA. A maneira em que se determina a porcentagem de troca de Hartree-Fock incluído no funcional é essencialmente empírica. Os funcionais qualificados como híbridos e construídos nestes princípios são funcionais H-GGA (*Hybrid-GGA*). O uso deste tipo de funcionais tem se tornado durante vários anos na opção mais popular no campo da química quântica. Exemplo: o funcional híbrido de troca-relação B3LYP que representa o 80% do uso durante o período de 1990-2006 [58].

B3LYP é um funcional híbrido obtido pela combinação linear entre o intercâmbio de GGA e os funcionais de correlação e de troca de Hartree-Fock. A descrição da troca e a correlação eletrônica é obtida combinando um funcional de troca e um de correlação (sempre seguindo esta ordem). O funcional é representado adicionando os símbolos do funcional de troca e a correlação. Além disso, é mencionado o número de parâmetros envolvidos por causa da complexidade do funcional. B3LYP [59] significa Becke-3 parâmetros-Lee, Yang, Parr e é descrito como:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0 (E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x (E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_c (E_C^{GGA} - E_C^{LDA}), \quad (2.22)$$

No qual E_X^{GGA} e E_C^{GGA} são aproximações de gradiente generalizado: o funcional de troca Becke88 e o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr com parâmetros empíricos $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$.

Um novo tipo de funcionais que atualmente é objeto de inúmeros desenvolvimentos é o HM-GGA (*Hybrid-Meta GGA*). O conceito é semelhante ao H-GGA com a diferença de que, em vez de partir de um GGA, o faz de um funcional m-GGA. Conseqüentemente, o HM-GGA implica uma porcentagem da troca Hartree-Fock, da densidade eletrônica e seu gradiente, bem como da densidade eletrônica da energia cinética (ou seja, a densidade Laplaciana). Um exemplo é o B1B95 funcional [57].

A seguinte tabela proporciona os principais funcionais da troca-correlação usados nos cálculos DFT classificados de acordo ao tipo de aproximação usada. Uma descrição mais completa, assim como as referências relacionadas com as diversas funcionalidades enumeradas na tabela, pode ser encontrada na revisão publicada por S.F. Sousa et al. [58].

Na química do estado sólido, os métodos mais utilizados atualmente são os híbridos que contêm uma mistura de GGA com Hartree-Fock e têm uma exatidão mais elevada do que muitos métodos tradicionais da Química Quântica, mantendo, contudo, uma grande simplicidade computacional. Os funcionais híbridos de troca-correlação são construídos usualmente como uma combinação linear do funcional de troca exato de Hartree-Fock (E_X^{HF}) e funcionais de troca-correlação da densidade eletrônica. Os coeficientes da combinação linear são geralmente especificados por um ajuste das previsões dos funcionais para dados termoquímicos. Sob esse

Método	Funcional	Ano	Funcional de troca	Porcentagem de troca HF	Funcional de correlação
LSDA	SVWN3	1981	Slater	0	VWN $n^\circ 3$
	SVWN5	1981	Slater	0	VWN $n^\circ 5$
	SPWL	1992	Slater	0	Perdew Wang locale
GGA	BLYP	1988	Becke88	0	Lee-Yang-Parr
	BP86	1988	Becke88	0	Perdew86
	BPW91	1991	Becke88	0	Perdew-Wang 91
	PBE	1996	Perdew-Burke-Ernzerhof	0	Perdew-Burke-Ernzerhof
	BPBE	1996	Becke88	0	Perdew-Burke-Ernzerhof
	G96LYP	1996	Gill96	0	Lee-Yang-Parr
	HCTH	1998	Hamprecht-Cohen-Tozer-Handy	0	Hamprecht-Cohen-Tozer-Handy
	mPWLYP	1998	modified Perdew-Wang91	0	Lee-Yang-Parr
	mPWPW91	1998	modified Perdew-Wang91	0	Perdew-Wang91
XLYP	2004	Becke88+Perdew-Wang91	0	Lee-Yang-Parr	
MGGA	BB95	1996	Becke88	0	Becke95
HGGA	B3LYP	1994	Becke88	20	Lee-Yang-Parr
HMGGA	B1B95	1996	Becke88	25	Becke95

Tabela 2.1 - Tabela dos principais funcionais de troca-correlação

aspecto, os métodos DFT são considerados semi-empíricos, de modo que o ajuste sob a contribuição de E_X^{HF} pode ser parametrizado para ajustar, por exemplo, a previsão do *band gap* para um sólido.

2.4 Funções de Base para Sistemas Periódicos

Há alguns anos os estudos teóricos podiam ser classificados em: cálculos moleculares stándar e cálculos totalmente periódicos (bulk). O primeiro tipo de cálculo foi realizado com códigos "moleculares" e o segundo com códigos de "estado sólido". Ambos usam ferramentas diferentes: ondas planas em contraste com orbitais atômicos, DFT em contraste com HF, *basis set all-electron* em contraste com pseudopotenciais.

Um cristal ideal é construído por meio de uma repetição periódica infinita de unidades estruturais idênticas no espaço as quais podem consistir em um único átomo, muitos átomos ou na contenção de moléculas [60]. Além disso, a sua estrutura pode ser representada em termos de uma rede à qual pertencem este grupo de os átomos chamado de célula unitária. As posições e tipos de átomos na célula unitária são chamados de base cuja repetição nas três direções espaciais formam uma estrutura cristalina [60, 61]. O conjunto de translações que gera todo o cristal periódico repetindo a base é uma rede de pontos no espaço chamado de rede de Bravais. A natureza das funções de base é importante na qualidade da descrição do sistema.

2.4.1 Funções de Base

Na simulação computacional de materiais, os cálculos quânticos são feitos geralmente pelo uso de um conjunto finito de funções de base, teoricamente estas funções podem ser matemáticas de qualquer tipo. Há a tentativa de escolher um conjunto conhecido de funções que, ao ser juntada nas proposições corretas, gerem a função de onda para o objetivo do problema. Esta é a mesma ideia que é usada em uma série de Fourier, a fim de gerar uma função, quantos mais termos sejam incluídos na série, melhor será o ajuste para alcançar a função desejada. A função de onda do sistema estudado é representada como vetores, cujos componentes correspondem a coeficientes da combinação lineal das funções de base no conjunto base usado [62]. Um conjunto de bases é um conjunto de funções de base que se combinam linearmente para criar orbitais moleculares.

De modo geral, a ideia de usar uma base na teoria da estrutura eletrônica é causado pelo fato de não conseguir resolver a função de onda de um sistema analiticamente, a não ser aquele que possui um único eletro (H, H_2^+), por isso algumas aproximações são introduzidas a fim de achar a função de onda. Oportunamente estas funções são orbitais atômicos centrados em átomos em que as funções de base são um produto de funções radicais e de harmônicos esféricos (eq. (2.23)), as funções Gaussianas, orbitais de tipo Slater e orbitais numéricos de tipo harmônico radial são um exemplo daquilo [63]. Inicialmente os orbitais atômicos foram construídos a partir de funções básicas, enquanto os orbitais moleculares foram construídos a partir de orbitais atômicos [64,65], o que deu origem à combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) [66]. Hoje, ambos os orbitais atômicos e moleculares são construídos a partir de funções básicas, apesar das funções básicas ainda se centrarem nos átomos, diferem-se seguidamente dos orbitais atômicos exatos por causa das aproximações e simplificações.

$$\chi_{nlm}(\vec{r}) = \chi_{nl}(r)Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.23)$$

À vista disto, para descrever os estados eletrônicos das moléculas, constrói-se funções de onda mediante o uso de orbitais moleculares. Estas funções são soluções aproximadas à equação de Schrödinger. Constroem-se uma função para um orbital molecular, ψ_i , como uma combinação lineal de outras funções, φ_j , que são chamadas de funções de base porque proporcionam a base para representar o orbital molecular

$$\psi_i = \sum_j c_{ij}\varphi_j \quad (2.24)$$

Os orbitais de giros moleculares, usados no determinante de Slater [67], são mostrados como uma combinação lineal de funções base. A ideia é combinar funções individuais múltiplas com

diferentes simetrias e extensões espaciais para definir uma função global, assim poder-se-ia descrever muitos átomos ao usar um conjunto apropriado de funções localizadas para cada átomo individual. É preciso que estas funções de base sejam expandidas e deem detalhes de todo o espaço [44]. A função Gaussiana é usada com frequência, pois é mais fácil calcular as integrais em comparação com a função Slater [68,69]. A onda plana é usada muitas vezes como funções de base em sistemas periódicos.

Os parâmetros nas funções de base e os coeficientes na combinação lineal podem ser otimizadas em conformidade com o Princípio Variacional [70,71] ao produzir um campo auto consistente (SCF) para os elétrons. A otimização significa que a energia do estado fundamental calculada com a função de onda é minimizada de acordo à variação dos parâmetros e coeficientes que definem a função. Conseqüentemente, essa energia de estado fundamental é maior à energia exata, mas é o melhor valor que é obtido com essa função de onda. Os cálculos DFT auto consistentes precisam que seja especificado uma base a fim de melhorar a eficiência do cálculo, caso contrário, uma consequência de esta especificação é a perda da generalidade a diferença dos métodos de ondas planas em que se cumprem a premissa "uma base é ajustada a todos" [44].

Por outro lado, é possível simular materiais sem uma base estabelecida tendo em consideração algumas restrições como, por exemplo, os sistemas simples com um potencial de Morse [72] que dispõem de soluções algébricas, a fim de resolver a equação de Schrödinger. Além disso, o método de diferenças finitas foi usado para calcular a estrutura eletrônica sem usar de um conjunto de bases [73], mas este método é complicado aos sistemas poliatômicos não lineais. Embora os métodos numéricos Numerov [74] e Shooting [75,76] podem ser usados a potenciais mais complexos, são logo intratáveis. Usar um conjunto de bases para gerar uma solução é o caminho que proporciona uma melhor relação entre qualidade de resultados e velocidade de cálculo.

Os quatro tipos básicos de orbitais atômicos mais usados que calculam a estrutura eletrônica são: STO (*Slater Type Orbitals*) [77], GTO (*Gaussian Type Orbitals*) [78], funções de base numérica e ondas planas.

2.4.2 Orbitais do tipo Gaussiana (GTO- *Gaussian Type Orbitals*)

Quando é realizado cálculos moleculares, é comum usar uma base composto por um número finito de orbitais atômicos (eq. (2.24)), centraliza em cada núcleo atômico dentro da molécula [79]. Estes orbitais atômicos estão bem descritos com orbitais de tipo Slater (STO), pois os STO decrescem exponencialmente com a distância desde os núcleos, descrevendo com precisão a superposição de longo alcance entre os átomos e alcançam um máximo de zero que descrevem bem a carga e o *spin* no núcleo. Os orbitais do tipo Slater (STO) são utilizados com funções de base por causa da sua similitude com os orbitais atômicos do átomo de hidrogênio.

Os orbitais Slater em coordenadas esféricas têm a forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.25)$$

A parte radial está descrita por $R(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}$, em que N é uma constante de normalização, r, θ, ϕ são coordenadas esféricas, r é a distância do eletro desde o núcleo atômico, ζ é uma constante relacionada com a carga efetiva do núcleo que é podido ser ajustado, a fim de minimizar a energia atômica e $Y_{l,m}$ é uma função harmônica esférica que é usada para descrever a parte angular (descreve a "forma"). Os n, l, m são números quânticos: principal, momento angular e magnético respetivamente.

Deve-se saber que um STO não tem nós radiais como é expectado para a descrição de um orbital atômico. Os nós são introduzidos através de combinações lineais de STO. Estas funções têm um decrescer de tipo exponencial com r e têm bom comportamento perto do núcleo, pois apresentam efeitos máximos que traduzem um cancelamento de sua derivada na origem [80], porém, um conjunto de bases mais grandes melhora a precisão dos cálculos ao proporcionar mais parâmetros variáveis para produzir uma melhor função de onda aproximada, apesar de um maior tempo de cálculo. Com isto, os STO se tornam computacionalmente difíceis e não são habilitados para cálculos rápidos das integrais necessárias de dois elétrons. Francis Boys [78] percebeu que estes orbitais STO poderiam se aproximar como combinações lineais de orbitais de tipo gaussianos (GTO), ao somar um número de GTOs com diferentes expoentes e coeficientes. Se usado 5 ou 6 GTO para representar um STO, seus integrais serão calculados ainda mais rápido dos STO originais. Com elas é mais fácil calcular a superposição e outras integrais com funções de base gaussianas, o que levou a um grande controle computacional.

Uma função de base Gaussiana tem a forma mostrada na eq. (2.26). Deve considerar-se que em todos os conjuntos de bases, só a parte radial do orbital muda e as funções harmônicas esféricas são usadas em todos eles para descrever a parte angular da orbital [81].

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N \underbrace{r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}}_{\text{parte radial}} \underbrace{Y_{l,m}(\theta, \varphi)}_{\text{parte angular}} \quad (2.26)$$

As primitivas gaussianas que representam um orbital são obtidas habitualmente a partir de cálculos Hartree-Fock ou Hartree-Fock com alguns cálculos co-relacionados [82,83]. Geralmente, os expoentes são variados até alcançarem a energia total mais baixa do átomo ou se otimizam de forma independente, outra possibilidade é a relação dos expoentes entre si por alguma equação e os parâmetros desta equação estão otimizados [84]. Os primitivos obtidos descrevem átomos isolados não conseguem descrever com precisão as deformações dos orbitais atômicos provocados pela presença de outros átomos na molécula, portanto, os conjuntos básicos para

os cálculos moleculares aumentam com frequência com outras funções [85, 86].

As bases gaussianas podem ser usadas no cálculo de propriedades do estado fundamental, incluídas as energias, forças, geometrias atômicas e outras propriedades utilizando Hartree-Fock (HF) ou os métodos da teoria funcional da densidade [87, 88]. Uma verificação recente salienta a eficiência e a aplicação em sistemas complexos dos métodos gaussianos [89]. Especialmente os métodos gaussianos capazes de cálculos Hartree-Fock para cristais têm um papel essencial no desenvolvimento da estrutura eletrônica. Muitos cálculos recentes têm usado o código CRYSTAL [90].

Talvez a vantagem mais destacada das bases gaussianas são as integrais de Coulomb que podem ser calculadas analiticamente. Por este motivo, os gaussianos podem ser importantes em qualquer problema relacionado com as integrais de Coulomb. A desvantagem dos Gaussianos é que são estados próprios (*eigenstates*) de um oscilador harmônico que tem pouco em comum com os potenciais em um material feito de átomos [44]. As funções Gaussianas não coincidem bem com a forma de um orbital atômico, pois são planos mais empinados próximo do núcleo atômico em $r = 0$, e caem mais rapidamente a valores grandes de r .

Para compensar este problema, cada STO é substituída por uma quantidade de funções gaussianas com diferentes valores para o parâmetro exponencial [68, 69]. Estas funções gaussianas formam um conjunto primitivo gaussiano. Para cálculos moleculares, estas primitivas gaussianas têm que contrair-se, ou seja, certas combinações lineais de elas serão usadas como funções de base. Tal função de base terá seis coeficientes expoentes fixos [91].

A combinação lineal de funções gaussianas primitivas, centradas no mesmo núcleo, é chamada de orbitais tipo gaussianas contraído (CGTO- *Gaussian Type Orbitals*) (eq. (2.27)), em que $\{\chi'_j\}$ indica o conjunto de bases originais, conhecido como conjunto primitivo, e $\{\chi_i\}$ o conjunto contraído CGTO. As primeiras contrações gaussianas (CGTO) obtiveram por uma adequação de quadrados mínimos aos orbitais atômicos de Slater [92]. As combinações lineais dos gaussianos primitivos são formadas para se aproximar à parte radial de um STO. Os CGTO representam melhor o auge na densidade de elétrons nos núcleos. Um STO conserva todas as características agradáveis dos Gaussianos, enquanto ao mesmo tempo tem uma forma mais próxima a um orbital de tipo atômico.

$$\chi_i = \sum_j \chi'_j C_{ji}, \quad (2.27)$$

A forma como é obtido as contrações depende do uso previsto para as funções básicas. Alguns conjuntos de base são bons para a geometria e as energias, outros estão orientados a propriedades como a polarizabilidade ou desenhados para cálculos correlacionados, outros serão bons para

ânions, cátions ou moléculas neutras [93]. As CGTs podem ser segmentadas [94] ou generalizadas [95].

Para alguns cálculos é preciso uma boa representação dos orbitais internos (núcleo), enquanto outros requerem a melhor representação possível dos elétrons de valência. É importante ressaltar a distinção entre orbitais internos e de valência. As contrações que consistem em primitivos com grandes expoentes são associadas com orbitais atômicos internos, enquanto as funções mais difusas se ligam com os orbitais de valência [95].

Embora mais funções e mais integrais são parte do cálculo atualmente, as integrais, que implicam funções gaussianas, são mais rápidas de calcular do que aquelas que envolvem exponenciais, para que haja um ganho na eficiência do cálculo. Embora o conjunto de bases STO tenha sido uma melhoria em relação aos orbitais hidrogênicos em termos de eficiência computacional, a representação de STOs com funções gaussianas produziu melhorias adicionais que foram necessárias para descrever com precisão as moléculas [96].

2.5 Método HF-SCF-LCAO para Sistemas Periódicos

O método Hartree-Fock (HF) é analisado para sistemas periódicos no que respeita a sua implementação no programa CRYSTAL. No começo teve mínimo êxito a formulação e implementação de esquemas computacionais de HF para sistemas periódicos, apesar da alta qualidade e generalidade de alguns deles [97–99]. Nos últimos anos, com a vinda de poderosos computadores e de esquemas computacionais de propósito geral [100, 101], foi possível realizar um juízo justo sobre a utilidade do enfoque HF numa variedade de sistemas de física de estado sólido [102]. As características dos códigos são geralmente as mesmas: equações linearizadas de HF-Roothaan que são resolvidas ao usar funções localizadas no átomo, denominadas orbitais atômicas (AO) como um conjunto base; os AO que se expressam como combinações lineais de funções de tipo Gaussianas (GTF), logo são obtidos os orbitais moleculares (MO), vetores próprios da matriz de Fock, através de um procedimento de campo autoconsciente (SCF), depois mediante de técnicas de perturbação ou de interação de configuração (CI) são realizadas a correção de correlação para as propriedades, o estado fundamental da função de onda e a descrição de estados excitados.

Quando o método Hartree-Fock é aplicado em objetos infinitos periódicos, a simetria translacional do sistema é explodida, por exemplo, ao calcular integrais (muitas vezes o ideal seria calcular as integrais, cuja igualdade está garantida pela simetria translacional). Quando é considerado a simetria translacional, o problema é reduzido ao cálculo da interação de uma única célula unitária com todas as outras células unitárias, sendo as células vizinhas mais próximas as mais importantes. O tamanho infinito do sistema está oculto na abundância de pontos conhecidos como a Primeira Zona de Brillouin (*PZB*) [103].

Os vetores de onda \vec{k} , que começam a origem e o final dentro da PZB, determinam todas as diferentes representações irredutíveis do grupo de simetria translacional [104]. Isto significa que \vec{k} diz qual é a proporção permitida pelos coeficientes nos orbitais atômicos na função de Bloch particular. Há várias destas proporções, por exemplo: todos os coeficientes iguais entre si, ou a introdução de nó, dois nós, etc. O *PZB* representa um conjunto de tal k que corresponde a todas as proporções possíveis, ou seja, a funções de Bloch não equivalentes (linearmente independente); isto quer dizer que a *PZB* dá todos os possíveis orbitais de simetria que podem formar a partir de um orbital atômico. Quanto mais longa seja a \vec{k} , mais nós tem a função de Bloch. $|\vec{k}| = 0$ significa que não há nós, enquanto no limite da *PZB* existe a quantidade máxima de nós [105].

Reconhecendo a condição de Born-von-Karman, um cristal não representa mais que uma enorme molécula (quase infinita) e uma enorme molécula cíclica. Dessa maneira obtém-se a solução de Hartree-Fock para o cristal, preparando a solução Hartree-Fock para uma molécula cíclica para depois deixar que o número de células unitárias N chegue ao infinito [106, 107].

O que espera-se obter com o método de Hartree-Fock para um cristal infinito são os orbitais moleculares que, neste contexto, são orbitais de cristal (CO). Planeja-se expandir o CO como combinações lineais periódicas de orbitais atômicos (LCAO). Os orbitais atômicos apropriados serão aqueles que descrevam satisfatoriamente o cristal. Haverá uma grande quantidade de orbitais atômicos e, portanto, também um número infinito de integrais para calcular (para o cristal infinito). O valor de qualquer integral será repetido um número infinito de vezes, o que indicará uma oportunidade de simplificar o problema. Será feito o uso da simetria translacional do sistema [108].

Se é usado a simetria, logo pode-se criar as funções de Bloch (BF) que garantem a simetria adequada de antemão. Qualquer CO será uma combinação lineal de ditas funções de Bloch, cada um correspondente a um orbital atômico (AO) dado. Isto é equivalente à expansão de LCAO para orbitais moleculares, a única diferença é a organização dos orbitais atômicos em orbitais de simetria (funções de Bloch). Portanto, é apropriado chamar a este enfoque como o método LCAO-CO (Combinação Lineal de Orbitais Atômicos-Orbitais de Cristal).

As equações LCAO-CO são escritas como se correspondessem a uma molécula grande (usa-se funções de Bloch em vez de orbitais atômicos). Assim, o i -ésimo CO pode ser escrito como:

$$\psi_i = (\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i}(\vec{k}) \phi_{\mu}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.28)$$

Depois disso, a partir de um conjunto de funções localizadas na célula de referência da unidade do cristal $\phi_{\mu}(\vec{r})$, ($\mu = 1, 2, \dots, p$) é possível construir funções de Bloch:

$$\phi_\mu(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{G}} \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{G}), \quad (2.29)$$

Em que a soma é estendida a todos os vetores \vec{G} da rede direta, enquanto \vec{k} é um vetor na PZB. Constrói-se a matriz de Fock no espaço direto no conjunto de base local:

$$F_{\mu\nu}(\vec{G}) = \langle \varphi_\mu | \hat{F} | \varphi_\nu \rangle = T_{\mu\nu}(\vec{G}) + Z_{\mu\nu}(\vec{G}) + C_{\mu\nu}(\vec{G}) + X_{\mu\nu}(\vec{G}), \quad (2.30)$$

$$T_{\mu\nu}(\vec{G}) = \int \varphi_\mu(\vec{r}) \nabla_{\vec{r}}^2 \varphi_\nu(\vec{r} - \vec{G}) d\vec{r}, \quad (2.31)$$

$$Z_{\mu\nu}(\vec{G}) = \sum_{A=1}^N \sum_{\vec{M}} \int \varphi_\mu(\vec{r}) \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{A} - \vec{M}|} \varphi_\nu(\vec{r} - \vec{G}) d\vec{r}, \quad (2.32)$$

$$C_{\mu\nu}(\vec{G}) = \sum_{\lambda_\varrho}^{n_b} \sum_{\vec{G}'} P_{\lambda_\varrho}(\vec{G}') \sum_{\vec{M}} (\mu \mathbf{0} \nu \vec{G} | \lambda \vec{M} \varrho (\vec{M} + \vec{G}')) \quad (2.33)$$

$$X_{\mu\nu}(\vec{G}) = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda_\varrho}^{n_b} \sum_{\vec{G}'} P_{\lambda_\varrho}(\vec{G}') \sum_{\vec{M}} (\mu \mathbf{0} \lambda \vec{M} | \nu \vec{G} \varrho (\vec{M} + \vec{G}')) \quad (2.34)$$

A matriz de Fock é convertida para o espaço recíproco por transformadas de Fourier. Na base das funções de Bloch, a matriz de Fock é convertido:

$$F_{\mu\nu}(\vec{k}) = \langle \text{phi}_\mu(\vec{k} | \hat{F} | \text{phi}_\nu(\vec{k})) \rangle = \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{G}} \langle \varphi_\mu^0 | \hat{F} | \varphi_\nu^G \rangle \quad (2.35)$$

$$F_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{G}} F_{\mu\nu}(\vec{G}), \quad (2.36)$$

Em que $F_{\mu\nu}(\vec{G})$ é o elemento de matriz do operador Fock entre o μ - *esimo* AO localizado na célula zero e o ν - *esimo* AO localizado na célula \vec{G} . O índice de fila pode ser limitada à célula zero para a simetria translacional. Isto permitirá resolver a equação matricial de Fock no espaço recíproco. As matrizes representadas na base de Bloch (espaço \vec{k}) são k-bloco-diagonalizadas, isto é, tomam uma forma de diagonal de bloco, pois, as funções de Bloch são bases para as representações irredutíveis do grupo de translação. Cada bloco tem as dimensões da base AO na célula unidade.

$$F(\vec{k})C(\vec{k}) = S(\vec{k})C(\vec{k})E(\vec{k}), \quad (2.37)$$

$$C(\vec{k})S(\vec{k})C(\vec{k}) = I, \quad (2.38)$$

A matriz $F(\vec{k})$ e $S(\vec{k})$ são obtidas pela transformada de Fourier das quantidades equivalentes correspondentes de espaço direto (\vec{G}). A equação eq. (2.37) deve ser resolvido para todos os pontos \vec{k} infinitos da área de Brillouin; entretanto, apenas uma amostragem adequada de \vec{k} pontos precisa ser diagonalizada, porque as técnicas de interpolação podem ser usadas para os próprios valores e próprios vetores ao longo da primeira zona de Brillouin. A equação da matriz de Hartree-Fock-Roothaan, eq. (2.37), resolve-se iterativamente. A energia de Fermi é determinada para ser usada como o limite superior de energia dos estados ocupados. É importante mencionar que a energia fermi é a energia mais alta para um estado na área de Brillouin. A matriz de Fock (F) requer uma matriz de densidade (P) para sua definição, mas os coeficientes que definem a matriz de densidade são precisamente o que se procura.

$$P_{\lambda\varrho}(\vec{G}') = 2 \int d\vec{k} e^{i\vec{k}\vec{G}'} \sum_j^{n_b} c_{\lambda j}^* c_{\varrho j}(\vec{k}) \theta(\epsilon_F - \epsilon_j(\vec{k})), \quad (2.39)$$

Em que ϵ_F é a energia de Fermi, a integração em eq. (2.39) é estendida à primeira zona de Brillouin e $c_j(\vec{k})$ e $\epsilon_j(\vec{k})$ são autovetores e valores próprios da matriz $F(\vec{k})$. Avalua-se, conforme os critérios de convergência estabelecidos ao início da iteração, a convergência dos valores obtidos para os coeficientes $c_{\mu i}$ que conformam a matriz densidade. Se não há convergência, o ciclo retorna à construção de uma nova matriz de Fock e à resolução da equação matricial Hartree-Fock-Roothaan. Então, usando a anti-transformada de Fourier é retornada ao espaço direto. Calcula-se a energia total por celular unitária (E_T).

$$E_T = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu}^{n_b} \sum_{\vec{G}} P_{\mu\nu}(\vec{G})(F_{\mu\nu}(\vec{G}) + T_{\mu\nu}(\vec{G}) + Z_{\mu\nu}(\vec{G})), \quad (2.40)$$

Problemas como a substituição da integral que aparece na eq. (2.40) por uma soma ponderada estendida a um conjunto finito de \vec{k} pontos, ou às somas \vec{G} , \vec{G}' , M nas eqs. (2.32) a (2.34) que são estendidas ao conjunto infinito de vetores de translação, assim como o tratamento das series infinitas de Coulomb e de intercambio [101, 109] que é solucionado de maneira precisa e eficiente pelo código CRYSTAL [100, 102].

2.6 Detalhes Computacionais

O código computacional CRYSTAL, que permite realizar cálculos *ab initio*, começou a ser distribuído em 1989 para a comunidade científica através do *Quantum Chemistry Program Exchange* [100,110], sendo *Crystal88* o primeiro código deste tipo distribuído publicamente; desde então oito lançamentos foram produzidos em 1992,1995,1998, 2003, 2006, 2009, 2014 e 2017. CRYSTAL09 [111] calcula a estrutura eletrônica e as propriedades de sistemas periódicos (moléculas, cristais, superfícies, polímeros) dentro dos modelos de partículas individuais Hartree-Fock (originalmente) e DFT ao utilizar funções de Bloch. Os orbitais dos cristais são amplificados utilizando uma combinação lineal de funções de bases locais, tais como GTF (*Gaussian type functions*) centradas no átomo (LCAO) e Hamiltoniano Hartree-Fock. Os cálculos restringidos (*closed shell*) e os não restringidos (*spin-polarized*) são realizados com um conjunto de bases *all electrons* ou de *valence-only* utilizando pseudopotenciais.

CRYSTAL usa potentes técnicas de detecção para explorar a localidade espacial real, controla 230 grupos espaciais, grupos sub periódicos [112–114], 80 grupos de capas (*layer group*), 99 grupos de barras (*rod groups*) [115–117] e 45 grupos pontuais (*point groups*) [118], e permite gerar, a partir de sistemas tridimensionais, estruturas de menor dimensionalidade. São proporcionados grupos cristalográficos como o icosa-hedral.

2.6.1 Simetria e eficiência em CRYSTAL

A simetria é, para o programa, importantíssimo no estudo de compostos cristalinos porque ao conhecer o grupo espacial ao qual pertence o cristal e com o conhecimento da unidade assimétrica é possível gerar automaticamente a célula unitária. A simetria também é usada para selecionar os elementos independentes no cálculo das propriedades do tensor, reduz o tempo de cálculo e a memória necessária, também permite o gerenciamento prudente de tarefas em cálculos paralelos [119,120].

Com o objetivo de transformar um cálculo de *cluster* para uma parte de um sistema de *bulk* dentro do cálculo de *bulk* periódico, é preciso o uso da invariância de translação. Com isto, as funções de Bloch são usadas para transformar uma matriz hamiltoniana infinita em forma de bloco diagonal. Cada bloco corresponde a um ponto k na primeira Zona Brillouin (ZB). Todos os códigos periódicos são baseados no uso de funções de Bloch (FB). Quando os FB são criados a partir de bases locais, há uma economia no tempo de cálculo de alguns passos principais como: a diagonalização da matriz Fock restrita ao subconjunto dos pontos k no ZB irreduzível, os *eigenvalues* e os *eigenvetores* podem ser gerados por operações de simetria em uma estrela de ponto k [119], o tempo necessário para o cálculo de integrais de um e dois elétrons é reduzido por um fator de até o número de operadores de simetria no grupo [119], a diagonalização da matriz Fock pode ser acelerada consideravelmente com base no SACO (*Symmetry Adapted Crystalline Orbitals*) e SAMO (*Symmetry Adapted Molecular Orbitals*) que são gerados automaticamente

no CRYSTAL a partir de um conjunto de bases selecionadas de AO (*Atomic Orbitals*) na célula unitária [121].

Ao cuidar de casos de células unitárias muito grandes, os requisitos de memória também podem se tornar em um engarrafamento. Alguns dos principais engarrafamento a serem evitados são o armazenamento da matriz Fock, matrizes de superposição e densidade, assim como as matrizes quadradas completas nas funções da base AO-Bloch. Depois, como as integrais de um e dois elétrons são analisadas na base AO, é preciso um conjunto de transformações de ida e volta (SACO para AO e AO para SACO). É possível, no entanto, mudar diretamente de AO para a base SACO/SAMO e usá-lo em tudo. Esta última modificação, implementada no CRYSTAL [122,123], permite uma considerável redução na alocação de memória e no tempo de execução.

A simetria é importante no estudo das propriedades tensoriais, pois muitas propriedades físicas podem ser representadas por um tensor como a elasticidade lineal descrita por um tensor de quarto ordem. A comparação entre os dados calculados e experimentais sejam coerentes, a questão da orientação deve ser claramente definida. CRYSTAL usa *keyword* TENSOR para a análise de simetria do tensor em casos de eixos de rotação triplos ou casos de baixa simetria. Essa análise é realizada automaticamente antes do cálculo das propriedades do tensor disponíveis.

2.6.2 otimização da geometria de sistemas periódicos

Usa-se em cálculos químicos quânticos a otimização de geometria para obter uma configuração nuclear estruturalmente estável de uma determinada espécie química. Ato contínuo, a otimização da geometria é alcançada calculando o mínimo correspondente da Hipersuperfície de Energia Potencial (HEP). Quando a função de energia ou HEP é possível ser representada por uma expansão serial de potência quadrática em termos das coordenadas geométricas utilizadas, os métodos de minimização tornam-se mais eficientes. A maioria das técnicas de gradiente garantem que, para um HEP quadrático, o mínimo é alcançado em menos de M etapas, onde M é o número de coordenadas independentes [124]. Para alcançar uma convergência similar, o CRYSTAL usa a técnica de rádio de confiança [125] e a escolha das coordenadas apropriadas. O caractere quadrático da HEP pode ser melhorado com uma escolha apropriada de coordenadas. Para cálculos periódicos, o CRYSTAL permite o uso de dois sistemas de coordenadas: SC (*symmetrized crystallographic*), que é o conjunto básico para um sistema cristalino e RV (*redundant valence*).

O principal inconveniente das SC é a função de energia rara vez se tornar quadrática pura. Um exemplo disso são os sistemas covalentes onde existe uma forte conexão entre os graus de liberdade do direção atômica e a deformação elástica [126]. O uso de coordenadas RV, geralmente, melhora o processo de otimização em sistemas moleculares [127,128] e em cristais [129,130]. Após este processo, os deslocamentos otimizados devem retornar transformados ao sistema de referência original para obter a geometria resultante. Isto é realizado de duas

maneiras: iterativa [127] ou pela diminuição da função que mede a proximidade entre um conjunto de coordenadas RV a uma verdadeira geometria do cristal [131].

2.6.3 Vibrações em sólidos

CRYSTAL permite caracterizar as propriedades vibratórias dos sólidos cristalinos, realiza o cálculo de vibrações no centro da zona de Brillouin para espectros RAMAN e infravermelho. Os espectros RAMAN podem ser simulados usando o cálculo de intensidades de pico e posições de pico [28]. Desde CRYSTAL14 é possível gerar espectros RAMAN para comparar com o experimento, por causa da inclusão dos fatores de ampliação e correção de Lorentz.

2.6.4 Análise da Densidade Eletrônica

Graças ao avanço dos cálculos *ab initio* e a disponibilidade de medições de difração de radiação de síncrotron de alta resolução [132,133], que permite obter densidades eletrônicas experimentais, foi possível o estudo de enlaces químicos em sólidos. Em sólidos cristalinos, a informação sobre a estrutura eletrônica provém de observáveis como a densidade de carga de elétrons e a densidade de momentos de elétrons que estão ambas relacionadas com a matriz de densidade de um elétron [134]. A densidade de carga está relacionada com a posição dos núcleos e das características dos enlaces, a densidade de momentos pode ser reconstruída a partir de experimentos de dispersão direcional de Compton [135]. Desse modo, ambos enfoques, teórico e experimental, permitem comparar, validar e melhorar os seus próprios análises [133, 136].

2.6.5 Desempenho do CRYSTAL

O código CRYSTAL está escrito em FORTRAN90, pode ser executado em modos serial, paralelo e MPP(*massive parallel extension*) nos sistemas Unix e Windows. O modo de execução paralela, onde um grande número de processadores são usados, obtém grande eficiência graças à otimização do armazenamento de memória. A *massive* versão paralela do programa (MPP-crystal) é implementada no Crystal09 e permite cálculos em centenas ou milhares de CPUs, de acordo com o tamanho do sistema [137,138]. A versão Crystal14 faz uso de recursos HPC (*High Performance Computing*), o que permite que consuma pouca memória quando se tentar com uma grande quantidade de dados ou modelos com baixa simetria e um grande número de átomos na célula unitária.

3 Resultados e Discussão

3.1 Raios-X e Raman

Usando uma matriz hospedeira BZO dopada com 16% de Háfnio e com diferentes concentrações de Cério de 1, 2, 4, 8 e 16%, seguindo o modelo cinético 2^n com $n = 0, 1, 2, 3, 4$, foram obtidas estruturas com uma pequena fração de fase adicional. Os padrões de difração de $Ba : CeHf : ZrO_3$ são mostrados na fig. 3.1.

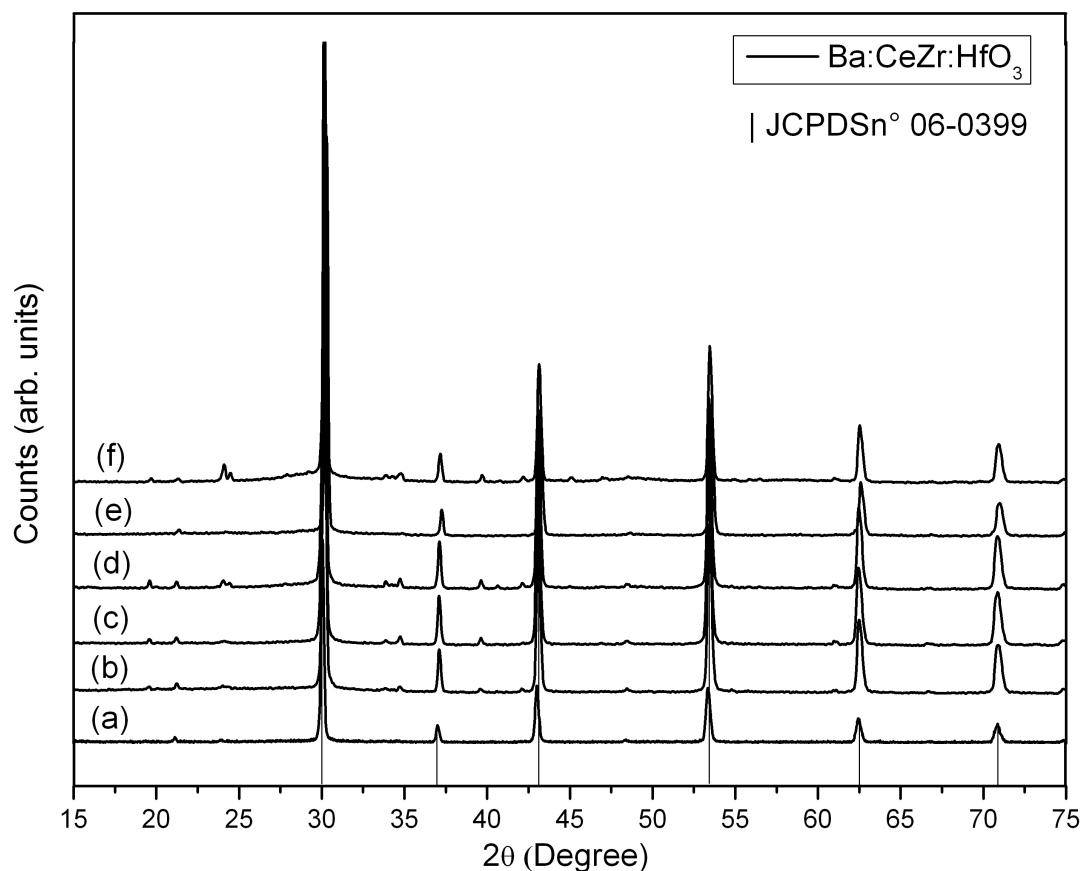


Figura 3.1 - Difração de Raios-X de BZO dopado com 16%Hf e com (a)0%, (b) 1% (c) 2%, (d) 4%, (e) 8% e (f)16% de Ce.

Na fig. 3.1, apesar do aumento da concentração de Ce , não é observado quantidades significativas de fases secundárias. Em amostras com 1, 2, 4, 8 e 16% de Ce há um pico de intensidade pequena a $2\theta = 24$ e $2\theta = 19$ relacionadas com a difração mais intensa do Carbonato de Bário, no entanto, as fases secundárias de Ce ou Hf não foram detectadas. No padrão de difração BZHO, que faz parte do grupo espacial $Pm3m$, não foram detectadas mudanças significativas, o que permitiu deduzir que até mesmo uma concentração elevada, como a de 16% de Ce , pode ser considerada solúvel na estrutura BZHO desde que não se observe separação de fase de compostos de Cério. Na fig. 3.2 é observado distorções no retículo do hospedeiro, isto vinculado com o deslocamento em ângulos de difração para valores maiores, o que corresponde a uma significativa contração da célula unitária para as amostras de 1, 2 e 4% de Ce ; entretanto, para as demais o efeito é

menor.

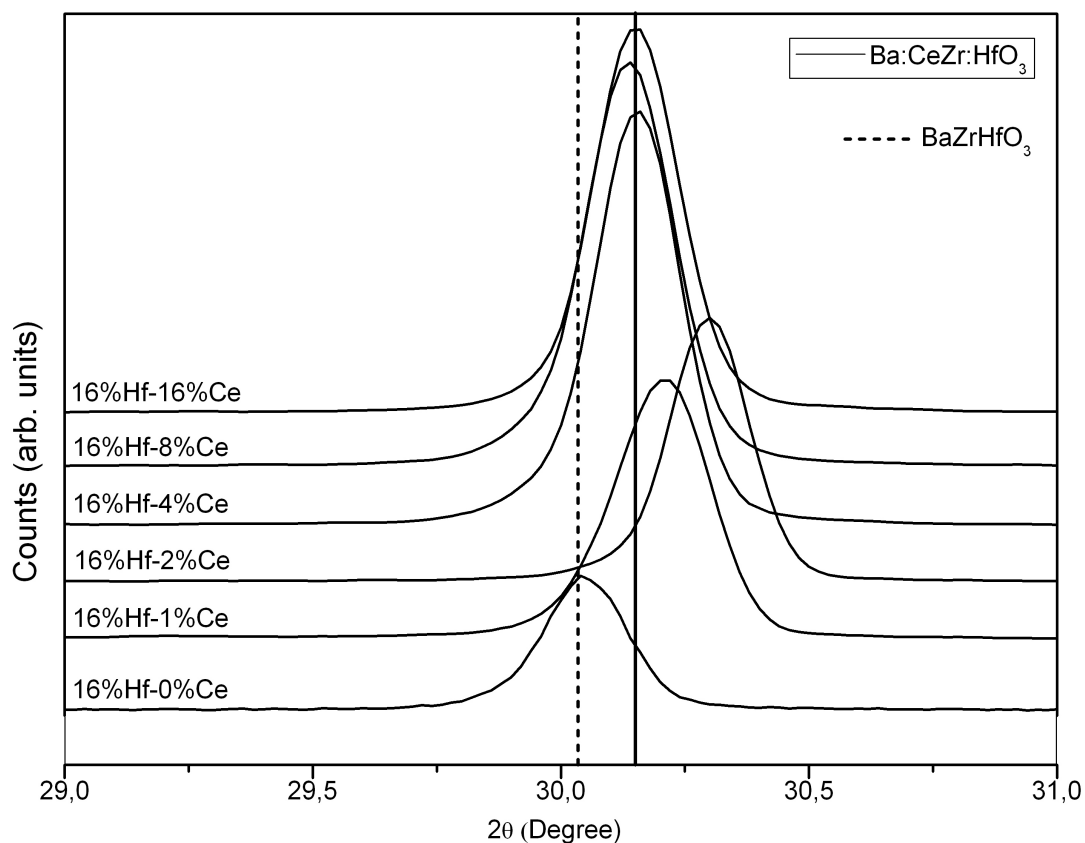


Figura 3.2 - Pico principal (110) mostrou o deslocamento entre BZHO e BCZHO dopado com Cério

Da análise dos padrões de Difração de Raio-X, não é possível determinar se o conteúdo de *Ce* foi introduzido no retículo BZHO, porque não há alterações detectáveis no padrão de difração que indiquem claramente esta inserção, pelo indicado nos deslocamentos do pico de difração da fig. 3.2. É, portanto, necessário utilizar uma abordagem analítica associada com diferentes espectroscopias, a fim de encontrar a concentração real de *Ce* em cada caso.

Na temperatura ambiente não se espera espalhamento Raman de primeira ordem para BZHO puro ou dopado com *Ce*, porque todos os átomos na sua estrutura ocupam locais com simetria de inversão, conforme os padrões de Raios-X correspondentes ao grupo espacial Pm3m. Entretanto, a espectroscopia Raman de BZO e BHZO mostrou bandas fracas em 204, 257, 340, 450, 673, 712, e 720 cm^{-1} .

De acordo com os relatórios anteriores [139,140], uma pequena distorção local dos octaedros de oxigênio pode resultar na decomposição das regras de seleção Raman, resultando em bandas fracas no espectro vibracional associadas a ligeiras alterações na rede. Para este fim, as amostras medidas com e sem conteúdo de *Ce* foram examinadas. Os modos ativos em Raman podem ser vistos na fig. 3.3, vê-se que, mesmo pequenas quantidades de *Ce*, produzem alterações substan-

ciais para todos os picos em comparação com o espectro de BZHO. É importante ressaltar que a simetria do cristal das amostras BZO e BZHO permanecem cúbicos e não apresentam nenhum modo Raman ativo, caso a simetria for mantida [141] ou quase mantida. Em vista disso, todos os modos Raman ativos devem ser associados às imperfeições da rede, ou seja, às distorções da estrutura ideal a curto alcance.

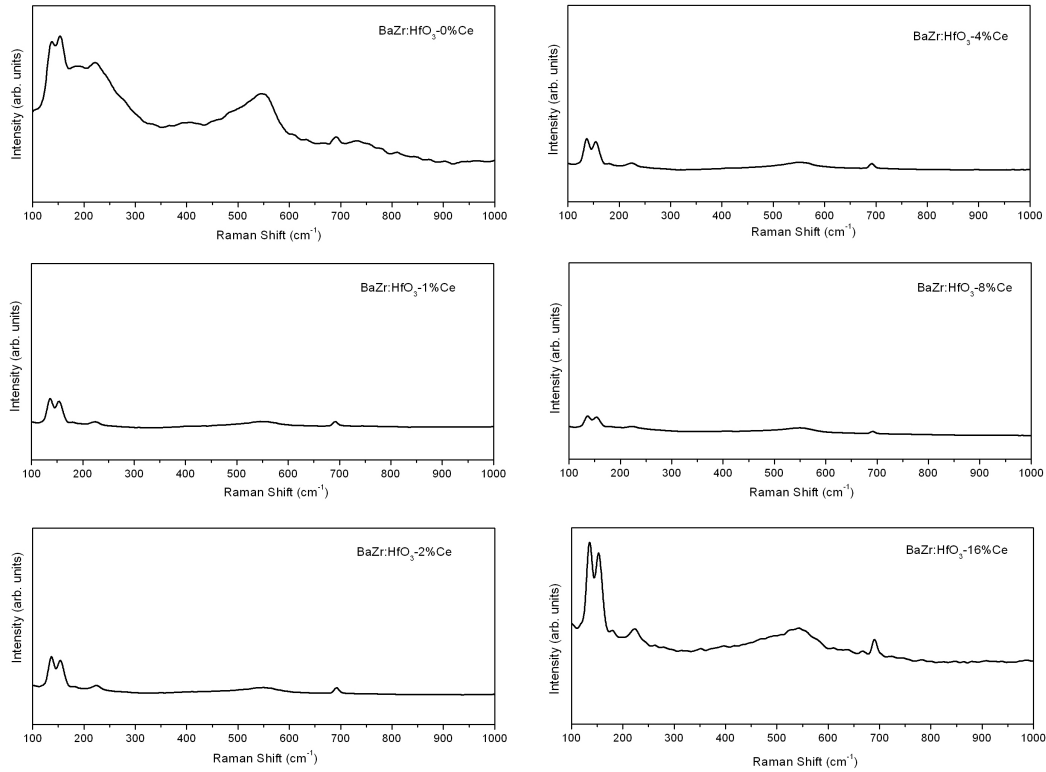


Figura 3.3 - Espectros Raman a temperatura ambiente para amostras de BZHO dopado com Cério em concentrações de 0 a 16%

Uma análise dos resultados apresentados na fig. 3.3 amostra que o BZHO tem modos ativos cujos valores estão listados na Tabela 3.1. Os resultados indicam que as principais alterações dos dados calculados correspondem às vibrações do local ocupado pelo dopante, apenas como resultado da substituição de *Zr* por *Hf* e *Ba* por *Ce*. Cério, em contrapartida, não altera a simetria da estrutura, mas, no geral, ele faz isso localmente, isto é, mudar a estrutura de curto alcance como pode ser percebido a partir dos valores teóricos quanto os experimentais.

A ativação dos modos Raman Transversal (TO) e longitudinais (LO) sugere que a concentração destes defeitos pontuais é significativamente maior do que em amostras preparadas por outros métodos de síntese em que não foram observados modos Raman ativos. Para entender melhor a origem dessas vibrações, atribui-se às bandas das quais eles pertencem e ao tipo de vibração necessário para simular estes modos Raman, usando o método DFT com funcional híbrido B3LYP. Para BZHO, uma análise dos resultados indica que os modos experimentais localizados em torno de 129 e 191 cm^{-1} podem ser relacionadas com vibrações moleculares dos modos TO

Tabela 3.1 - Modos Raman experimentais do BCZHO.

BZHO-0%Ce	BZHO-1%Ce	BZHO-2%Ce	BZHO-4%Ce	BZHO-8%Ce	BZHO-16%Ce
138 cm^{-1}	138 cm^{-1}	138 cm^{-1}	138 cm^{-1}	138 cm^{-1}	138 cm^{-1}
151 cm^{-1} 185 cm^{-1}	153 cm^{-1}	153 cm^{-1}	154 cm^{-1}	154 cm^{-1}	154 cm^{-1} 182 cm^{-1}
222 cm^{-1}	223 cm^{-1}	223 cm^{-1}	223 cm^{-1}	223 cm^{-1}	223 cm^{-1}
398 cm^{-1}					
472 cm^{-1}					
549 cm^{-1}	549 cm^{-1}	549 cm^{-1}	549 cm^{-1}	549 cm^{-1}	549 cm^{-1}
681 cm^{-1} 731 cm^{-1}					

Tabela 3.2 - Modos Raman teóricos de BZO, BZHO e BCZO.

BZO	BZHO	BCZO
110(F1U) cm^{-1}		
	121(F1U) cm^{-1}	134(A1) cm^{-1}
	155(EG) cm^{-1}	153(A1) cm^{-1}
		190(A1) cm^{-1}
197(F1U) cm^{-1}	217(F1U) cm^{-1}	226(E) cm^{-1}
	235(F1U) cm^{-1}	234(E) cm^{-1}
	397(F1U) cm^{-1}	360(A1) cm^{-1}
458(F2G) cm^{-1}		461(E) cm^{-1}
500(F1U) cm^{-1}		
525(F2G) cm^{-1}	538(F1U) cm^{-1}	525(E) cm^{-1}
	563(F1U) cm^{-1}	552(E) cm^{-1}
624(EG) cm^{-1}	590(F1U) cm^{-1}	630(E) cm^{-1}
		636(E) cm^{-1}
		789(A1) cm^{-1}

transversais, enquanto que os modos localizados a 457 e 549 cm^{-1} são atribuídos às vibrações longitudinais e transversais respectivamente, que podem ser consideradas como de primeira ordem. Em adição a estes modos, foram observados mais modos vibracionais experimentais de segunda ordem localizados a 225 cm^{-1} [142]. Complementando o conjunto de vibrações identificadas para o espectro BZHO puro, outros modos observados foram relacionados com o carbonato de bário em 153 e 695 cm^{-1} . Para BCZHO, a vibração experimental 195 cm^{-1} foi observada ligeiramente deslocada em relação 191 cm^{-1} para BZHO puro. Além disso, as vibrações a 129 cm^{-1} estão ausentes para as amostras dopadas. Este modo ainda pertence às

vibrações TO, mas o deslocamento e a ausência são o resultado da introdução de Cério na rede hospedeira. O mesmo comportamento pode ser observado nas vibrações localizadas de 433 cm^{-1} e 554 cm^{-1} para BCZHO. Em adição, a vibração de segunda ordem também foi deslocada e para BCZHO encontra-se a 241 cm^{-1} . Os espectros de Raman para BCZHO podem ser simulados, individualmente analisados e comparados com aqueles obtidos para BZHO puro utilizando a Tabela 3.1.

Os modos de vibração simulados estão em conformidades boas com os resultados experimentais, embora haja alguns modos não previstos teoricamente e alguns modos esperados que não puderam ser observados. Isto deve-se ao fato de que a simulação leva em consideração apenas a forma primitiva da estrutura como foi introduzida, desprezando possíveis distorções estruturais não incluídas neste modelo até o momento.

Há quatro modos de vibração que devem ser realçados: dois modos de alongamento situados ao redor 159 e 192 cm^{-1} e dois modos de flexão em 494 e 551 cm^{-1} . Estes modos aparecem em ambas estruturas e não são significativamente alteradas pela introdução de Ce. Além disso, modos situados em torno de 300 cm^{-1} são fortemente afetados, causando duas frequências vizinhas presentes na amostra pura (BZHO) e outra na amostra de BCZHO. Mudanças do campo cristalino do BZHO com a incorporação de Cério favorecem um modo de flexão em 334 cm^{-1} na vibração Ba-O. No entanto, a participação efetiva de Cério só é detectada por meio de simulações para o modo localizado a 333 cm^{-1} o qual é correspondente à substituição de *Ba* por *Ce*.

3.2 Espectros de Emissão Fotoluminescente

Na fig. 3.4 estão apresentadas as emissões fotoluminescentes (FL) das amostras (BCZHO-0 a 16% de *Ce*) que foram excitadas por um comprimento de onda de 350 nm ($3,52\text{ eV}$). Essas emissões ocorrem após as absorções de fótons pela rede cristalina por meio de um feixe incidente monocromático, essas absorções requerem algumas características bem estabelecidas para que o processo de excitação ocorra. Se a excitação for exatamente da mesma ordem de energia do band gap do material ou maior, o processo de excitação ocorre de forma direta. Caso a energia de excitação for menor que o valor da energia do band gap do material, o processo de excitação só ocorrerá se houverem estados intermediários entre as bandas de valência e condução. Sendo assim, a intensidade das emissões FL depende, principalmente, da interação desses estados disponíveis e da energia de onda incidente.

O aspecto geral dos espectros apresentados são as bandas largas que cobrem uma boa parte do espectro de luz visível (400 a 700 nm).

É conhecido que o BZO puro apresenta uma banda de emissão FL que, por possuir uma maior simetria de rede, é definida pela periodicidade identificada previamente pelas difrações de Raios-

X, não deveria se comportar de tal forma, visto que a FL está relacionada ao grau de desordem da rede cristalina. Entretanto, a partir do estudo da espectroscopia Raman, identificou-se a presença de distorções na rede cristalina desse material, que são decorrentes dos efeitos do método de síntese empregado (HAM) na produção desses materiais. Levando em consideração essa discussão, é perfeitamente razoável e até mesmo esperado as emissões fotoluminescentes do BZO puro como indicado [1].

Para o composto BZHO dopado com Cério, percebe-se claramente a diminuição da intensidade de emissão FL, respectivamente com o aumento da concentração do dopante no composto. Os picos de emissão das amostras (BCZHO-1 a 16% de Cério) estão diminuindo em relação ao BZHO puro, indicando assim, a homogeneidade dos estados intermediários criados com a presença de defeitos pontuais influenciados com a presença do Ce na rede. Esses defeitos são determinantes para essa diminuição apresentada devido a dependência da emissão com os estados localizados decorrentes das distorções presentes na rede cristalina. A razão pela qual ocorre a forte redução da FL está relacionada ao processo de auto-absorção inerente às terras raras em concentração maior que 4%. Entretanto, a completa eliminação da emissão proveniente da presença de Hf, ainda precisa ser discutida com base nas simulações computacionais. Pode-se inferir que os espectros de FL fornecem informações a respeito da desordem estrutural associada as distorções de curto e médio alcance dos materiais, corroborando assim com a espectroscopia Raman. Essas desordens estruturais são consideradas como um fator primordial, visto que não houve quebra de simetria na estrutura cristalina, como um todo, dos compostos estudados, e também por haver essa forte intensificação na emissão FL da amostra (BZHO-16%Hf) em relação ao BZO. Sendo assim, esse resultado conduz a escolher o pó de (BZHO-16%Hf) para a produção dos compostos dopados com Ce, visando o potencial de aplicações tecnológicas que esse composto pode possuir, como marcadores luminescentes.

A Fig.3.5 representa um diagrama ilustrativo que exemplifica os processos de emissão fotoluminescente desses materiais como por exemplo perovskita com estrutura ABO_3 . Inicialmente, a figura mostra um sistema cristalino com alta simetria, o qual permitiria apenas transições entre *band gap* diretos, ou seja, transições de banda a banda. Na sequência, distorções presentes na rede cristalina, que são originadas a partir de deslocamentos atômicos, rompimento da simetria de inversão, torções sobre as ligações ou sobre os *cluster*, por vacâncias catiônicas e aniônicas e pela mudança de coordenação local, causam o aparecimento de estados intermediários dentro do *band gap*. Essa situação ocorre devido à presença das desordens locais, associadas à ordem do retículo cristalino periódico, provocando mudanças na densidade de cargas ao redor de cada átomo presente no composto.

À exceção da perda de periodicidade, as demais desordens estruturais que originam as formações dos estados intermediários estão presentes nas amostras (BCZHO-1 a 16% de Ce). Assim, a detecção de emissões fotoluminescentes com energias menores que o *band gap* pode criar uma

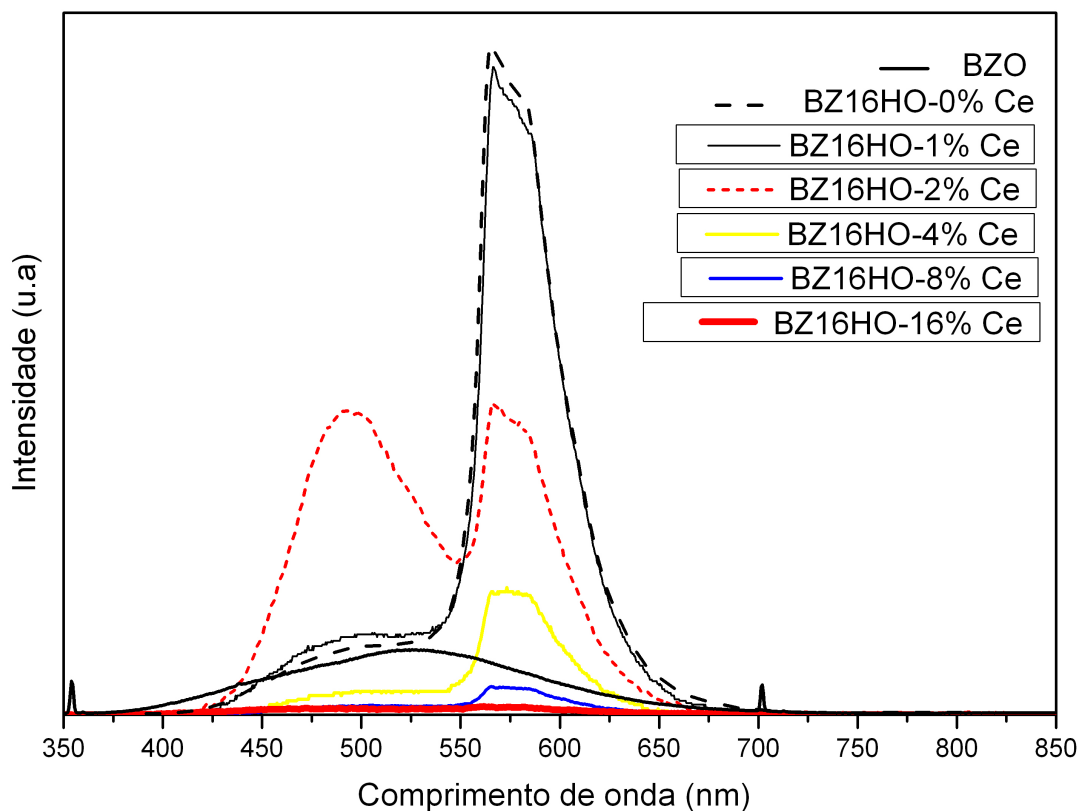


Figura 3.4 - Espectros de emissões fotoluminescentes das amostras BZHO- 0 a 16% de Cério.

estimativa do nível de desordem associado à ordem dos sistemas estudados. A segunda parte da fig. 3.5 é explicitado um processo hipotético de excitação desses compostos; nesta parte, pode-se observar que há diversos estados acessíveis sob diferentes valores de energia, podendo, portanto, ser povoados. Assim, o processo de excitação pode ser caracterizado como multielettrônico se houver diferentes valores de energias características envolvidas. Na parte final da fig. 3.5 é ilustrado as características necessárias para uma emissão luminescente multifotônica, processo pelo qual é composto pela emissão de muitos fótons de energias ligeiramente diferentes, provenientes dos diferentes estados populados durante a excitação e o auto armadilhamento dos fotoelétrons. A característica do perfil das emissões se assemelha a uma gaussiana que está compreendida dentro do intervalo do espectro visível de 400 a 700 nm.

Voltando a discussão da fig. 3.4, percebe-se que a amostra de BCZHO dopado com 16% de Cério apresenta uma emissão FL cinco vezes menos intensa que a do BZHO puro, apresentando um pico de emissão que se encontra no intervalo das emissões verdes do espectro visível, que ocorre aproximadamente na faixa de 523 nm. No caso do BCZHO, também excitado por um comprimento de onda de 350 nm (3,52 eV), o principal pico de emissão está situado em torno de 570 nm, o que corresponde a região laranja do espectro de cores visíveis. Pode-se assim inferir que, a introdução do elemento Cério como dopante na matriz do composto BZHO, propicia um

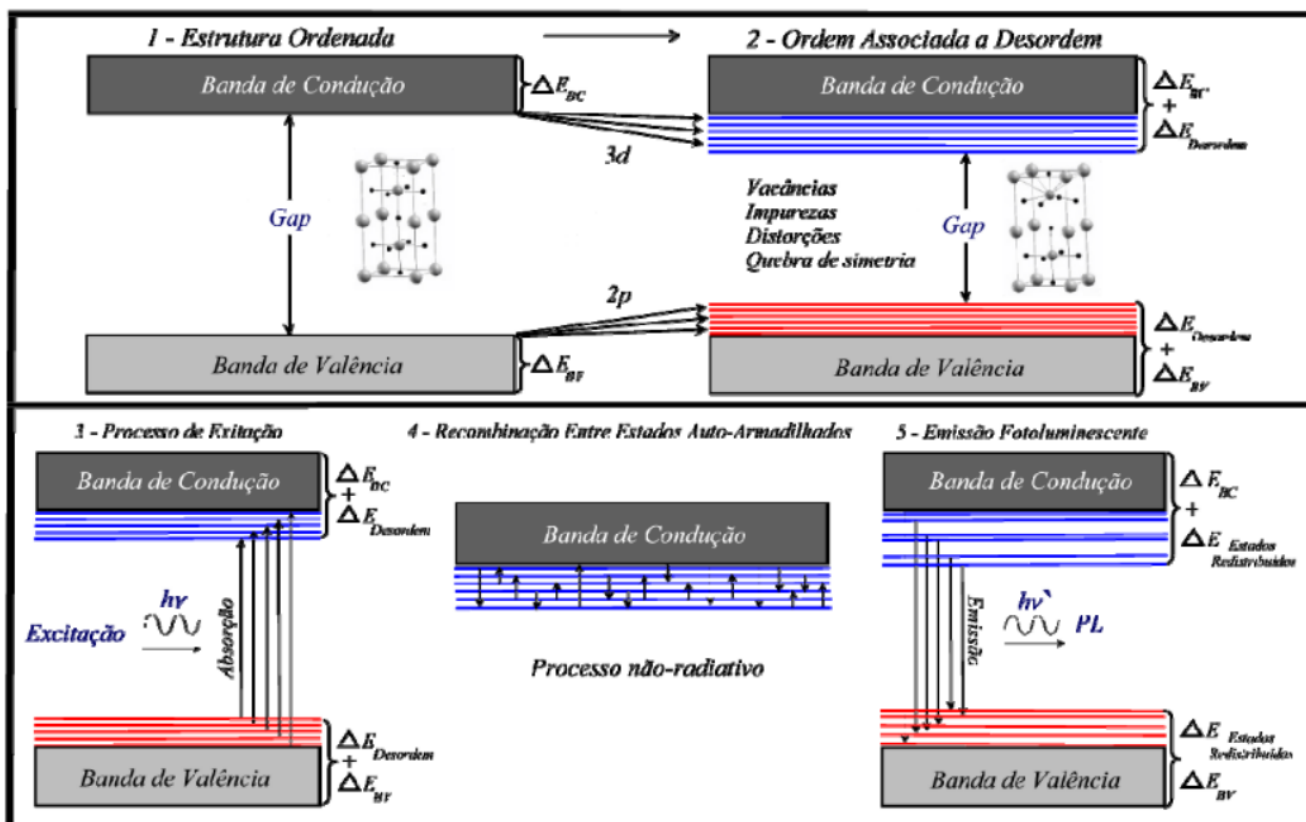


Figura 3.5 - Modelo esquemático que descreve o surgimento da desordem sobre os estados [143]

descontrole sobre a energia dos fótons emitidos pelo material.

3.3 Modelo teórico, estrutura de banda e densidade de estados

O programa CRYSTAL09 foi empregado para a realização dos cálculos *ab initio* método mecânico quântico periódico. O modelo do BZO possui 5 átomos na celda unidad, como demonstra a fig. 3.6. A fig. 3.7 demonstra os k-points da amostragem realizada em 10 pontos dentro da parte irredutível da zona de Brillouin para BZO.

O DOS total calculado e a densidade parcial de estados (PDOS) estão representados nas fig. 3.8, fig. 3.9, que relatam a pequena contribuição de 5d orbitais de Hf para a região CB.

Para incorporar o conteúdo de Hf na rede hospedeira BZO, as supercélulas (2x2x2) foram construídas como mostrado na fig. 3.10. O teor de Hf simulado foi de 12,5%, correspondendo à alta concentração experimental. Uma análise detalhada para as fig. 3.8 e fig. 3.9 mostra que a modificação da intensidade relativa do DOS total no CB acima de 6 eV, pode estar associada à superposição dos estados 4d (Zr) e 5d (Hf).

Mudanças significativas podem ser percebidas na região do oxigênio 2p, relacionadas às interações da densidade eletrônica dos estados de háfnio 5d e oxigênio 2p. A partir do BC para todas as projeções, a baixa intensidade das projeções logo acima do *band gap* leva a uma ideia de que

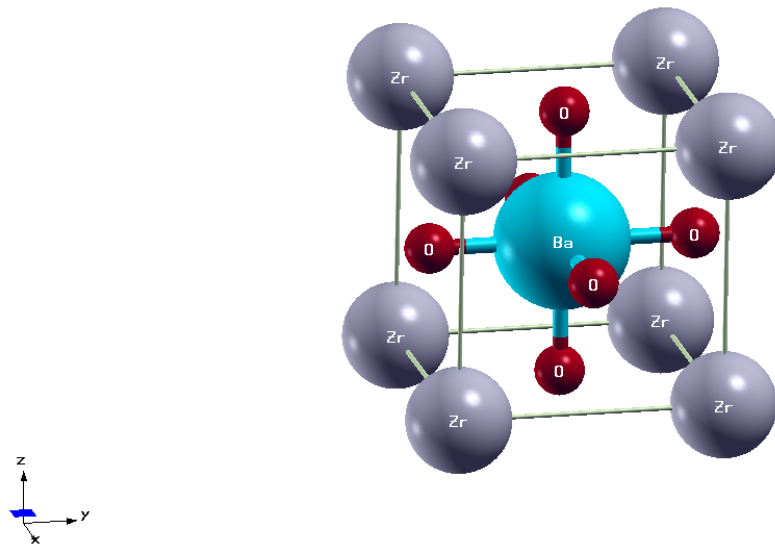


Figura 3.6 - Estrutura otimizada para $BaZrO_3$.

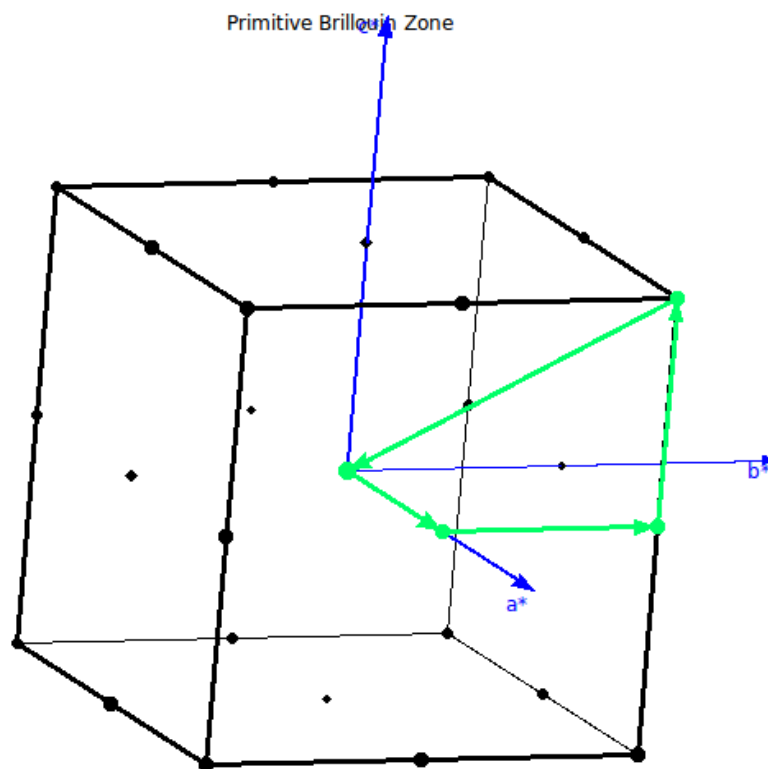


Figura 3.7 - Zona de Brillouin para célula unitária de BZO.

o *gap* é ainda maior, porém projeções nessa região não são observadas apenas por sua baixa contribuição, mas não é inexistente.

A estrutura de banda de energia calculada de amostras BZO e BZHO cúbicas ao longo dos pontos de alta simetria do Brillouin (ver fig. 3.11) fornece argumentos para discutir as polarizações de rede do BZO do hospedeiro como Hf foi adicionado. Para ambas as situações, o topo do VB é tomado como o zero de energia em conjunto com o nível de Fermi. A estrutura de

bandas BZHO corresponde ao teor de 12,5% de Hf no sistema BZO, como é representado na fig. 3.12. Uma inspeção cuidadosa na estrutura da banda BZHO mostra claramente a introdução de estados no CB localizados acima de 6 eV, embora no VB as alterações de distribuição sejam quase indetectáveis.

A leve rolagem para baixo da energia nos estados CB pode ser explicada como a superposição entre os estados 4d e 5d dos átomos Zr e Hf, respectivamente. Neste caso, os estados 5d estão localizados em energias mais baixas do que as correspondentes a Zr, levando a uma ligeira diminuição no *gap* de bandas calculado de 6,17 para 6,12 eV. Este *gap* provém de uma transição dos estados de elétrons preenchidos com O 2p localizados no topo do VB para os estados de elétrons Zr 4d e Hf 5d vazios misto que dominam o fundo do CB.

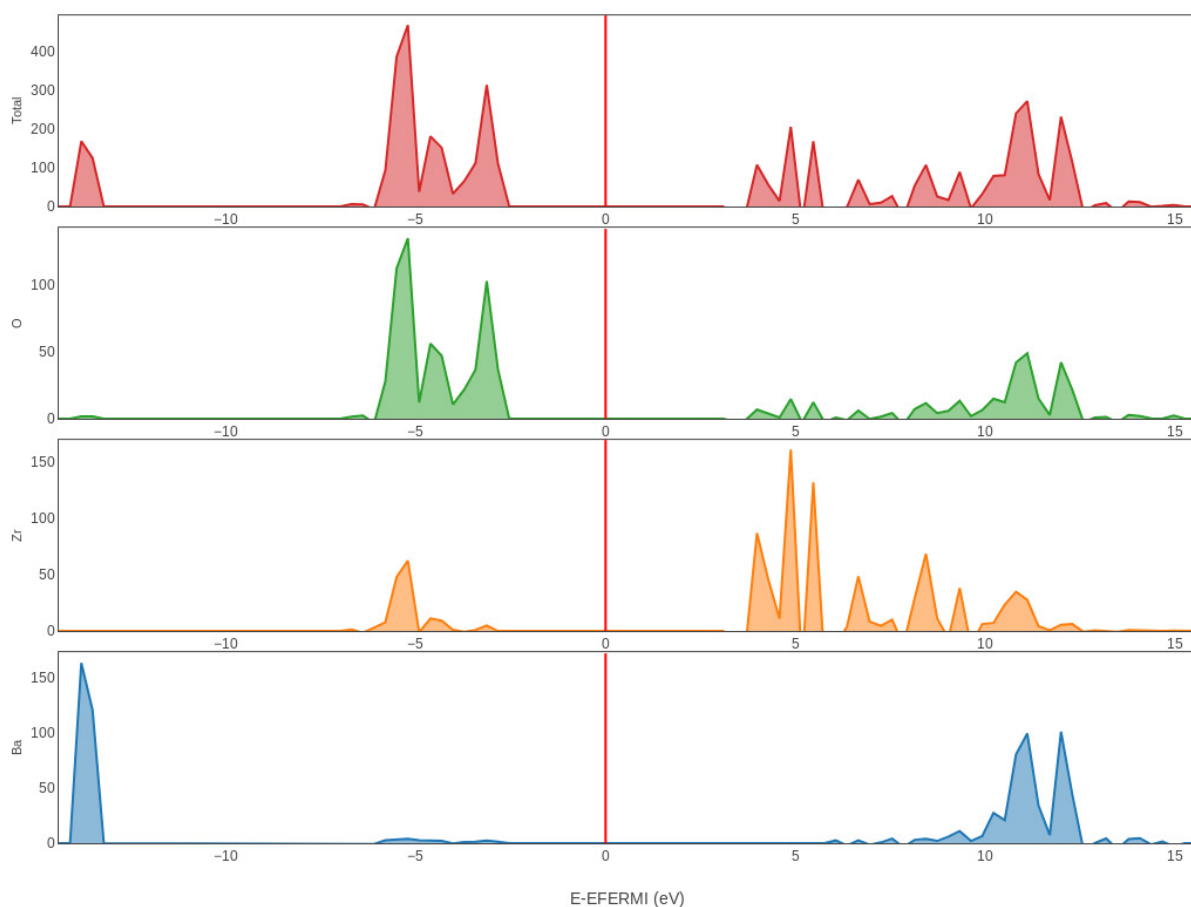


Figura 3.8 - Densidade de estados do Bário, Zircônio, Oxigênio e total DOS para BZO.

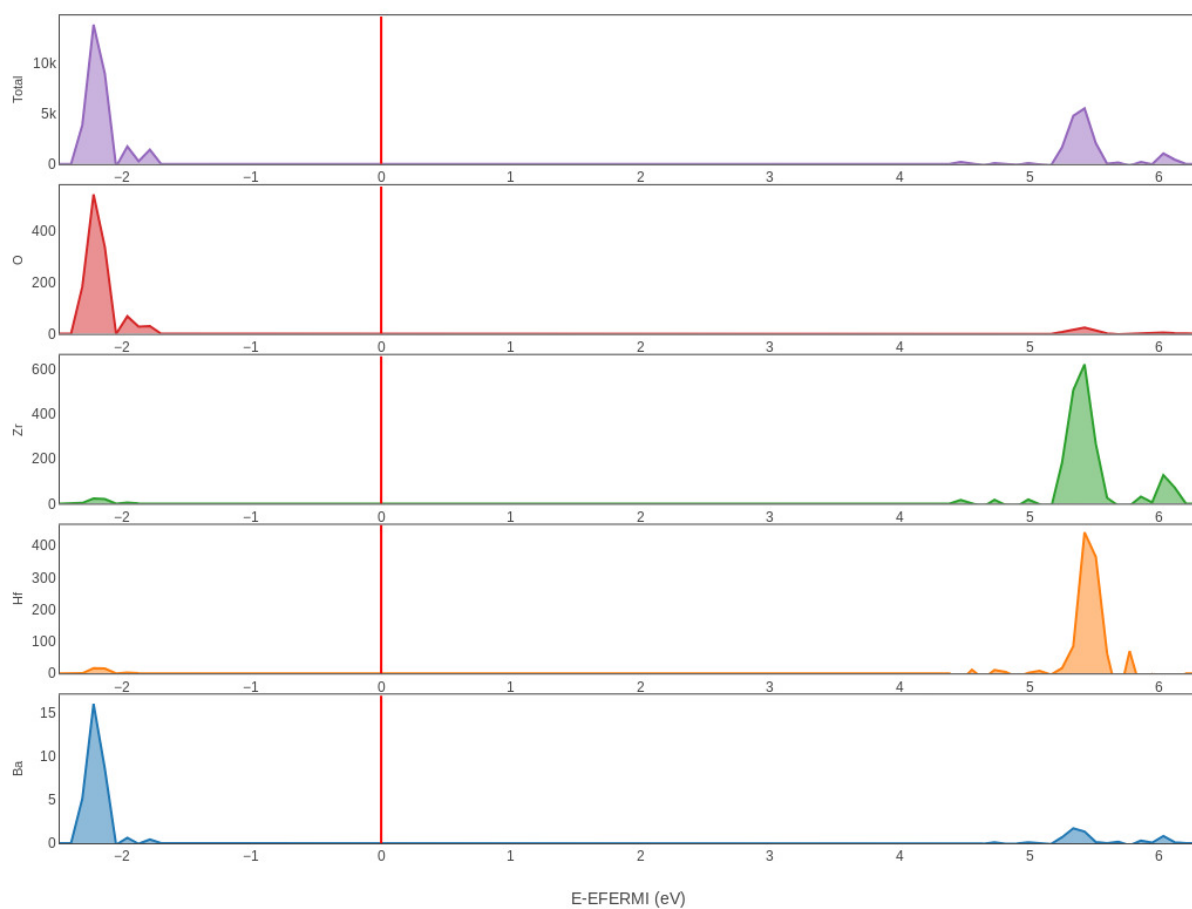


Figura 3.9 - Densidade de estados do Bário, Háfnio, Zircônio, Oxigênio e total DOS para BZHO.

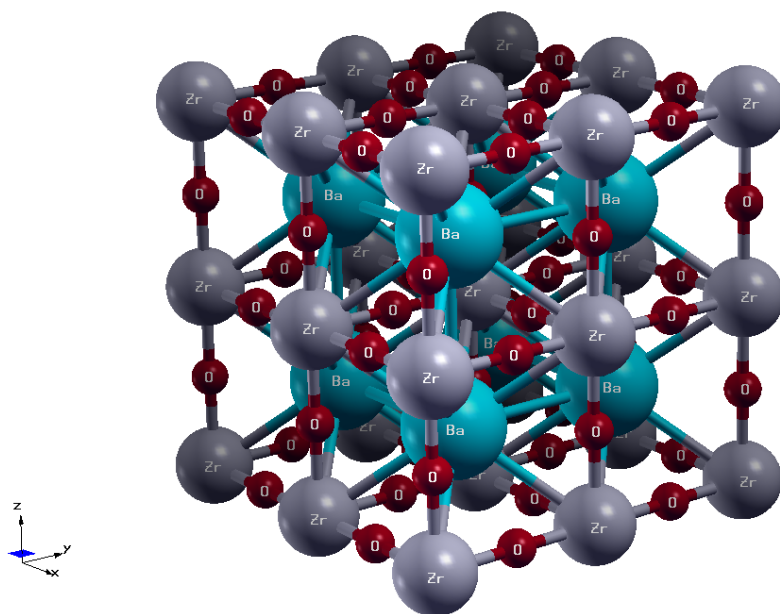


Figura 3.10 - Esquema 3D da supercelula cúbica BZO₃.

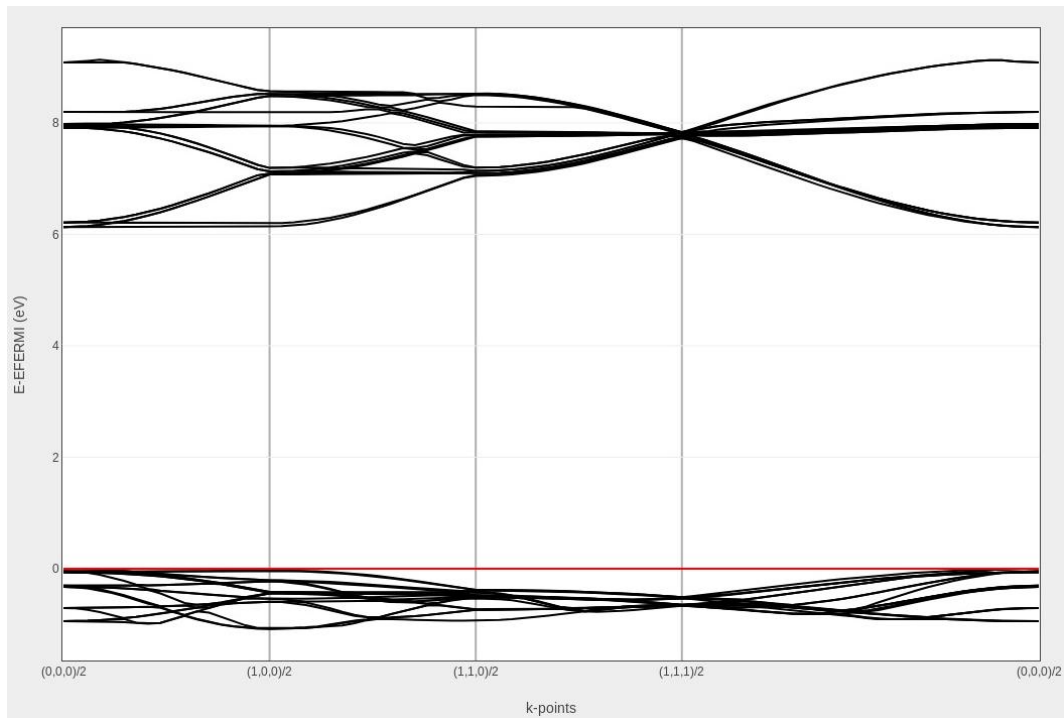


Figura 3.11 - Estrutura de Bandas para BZHO.

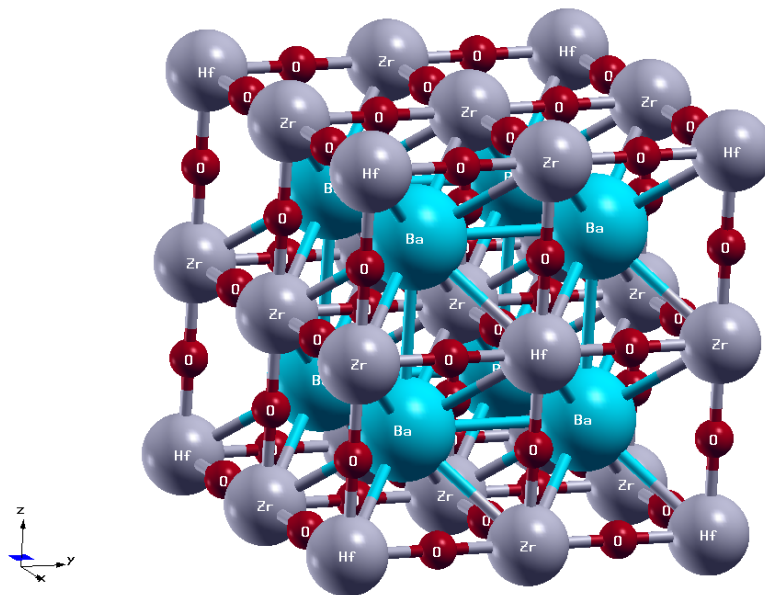


Figura 3.12 - Esquema da otimização geométrica do Háfnio.

4 CONCLUSÃO

Baseado nos resultados experimentais, onde há uma clara indicação da solubilidade do Cério na matriz do zirconato de Bário, dopado com Háfnio, percebe-se que os novos modos vibracionais são ativados e modificados, o que leva a modificações na polarização da estrutura e altera consequentemente a emissão luminescente do composto. A razão pela qual a emissão luminescente com inserção do Cério é reduzida fortemente está baseada na auto absorção de Cério. A outra contribuição sobre a emissão luminescente, referente a inserção de Háfnio, não está clara.

Procura-se através dos métodos computacionais compreender quais são os fenômenos que estão envolvidos neste processo. Nota-se que a inserção do Cério atua diretamente sobre a banda de condução, ou seja, sobre os estados que vão ser aceitadores dos elétrons excitados. Até o momento ainda não foi possível realizar uma simulação de Cério e Háfnio juntos, mas pode-se inferir que esta superposição de Cério e Háfnio esteja acontecendo, visto que já foi possível provar que há uma superposição das contribuições de Cério e Zircônio. Do jeito que os estados ocupados pela Zircônio e Háfnio são próximos, os valores e a superposição de Cério e Háfnio devem acontecer também quando se consegue realizar os cálculos, o que indica que o Cério é quem está possivelmente recebendo os elétrons excitados e, devido ao processo de transições internas, está consumindo a luminescência do háfnio também.

A APÊNDICE A - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste apêndice são descritos os métodos experimentais que foram usados para caracterizar as amostras de BaZr₃ puro e dopado com *Ce* e *Hf*. Sendo elas a Difração de raios X, Espectroscopia de ultravioleta-visível e espalhamento Raman e Luminescência. Seguidamente são descritos o método de simulação computacional para a descrição dos sistemas do ponto de vista teórico.

A.0.1 Difração de Raios-X

O DRX foi empregado para analisar o comportamento e a evolução das fases cristalográficas de BaZr₃ puro e dopado com *Ce* e *Hf* e seus respectivos graus de ordem cristalina, utilizou-se um difratômetro Rigaku de anodo rotatório modelo DMax/2500PC, usando radiação Cu K_{α1} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e Cu K_{α2} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 20 a 80° no modo 2θ com abertura da fenda de divergência de 0,5° e da fenda de recepção de 0,3°, usando passo de 0,02° com acumulação de 1s/ponto.

A.0.2 Espectroscopias Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que consiste no espalhamento inelástico da luz visível pela matéria. Ela fornece informações importantes para a complementação do estudo das mudanças estruturais no material, verifica-se a mudança de frequência entre a luz incidente e a espalhada. Esta diferença corresponde à energia necessária para promover a vibração da rede; como cada composto possui vibrações características, logo, a espectroscopia Raman fornece uma assinatura do material permitindo identificá-lo. Os espectros Raman foram obtidos usando um espectrômetro tipo FT-Raman (Fourier Transform Raman) Bruker modelo RFS100S com laser de Nd:YAG de comprimento de onda 1064 nm com resolução espectral de 4 cm⁻¹ e potência de 100 mW.

A.0.3 Espectroscopias UV-visível

A espectroscopia de refletância na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) é de fundamental importância para a compreensão da estrutura de banda eletrônicas de um sólido. As medidas foram realizadas no espectrofotômetro Cary 5G Varian, com o auxílio de uma esfera integradora com intensidade calibrada pelos padrões Labsphere de 0,2% e 99% de refletância. Na região de medida (200-800 nm) ocorre uma troca de lâmpada (Visível - UV) em 350 nm. A intensidade do feixe reduzida foi escolhida devido à geometria ótica do equipamento, sendo a coleta de dados realizada com passo de 600 nm/min.

A.0.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência (FL) é uma técnica não destrutiva utilizada para a investigação de propriedades extrínsecas e intrínsecas de semicondutores. Esta técnica, associada

às outras técnicas de caracterização estrutural, permitiu uma avaliação do grau de ordem associada a desordem imposta ao sistema durante a síntese e processamento dos zirconato de bário puro e dopado. Foram utilizados dois feixes de luz coerente (laser) de comprimentos de onda distintos (350 e 415 nm), a fim de se verificar possíveis influências da energia de excitação e determinar a qual faixa de absorção e emissão é mais adequada a cada sistema. Os comprimentos de onda de excitação foram providos por meio de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova). Utilizou-se potência de saída de 200 a 800 mW filtros adequados e prismas para eliminação de plasma carregado pelo feixe. A largura da fenda utilizada no monocromador foi de 200 nm. Utilizou-se um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um lock-in SR-530 controlado por meio de um microcomputador. Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo - campus de São Carlos.

De forma semelhante à distribuição de carga, a distribuição de corrente nos pontos da grade é realizado definindo

$$q_1 \mathbf{v} = q \frac{S_1}{S} \mathbf{v}, \quad (\text{A.1})$$

$$q_2 \mathbf{v} = q \frac{S_2}{S} \mathbf{v}, \quad (\text{A.2})$$

$$q_3 \mathbf{v} = q \frac{S_3}{S} \mathbf{v}, \quad (\text{A.3})$$

$$q_4 \mathbf{v} = q \frac{S_4}{S} \mathbf{v}, \quad (\text{A.4})$$

onde \mathbf{v} é a velocidade das partículas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FASSBENDER, R. U.; LILGE, T. S.; CAVA, S.; ANDRÉS, J.; SILVA, L. F. da; MASTELARO, V. R.; LONGO, E.; MOREIRA, M. L. Fingerprints of short-range and long-range structure in $\text{Ba}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ solid solutions: an experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 17, p. 11341–11349, 2015. 9, 11, 23, 52
- [2] DOVESI, R.; SAUNDERS, V.; ROETTI, C.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C.; CIVALLERI, B. et al. Crystal 09 program. **Torino: University of Torino**, 2009. 9, 11
- [3] MOREIRA, M. L.; BUZOLIN, P. G. C.; LONGO, V. M.; NICOLETI, N. H.; SAMBRANO, J. R.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Joint experimental and theoretical analysis of order-disorder effects in cubic BaZrO_3 assembled nanoparticles under decaoctahedral shape. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 115, n. 17, p. 4482–4490, 2011. 19, 20
- [4] PENA, M.; FIERRO, J. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 101, n. 7, p. 1981–2018, 2001. 19
- [5] TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G.; TASCÓN, J. M. Structure and reactivity of perovskite-type oxides. **Advances in catalysis**, Elsevier, v. 36, p. 237–328, 1989. 19
- [6] JOHANSSON, M.; LEMMENS, P. Perovskites and thin films. **Crystallography and chemistry. Journal of physics: condensed matter**, IOP Publishing, v. 20, n. 26, p. 264001, 2008. 20
- [7] PATEL, F.; PATEL, S. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0, 0.2$) perovskites type catalyst for carbon monoxide emission control from auto-exhaust. **Procedia Engineering**, Elsevier, v. 51, p. 324–329, 2013. 20
- [8] MOREIRA, E.; HENRIQUES, J.; AZEVEDO, D.; CAETANO, E.; FREIRE, V.; ALBUQUERQUE, E. Structural, optoelectronic, infrared and raman spectra of orthorhombic SrSnO_3 from dft calculations. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 184, n. 4, p. 921–928, 2011. 20
- [9] QIN, G.; PENG, X.; ZHANG, G.; WU, H.; WANG, C.; YU, G.; FU, H. Effects of internal relaxation under inplane strain on the structural, electronic and optical properties of perovskite BaZrO_3 . **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, Springer, v. 32, n. 2, p. 397–402, 2017. 20
- [10] GONÇALVES, M. D. **Caracterização de zirconato de bário dopado com ítrio, sintetizado pelo método dos peróxidos oxidantes**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2015. 21

- [11] LINDMAN, A.; HELGEE, E. E.; WAHNSTRÖM, G. Theoretical modeling of defect segregation and space-charge formation in the bazo3 (210)[001] tilt grain boundary. **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 252, p. 121–125, 2013. 21
- [12] GOUVÊA, R. A.; FLORES, E. M.; CAVA, S. da S.; MOREIRA, M. L. A first-principles investigation on the luminescence emissions of bazo3 obtained by microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 180, p. 73–80, 2016. 21
- [13] ROBERTZ, B.; BOSCHINI, F.; CLOOTS, R.; RULMONT, A. Importance of soft solution processing for advanced bazo3 materials. **International Journal of Inorganic Materials**, Elsevier, v. 3, n. 8, p. 1185–1187, 2001. 21
- [14] KUTTY, T.; VIVEKANANDAN, R.; PHILIP, S. Precipitation of ultrafine powders of zirconia polymorphs and their conversion to mzo3 (m= ba, sr, ca) by the hydrothermal method. **Journal of materials science**, Springer, v. 25, n. 8, p. 3649–3658, 1990. 21
- [15] MOREIRA, M. L.; ANDRES, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Synthesis of fine micro-sized bazo3 powders based on a decaoctahedron shape by the microwave-assisted hydrothermal method. **Crystal Growth and Design**, ACS Publications, v. 9, n. 2, p. 833–839, 2008. 21
- [16] QUIRINO, M.; OLIVEIRA, M. de; KEYSON, D.; GAMA, L. Obtenção do óxido de zinco através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, 2014. 21
- [17] RETOT, H.; BESSIERE, A.; KAHN-HARARI, A.; VIANA, B. Synthesis and optical characterization of srhfo3: Ce and srzro3: Ce nanoparticles. **Optical materials**, Elsevier, v. 30, n. 7, p. 1109–1114, 2008. 22
- [18] PINEL, E.; BOUTINAUD, P.; MAHIOU, R. What makes the luminescence of pr3+ different in catio3 and cazro3? **Journal of alloys and compounds**, Elsevier, v. 380, n. 1-2, p. 225–229, 2004. 22
- [19] JI, Y.; JIANG, D.; QIN, L.; CHEN, J.; FENG, T.; LIAO, Y.; XU, Y.; SHI, J. Preparation and luminescent properties of nanocrystals of ce3+-activated srhfo3. **Journal of crystal growth**, Elsevier, v. 280, n. 1-2, p. 93–98, 2005. 22
- [20] NIKL, M.; BOHACEK, P.; TRUNDA, B.; JARY, V.; FABENI, P.; STUDNICKA, V.; KUCERKOVA, R.; BEITLEROVA, A. Srhfo3-based phosphors and scintillators. **Optical Materials**, Elsevier, v. 34, n. 2, p. 433–438, 2011. 22
- [21] LOEF, E. V. van; HIGGINS, W. M.; GLODO, J.; BRECHER, C.; LEMPICKI, A.; VENKATARAMANI, V.; MOSES, W. W.; DERENZO, S. E.; SHAH, K. S. Scintillation properties of srhfo3:ce3+ and bahfo3:ce3+ ceramics. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, IEEE, v. 54, n. 3, p. 741–743, 2007. 22

- [22] KUROSAWA, S.; PEJCHAL, J.; WAKAHARA, S.; YOKOTA, Y.; YOSHIKAWA, A. Optical properties and radiation response of Ce: SrHfO_3 prepared by the spark plasma sintering method. **Radiation Measurements**, Elsevier, v. 56, p. 155–158, 2013. 22
- [23] JESTIN, Y.; AFIFY, N.; ARMELLINI, C.; BERNESCHI, S.; BHAKTHA, S.; BOULARD, B.; CHIAPPINI, A.; CHIASERA, A.; DALBA, G.; DUVERGER, C. et al. Er^{3+} activated silica-hafnia glass-ceramics planar waveguides. In: **Proc. SPIE**. [S.l.: s.n.], 2006. v. 6183, p. 61831W–1. 22
- [24] MODREANU, M.; SANCHO-PARRAMON, J.; OÁZCONNELL, D.; JUSTICE, J.; DURAND, O.; SERVET, B. Solid phase crystallisation of HfO_2 thin films. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 118, n. 1, p. 127–131, 2005. 22
- [25] TANIGUCHI, T.; SAKAMOTO, N.; WATANABE, T.; MATSUSHITA, N.; YOSHIMURA, M. Rational hydrothermal route to monodisperse $\text{Hf}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$ solid solution nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 112, n. 13, p. 4884–4891, 2008. 22
- [26] RAMO, D. M.; GAVARTIN, J.; SHLUGER, A.; BERSUKER, G. Spectroscopic properties of oxygen vacancies in monoclinic HfO_2 calculated with periodic and embedded cluster density functional theory. **Physical Review B**, APS, v. 75, n. 20, p. 205336, 2007. 22
- [27] CAVALCANTE, L.; LONGO, V.; ZAMPIERI, M.; ESPINOSA, J.; PIZANI, P.; SAMBRANO, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; SIMOES, M.; PASKOCIMAS, C. Experimental and theoretical correlation of very intense visible green photoluminescence in BaZrO_3 powders. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 103, n. 6, p. 063527, 2008. 22
- [28] SAUNDERS, V.; DOVESI, R.; ROETTI, C.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C.; HARRISON, N.; DOLL, K.; CIVALLERI, B.; BUSH, I. **CRYSTAL03 Users Manual**, University of Torino, Torino. 2003. 22, 45
- [29] SAMBRANO, J.; ORHAN, E.; GURGEL, M.; CAMPOS, A.; GOES, M.; PAIVA-SANTOS, C.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Theoretical analysis of the structural deformation in Mn-doped BaTiO_3 . **Chemical physics letters**, Elsevier, v. 402, n. 4-6, p. 491–496, 2005. 22
- [30] HOLLAND, T.; REDFERN, S. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. **Mineralogical Magazine**, De Gruyter, v. 61, n. 1, p. 65–77, 1997. 22
- [31] LONGO, E.; ORHAN, E.; PONTES, F.; PINHEIRO, C.; LEITE, E.; VARELA, J. A.; PIZANI, P.; BOSCHI, T.; JR, F. L.; BELTRAN, A. et al. Density functional theory calculation of the electronic structure of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$: photoluminescent properties and structural disorder. **Physical Review B**, APS, v. 69, n. 12, p. 125115, 2004. 23

- [32] ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; BOSCHI, T. M.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Origin of photoluminescence in SrTiO_3 : a combined experimental and theoretical study. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 177, n. 11, p. 3879–3885, 2004. 23
- [33] ONISHI, T. The hybrid-dft study on bandgap estimation for the perovskite-type titanium oxide of SrTiO_3 . **International Journal of Quantum Chemistry**, Wiley Online Library, v. 108, n. 15, p. 2856–2861, 2008. 24
- [34] FOULKES, W.; MITAS, L.; NEEDS, R.; RAJAGOPAL, G. Quantum monte carlo simulations of solids. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 73, n. 1, p. 33, 2001. 25
- [35] GEORGES, A.; KOTLIAR, G.; KRAUTH, W.; ROZENBERG, M. J. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 68, n. 1, p. 13, 1996. 25
- [36] CARVALHO, R. D. B. d. Efeitos de dopagem e desordem em modelos de sistemas eletrônicos correlacionados. 2014. 25
- [37] FETTER, A. L.; WALECKA, J. D. **Quantum theory of many-particle systems**. [S.l.]: Courier Corporation, 2012. 25
- [38] KOHN, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 71, n. 5, p. 1253, 1999. 25, 27
- [39] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Quantum mechanics: non-relativistic theory**. [S.l.]: Elsevier, 2013. 25
- [40] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. 26
- [41] BORN, M.; HUANG, K. **Dynamical theory of crystal lattices**. [S.l.]: Clarendon press, 1954. 26
- [42] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. 27
- [43] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. 27, 28, 30, 31
- [44] MARTIN, R. M. **Electronic structure: basic theory and practical methods**. [S.l.]: Cambridge university press, 2004. 28, 29, 31, 35, 36, 38
- [45] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. 30

- [46] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980. 30, 31
- [47] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. 30, 32
- [48] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, APS, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992. 30
- [49] SLATER, J. C. A simplification of the hartree-fock method. **Physical Review**, APS, v. 81, n. 3, p. 385, 1951. 31
- [50] ROMERO, A. B. Configuraciones estables de aleaciones metalicas binarias empleando el metodo montecarlo. 2004. 31
- [51] CEPERLEY, D. Ground state of the fermion one-component plasma: A monte carlo study in two and three dimensions. **Physical Review B**, APS, v. 18, n. 7, p. 3126, 1978. 31
- [52] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, APS, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981. 31
- [53] VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of physics**, NRC Research Press, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980. 31
- [54] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical review A**, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988. 32
- [55] ADAMO, C.; BARONE, V. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The m pw and m pw1pw models. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 108, n. 2, p. 664–675, 1998. 32
- [56] PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical review B**, APS, v. 33, n. 12, p. 8800, 1986. 32
- [57] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iv. a new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 104, n. 3, p. 1040–1046, 1996. 32, 33
- [58] SOUSA, S. F.; FERNANDES, P. A.; RAMOS, M. J. General performance of density functionals. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 111, n. 42, p. 10439–10452, 2007. 33

- [59] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. i. the effect of the exchange-only gradient correction. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 96, n. 3, p. 2155–2160, 1992. 33
- [60] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid state physics (saunders college, philadelphia, 1976). **Google Scholar**, p. 461, 2010. 34
- [61] KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics**. [S.l.]: Wiley New York, 1996. 34
- [62] ESCHRIG, H. Optimized lcao method and the electronic structure of extended systems. **Optimized LCAO Method and the Electronic Structure of Extended Systems. Series: Research Reports in Physics, ISBN: 978-3-662-02564-2. Springer Berlin Heidelberg (Berlin, Heidelberg), Edited by Helmut Eschrig**, 1989. 35
- [63] MCWEENY, R. **Methods of molecular quantum mechanics**. [S.l.]: Academic press, 1992. 35
- [64] HUND, F. Zur deutung der molekelspektren. iv. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 51, n. 11-12, p. 759–795, 1928. 35
- [65] MULLIKEN, R. S. Electronic structures of polyatomic molecules and valence. **Physical Review**, APS, v. 40, n. 1, p. 55, 1932. 35
- [66] ROOHTAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of modern physics**, APS, v. 23, n. 2, p. 69, 1951. 35
- [67] SLATER, J. C. Molecular energy levels and valence bonds. **Physical Review**, APS, v. 38, n. 6, p. 1109, 1931. 35
- [68] JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. [S.l.]: John wiley & sons, 2017. 36, 38
- [69] CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry: theories and models**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013. 36, 38
- [70] GRIFFITHS, D. J. **Introduction to quantum mechanics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2016. 36
- [71] COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. Quantum mechanics john wiley & sons. **New York**, 1977. 36
- [72] MORSE, P. M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. **Physical Review**, APS, v. 34, n. 1, p. 57, 1929. 36

- [73] CHELIKOWSKY, J. R.; TROULLIER, N.; SAAD, Y. Finite-difference-pseudopotential method: Electronic structure calculations without a basis. **Physical review letters**, APS, v. 72, n. 8, p. 1240, 1994. 36
- [74] CARUSO, F.; OGURI, V. O método numérico de numerov aplicado à equação de schrödinger. **arXiv preprint arXiv:1403.7092**, 2014. 36
- [75] KILLINGBECK, J. Shooting methods for the schrodinger equation. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, IOP Publishing, v. 20, n. 6, p. 1411, 1987. 36
- [76] PÉREZ-GARCIA, V. M.; LIU, X.-y. Numerical methods for the simulation of trapped nonlinear schrödinger systems. **Applied Mathematics and Computation**, Elsevier, v. 144, n. 2-3, p. 215–235, 2003. 36
- [77] SLATER, J. C. Jc slater, phys. rev. 36, 57 (1930). **Phys. Rev.**, v. 36, p. 57, 1930. 36
- [78] BOYS, S. Electronic wave functions ii. a calculation for the ground state of the beryllium atom. In: THE ROYAL SOCIETY. **Proc. R. Soc. Lond. A**. [S.l.], 1950. v. 201, n. 1064, p. 125–137. 36, 37
- [79] GERSHENFELD, N. A. **The nature of mathematical modeling**. [S.l.]: Cambridge university press, 1999. 36
- [80] SLATER, J. C. Atomic shielding constants. **Physical Review**, APS, v. 36, n. 1, p. 57, 1930. 37
- [81] ZIELINSKI, T. J.; HARVEY, E.; SWEENEY, R.; HANSON, D. M. **Quantum states of atoms and molecules**. [S.l.]: ACS Publications, 2005. 37
- [82] JR, T. H. D. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989. 37
- [83] SHERRILL, C. D.; III, H. F. S. The configuration interaction method: Advances in highly correlated approaches. In: **Advances in quantum chemistry**. [S.l.]: Elsevier, 1999. v. 34, p. 143–269. 37
- [84] CLEMENTI, E. **Modern techniques in computational chemistry: MOTTECC-91**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1991. 37
- [85] AHLRICHS, R.; TAYLOR, P. R. The choice of gaussian basis sets for molecular electronic structure calculations. **Journal de chimie physique**, EDP Sciences, v. 78, p. 315–324, 1981. 37

- [86] ALMLOF, J.; HELGAKER, T.; TAYLOR, P. R. Gaussian basis sets for high-quality ab initio calculations. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 92, n. 11, p. 3029–3033, 1988. 37
- [87] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. [S.l.]: Courier Corporation, 2012. 37
- [88] RMC, W. **Methods of molecular quantum mechanics**. Academic, London, 1992. 37
- [89] SCUSERIA, G. E. Linear scaling density functional calculations with gaussian orbitals. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 103, n. 25, p. 4782–4790, 1999. 38
- [90] ORLANDO, R.; DOVESI, R.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V. Ab initio hartree-fock calculations for periodic compounds: application to semiconductors. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 2, n. 38, p. 7769, 1990. 38
- [91] DAVIDSON, E. R.; FELLER, D. Basis set selection for molecular calculations. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 86, n. 4, p. 681–696, 1986. 38
- [92] CHAPMAN, L. E. B.; NÚÑEZ, M. D. T. **QUÍMICA CUÁNTICA. LA QUÍMICA CUÁNTICA EN 100 PROBLEMAS**. [S.l.]: Editorial UNED, 2013. 38
- [93] SHAVITT, I. The history and evolution of gaussian basis sets. **Israel Journal of Chemistry**, Wiley Online Library, v. 33, n. 4, p. 357–367, 1993. 38
- [94] JR, T. H. D. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. i. contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first-row atoms. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 53, n. 7, p. 2823–2833, 1970. 38
- [95] RAFFENETTI, R. C. General contraction of gaussian atomic orbitals: Core, valence, polarization, and diffuse basis sets; molecular integral evaluation. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 58, n. 10, p. 4452–4458, 1973. 38, 39
- [96] MCLEAN, A.; CHANDLER, G. Contracted gaussian basis sets for molecular calculations. i. second row atoms, $z=11-18$. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 72, n. 10, p. 5639–5648, 1980. 39
- [97] PEACOCK, T.; MCWEENY, R. A self-consistent calculation of the graphite π band. **Proceedings of the Physical Society**, IOP Publishing, v. 74, n. 4, p. 385, 1959. 39
- [98] KUNZ, A. B. Electronic polarons in nonmetals. **Physical Review B**, APS, v. 6, n. 2, p. 606, 1972. 39
- [99] EUWEMA, R.; WILHITE, D.; SURRATT, G. General crystalline hartree-fock formalism: Diamond results. **Physical Review B**, APS, v. 7, n. 2, p. 818, 1973. 39

- [100] PISANI, C.; DOVESI, R.; ROETTI, C. Different approaches to the study of the electronic properties of periodic systems. In: **Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems**. [S.l.]: Springer, 1988. p. 1–33. 39, 42
- [101] SAUNDERS, V.; FREYRIA-FAVA, C.; DOVESI, R.; SALASCO, L.; ROETTI, C. On the electrostatic potential in crystalline systems where the charge density is expanded in gaussian functions. **Molecular Physics**, Taylor & Francis, v. 77, n. 4, p. 629–665, 1992. 39, 42
- [102] PISANI, C. **Quantum-mechanical ab-initio calculation of the properties of crystalline materials**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. 39, 42
- [103] BOUCKAERT, L. P.; SMOLUCHOWSKI, R.; WIGNER, E. Theory of brillouin zones and symmetry properties of wave functions in crystals. **Physical Review**, APS, v. 50, n. 1, p. 58, 1936. 39
- [104] WANNIER, G. H. Wave functions and effective hamiltonian for bloch electrons in an electric field. **Physical Review**, APS, v. 117, n. 2, p. 432, 1960. 39
- [105] SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. Simplified lcao method for the periodic potential problem. **Physical Review**, APS, v. 94, n. 6, p. 1498, 1954. 40
- [106] HARKER, A.; LARKINS, F. A large unit cell semiempirical molecular orbital approach to the properties of solids. i. general theory. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, IOP Publishing, v. 12, n. 13, p. 2487, 1979. 40
- [107] LÖWDIN, P.-O. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 18, n. 3, p. 365–375, 1950. 40
- [108] ANDRÉ, J.-M.; GOUVERNEUR, L.; LEROY, E. G. L'étude théorique des systèmes périodiques. ii. la méthode lcao de scifco. **International Journal of Quantum Chemistry**, Wiley Online Library, v. 1, n. 4, p. 451–461, 1967. 40
- [109] DOVESI, R.; PISANI, C.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V. Treatment of coulomb interactions in hartree-fock calculations of periodic systems. **Physical Review B**, APS, v. 28, n. 10, p. 5781, 1983. 42
- [110] DOVESI, R.; PISANI, C.; ROETTI, C.; CAUSA, M.; SAUNDERS, V. Crystal88, an ab initio all-electron lcao-hartree-fock program for periodic systems. **QCPE Pgm**, n. 577, 1988. 42
- [111] DOVESI, R.; ORLANDO, R.; CIVALLERI, B.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V. R.; ZICOVICH-WILSON, C. M. Crystal: a computational tool for the ab initio study of the

- electronic properties of crystals. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 220, n. 5/6, p. 571–573, 2005. 42
- [112] EVARESTOV, R. A. **Quantum chemistry of solids: LCAO treatment of crystals and nanostructures**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. 43
- [113] EVARESTOV, R. A.; SMIRNOV, V. P. **Site symmetry in crystals: theory and applications**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. 43
- [114] MÜLLER, U. **Symmetry relationships between crystal structures: applications of crystallographic group theory in crystal chemistry**. [S.l.]: OUP Oxford, 2013. 43
- [115] KOPSKY, V.; LITVIN, D. Nomenclature, symbols and classification of the subperiodic groups. **Acta Cryst**, v. 49, p. 594, 1993. 43
- [116] HITZER, E.; ICHIKAWA, D. Representation of crystallographic subperiodic groups by geometric algebra. **arXiv preprint arXiv:1306.1280**, 2013. 43
- [117] KOPSKÝ, V.; LITVIN, D. **International tables for crystallography volume E: subperiodic groups**. [S.l.]: International Union of Crystallography, 2002. 43
- [118] NUSSBAUM, A. **Teoría de grupos aplicada para químicos, físicos e ingenieros**. [S.l.]: Reverté, 1975. 43
- [119] DOVESI, R. On the role of symmetry in the ab initio hartree-fock linear-combination-of-atomic-orbitals treatment of periodic systems. **International journal of quantum chemistry**, Wiley Online Library, v. 29, n. 6, p. 1755–1774, 1986. 43
- [120] ORLANDO, R.; PIERRE, M. D. L.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; ERBA, A.; DOVESI, R. On the full exploitation of symmetry in periodic (as well as molecular) self-consistent-field ab initio calculations. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 141, n. 10, p. 104108, 2014. 43
- [121] ZICOVICH-WILSON, C.; DOVESI, R. On the use of symmetry-adapted crystalline orbitals in scf-lcao periodic calculations. ii. implementation of the self-consistent-field scheme and examples. **International journal of quantum chemistry**, v. 67, n. 5, p. 311–320, 1998. 43
- [122] DOVESI, R.; ORLANDO, R.; ERBA, A.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; CIVALLERI, B.; CASASSA, S.; MASCHIO, L.; FERRABONE, M.; PIERRE, M. D. L.; D'ARCO, P. et al. Crystal14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids. **International Journal of Quantum Chemistry**, Wiley Online Library, v. 114, n. 19, p. 1287–1317, 2014. 44

- [123] CLEMENTI, E.; ANDRÉ, J.-M.; MCCAMMON, J. A. Front matter for volume 1456. In: AIP. **AIP Conference Proceedings**. [S.l.], 2012. v. 1456, n. 1, p. frontmatter. 44
- [124] PRESS, W. H.; FLANNERY, B. P.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T. et al. **Numerical recipes**. [S.l.]: cambridge University Press, cambridge, 1989. 44
- [125] SIMONS, J.; JOERGENSEN, P.; TAYLOR, H.; OZMENT, J. Walking on potential energy surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 87, n. 15, p. 2745–2753, 1983. 44
- [126] PULAY, P.; FOGARASI, G.; PANG, F.; BOGGS, J. E. Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants, and dipole moment derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 101, n. 10, p. 2550–2560, 1979. 44
- [127] PENG, C.; AYALA, P. Y.; SCHLEGEL, H. B.; FRISCH, M. J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. **Journal of Computational Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 49–56, 1996. 44
- [128] PULAY, P.; FOGARASI, G. Geometry optimization in redundant internal coordinates. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 96, n. 4, p. 2856–2860, 1992. 44
- [129] KUDIN, K. N.; SCUSERIA, G. E.; SCHLEGEL, H. B. A redundant internal coordinate algorithm for optimization of periodic systems. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 114, n. 7, p. 2919–2923, 2001. 44
- [130] RIMOLA, A.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; DOVESI, R.; UGLIENGO, P. Search and characterization of transition state structures in crystalline systems using valence coordinates. **Journal of Chemical Theory and Computation**, ACS Publications, v. 6, n. 4, p. 1341–1350, 2010. 44
- [131] POLAK, E. **Computational methods in optimization: a unified approach**. [S.l.]: Academic press, 1971. 44
- [132] COPPENS, P.; VOLKOV, A. The interplay between experiment and theory in charge-density analysis. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, International Union of Crystallography, v. 60, n. 5, p. 357–364, 2004. 45
- [133] SCHIØTT, B.; OVERGAARD, J.; LARSEN, F.; IVERSEN, B. Testing theory beyond molecular structure: Electron density distributions of complex molecules. **International journal of quantum chemistry**, Wiley Online Library, v. 96, n. 1, p. 23–31, 2004. 45
- [134] GATTI, C.; MACCHI, P. **Modern charge-density analysis**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. 45

- [135] TANAKA, Y.; SAKURAI, Y.; STEWART, A.; SHIOTANI, N.; MIJNARENDS, P.; KAPRZYK, S.; BANSIL, A. Reconstructed three-dimensional electron momentum density in lithium: A Compton scattering study. **Physical Review B**, APS, v. 63, n. 4, p. 045120, 2001. 45
- [136] KORITSANSZKY, T. S.; COPPENS, P. Chemical applications of x-ray charge-density analysis. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 101, n. 6, p. 1583–1628, 2001. 45
- [137] BUSH, I.; TOMIĆ, S.; SEARLE, B.; MALLIA, G.; BAILEY, C.; MONTANARI, B.; BERNASCONI, L.; CARR, J.; HARRISON, N. Parallel implementation of the ab initio crystal program: electronic structure calculations for periodic systems. In: THE ROYAL SOCIETY. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**. [S.l.], 2011. v. 467, n. 2131, p. 2112–2126. 45
- [138] ORLANDO, R.; PIANE, M. D.; BUSH, I. J.; UGLIENGO, P.; FERRABONE, M.; DOVESI, R. A new massively parallel version of crystal for large systems on high performance computing architectures. **Journal of computational chemistry**, Wiley Online Library, v. 33, n. 28, p. 2276–2284, 2012. 45
- [139] DOBAL, P.; DIXIT, A.; KATIYAR, R.; YU, Z.; GUO, R.; BHALLA, A. Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the batio 3–bazro 3 system. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 89, n. 12, p. 8085–8091, 2001. 48
- [140] DHAHRI, K.; BEJAR, M.; DHAHRI, E.; SOARES, M.; GRAÇA, M.; SOUSA, M.; VALENTE, M. Blue-green photoluminescence in bazro 3- δ powders. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 610, p. 341–344, 2014. 48
- [141] LOUDON, R. The Raman effect in crystals. **Advances in Physics**, Taylor & Francis, v. 13, n. 52, p. 423–482, 1964. 49
- [142] YAMASHITA, H.; YAMAGUCHI, S.; YOKOZEKI, M.; NAKASHIMA, M.; MAEKAWA, T. Electrochemistry of sodium sulfate doped glass melts. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, The Ceramic Society of Japan, v. 107, n. 1250, p. 895–900, 1999. 50
- [143] MOREIRA, M. L. et al. Titanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada à desordem. Universidade Federal de São Carlos, 2010. 15, 54