

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

TATIANA CONCEIÇÃO MACHADO BARRETTO

**ESTUDOS TEÓRICOS DE
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE PbO E PbO₂**

Ilha Solteira
Novembro - 2015

TATIANA CONCEIÇÃO MACHADO BARRETTO

**ESTUDOS TEÓRICOS DE
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE PbO E PbO₂**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira-UNESP, como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Especialidade: Engenharia dos Materiais.

Prof. Dr. JOÃO M. MARQUES CORDEIRO

Orientador

Ilha Solteira
Novembro-2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

B273e Barretto, Tatiana Coneição Machado.
Estudos teóricos de propriedades eletrônicas e estruturais de Pb0 e Pb02 /
Tatiana Nunes Barreto. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2015
64 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Materiais, 2015

Orientador: João Manuel Marques Cordeiro
Inclui bibliografia

1. Óxidos semicondutores. 2. Cálculos AB initio. 3. Teoria do funcional de
densidade.

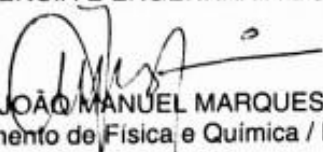
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

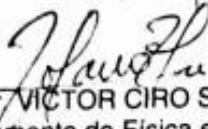
TÍTULO: Estudos Teóricos de Propriedades Eletrônicas e Estruturais de PbO e PbO₂


AUTORA: TATIANA CONCEIÇÃO MACHADO BARRETTO

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOÃO MANUEL MARQUES CORDEIRO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. JOÃO MANUEL MARQUES CORDEIRO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. VÍCTOR CIRO SOLANO REYNOSO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. OSMAIR VITAL DE OLIVEIRA
Coordenação de Química - Câmpus de Catanduva / Instituto Federal de São Paulo - IFSP

Data da realização: 27 de novembro de 2015.

DEDICO

Dedico este trabalho aos meus pais, aos meus avós, meus tios e ao meu irmão, pela dedicação, apoio, compreensão e paciência durante estes anos de pós-graduação, longe de casa.

O mais importante de tudo é nunca deixar de se perguntar. A curiosidade tem sua própria razão de existir.

(Albert Einstein)

RESUMO

PbO possui duas fases alotrópicas principais: (i) α -PbO, com estrutura tetragonal, tipo massicote, pertencente ao grupo espacial P42/mnm (129), com célula de parâmetros $a=0,3975\text{nm}$ e $c=0,5022\text{nm}$ e (ii) β -PbO, tipo litúrgico, estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Cmma (67), com constantes de célula: $a=0,5609\text{nm}$, $b=0,5607\text{nm}$ e $c=0,4997\text{nm}$. PbO₂ possui duas fases alotrópicas principais: (i) α -PbO₂, tipo columbita, com estrutura ortorrômbica que pertence ao grupo de espacial Pbcn (60), com parâmetros de rede: $a=0,497\text{nm}$, $b=0,596\text{nm}$ e $c=0,544\text{nm}$, e (ii) β -PbO₂, tipo rutilo, estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial P42/mnm (136), com parâmetros de rede: $a=0,491\text{nm}$ e $c=0,3385\text{nm}$. α -PbO e β -PbO₂ são ambos considerados materiais altamente covalentes com forte hibridação entre os orbitais 2p de O e 6s e 6p do Pb. Para o PbO a fase α apresenta um band gap indireto, diferentemente do β -PbO em que o band gap é direto, materiais de band-gap indireto a energia absorvida é liberada na forma não apenas de luz, mas também de calor. Analisando-se as densidades de estado, em ambas as fases, a banda de valência é formada predominantemente de orbitais do O, já a banda de condução é formada por orbitais do metal. β -PbO₂ é um semicondutor com *band gap* estreito, que recebeu grande atenção ultimamente devido à sua potencial utilização como óxido condutor transparente (TCO). Neste trabalho, adotamos uma abordagem mecânico-quântica baseada na Teoria do Funcional de Densidade periódica, com potencial híbrido B3LYP. Assim, investigamos a estrutura eletrônica de todas as fases com o objetivo de contribuir para uma melhor compreensão do comportamento dos referidos materiais. O código computacional CRYSTAL09 foi utilizado para os cálculos. Os dados da estrutura de bandas, sugerem que a condução do β -PbO₂ é uma característica intrínseca do material que surge a partir das sobreposições dos orbitais 6s da banda condutora do Pb com o orbital 2p do topo da banda de valência do O. A densidade de carga dos cátions de Pb em β -PbO₂ e α -PbO₂ é cerca de metade da carga iônica formal. PbO₂ apresenta, ainda, um pequeno gap direto.

Palavras-chave: DFT, Óxidos de chumbo, Propriedades eletrônicas, Propriedades estruturais, Estrutura de bandas, Densidades de estados.

ABSTRACT

PbO has two main allotropic phases: α -PbO, massicot type tetragonal structure belonging to space group $P4_2/mnm$ (129), with cell constants $a = 0.3975$ nm and $c = 0.5022$ nm and β -PbO, litharge type orthorhombic structure belonging to the space group $Cmma$ (67), with cell constants $a = 0.5609$ nm, $b = 0.5607$ nm and $c = 0.4997$ nm. PbO_2 has two main allotropic phases: α - PbO_2 , columbite type orthorhombic structure belonging to the space group $Pbcn$ (60), with cell constants $a = 0.497$ nm, $b = 0.596$ nm and $c = 0.544$ nm, and β - PbO_2 , rutile type tetragonal structure belonging to space group $P4_2/mnm$ (136), with cell constants $a = 0.491$ nm and $c = 0.3385$ nm. α -PbO and β - PbO_2 are both considered highly covalent materials with strong hybridization between the 2p orbitals of O and 6s and 6p orbitals of Pb. β - PbO_2 is a narrow band gap semiconducting, which has received a great deal of attention lately due to their potential use as TCO. In this work, we adopt a quantum mechanical approach based on the periodic Density Functional Theory (DFT), with B3LYP hybrid potential, to investigate the electronic structure of all phases, aiming to contribute to a better understanding of the materials behavior. The CRYSTAL09 code has been used for the calculations. From the calculations of band structures, it is suggested that the conducting behavior of β - PbO_2 is an intrinsic characteristic of the material that arises from the overlapping of the 6s orbital of the conducting band of Pb and the 2p orbital of the top of valence band of O. The charge density of the Pb cations in β - PbO_2 and α - PbO_2 is about half the formal ionic charge. PbO_2 has a small direct band gap.

Keywords: DFT, Lead oxides, Electronic properties, Structural properties, Band structure, Density of states.

Sumário

1. Introdução	14
2. Objetivo	14
3. Fundamentação Teórica	15
3.1. Teoria de Grupos em Química do Estado Sólido	15
3.1.1. Princípios de Simetria	15
3.1.2. Operações e Elementos de Simetria	15
3.1.3. Grupos de Simetria	17
3.1.3.1. Grupo Pontual	17
3.1.3.2. Grupo de simetria espacial	19
3.2. Química Teórica Computacional	19
3.3. Química Quântica	20
3.3.1. Equação de Schrödinger	22
3.3.1.1. Postulados da Mecânica Quântica	23
3.3.2. Métodos ab initio	25
3.3.3. Aproximação de Born-Oppenheimer	26
3.3.4. Método Hartree-Fock (HF)	27
3.3.5. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	28
3.3.5.1. Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade	30
3.4. Pacote Computacional CRYSTAL	31
4. Materiais estudados e Métodos	33
4.1. Óxidos de Chumbo	33
4.2. Métodos	35
4.2.1. Tutorial para a Obtenção da Densidade de Estados Projetada sobre Orbitais Atômicos	36
5. Resultados e Discussão	44
5.1. Estrutura Cristalina	44
5.2. Estrutura de Bandas e Densidade de Estados	47
5.2.2. DIÓXIDO DE CHUMBO (PbO ₂)	52
5.2.2.1. Célula Unitária	52
5.2.2.2. Super célula	56
6. Conclusões	60
7. Referências	62

LISTA DE ABREVIACOES

BS: Band Structure (Estrutura de Bandas)

DB: Durand-Barthelat

DFT: Teoria do Funcional da Densidade

DOS: DensityofStates (Densidades de Estado)

HF: Hartree-Fock

HK: Teoremas de Hohenberg-Kohn

In₂O₃: Óxido de Índio

KS: Kohn-Sham

LCAO: Aproximação de Combinação Linear de Orbitais Atômicos

PbO: Monóxido de Chumbo

PbO₂: Dióxido de Chumbo

QTC: Química Teórica Computacional

SCF: Self Consistent Field (Campo Auto Consistente)

TCO: TransparentConducting Oxide (xido Condutor Transparente)

Lista de Ilustrações

Figura 1: Número de Trabalhos publicados sobre PbO ₂	20
Figura 2: Taxonomia dos métodos de modelagem molecular. ¹²	22
Figura 3: Estruturas cristalinas de α - e β -PbO ₂ , respectivamente. ³⁰	34
Figura 4: Formas cristalinas de α e β -PbO ₂ . ³⁰	34
Figura 5: Descrição e exemplo do script ANA para o beta-PbO ₂	37
Figura 6: K Points. Aqueles marcados em vermelho indicam os índices dos pontos rotulados de R.	38
Figura 7: N. de elétrons por célula.....	39
Figura 8: Identificando as gaussianas do Chumbo.	39
Figura 9: Identificando as gaussianas do oxigênio.	40
Figura 10: Coordenadas dos átomos.	41
Figura 11: Basis Set	41
Figura 12: AO para as bandas 15 à 25.	43
Figura 13: Célula unitária das fases cristalinas de PbO.....	44
Figura 14. Célula unitária das fases cristalinas de PbO ₂	46
Figura 15. <i>Representação da zona de Brillouin de a: α-PbO₂ e β-PbO. b: α-PbO e β-PbO₂.</i> ³⁰	47
Figura 16. Estrutura de bandas do α -PbO (o nível de Fermi foi deslocado para zero)	48
Figura 17: Estrutura de bandas do β -PbO.....	49
Figura 18: Densidades de estado de α -PbO (a) e β -PbO (b).....	51
Figura 19: Estrutura de Bandas do α -PbO ₂	53
Figura 20: Estrutura de Bandas do β -PbO ₂	53
Figura 21: Densidades de estado do α e β -PbO ₂ , respectivamente.	55
Figura 22: Estrutura de Bandas da super célula de β -PbO ₂	57
Figura 23: Super célula de β -PbO ₂	58
Figura 24: Densidades de Estado da super célula de β -PbO ₂	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Elementos e suas respectivas operações de simetria.....	16
Tabela 2. Nomenclatura de Hermann-Mauguin dos elementos de simetria. ⁵	17
Tabela 3. Relação entre sistemas cristalinos e grupos pontuais. Os elementos marcados em vermelho são denominados elementos básicos e os outros são formados através de combinações possíveis entre eles. Adaptado. ⁵	18
Tabela 4: Os índices dos pontos dos retículos cristalinos usados para calcular a estrutura de bandas.	38
Tabela 5: Números dos AO para o O e Pb.....	43
Tabela 6. Comparação entre os parâmetros de rede calculados com o funcional híbrido B3LYP e os experimentais para o α - e β -PbO.	45
Tabela 7: Comparação entre os parâmetros de rede calculados com o funcional híbrido B3LYP e os experimentais para α - e β - PbO ₂	46
Tabela 8: Número de elétrons de cada átomo no início e no final dos cálculos, para α - e β -PbO.	49
Tabela 10: Número de elétrons de cada átomo no início e no final dos cálculos, para α -PbO ₂ e β -PbO ₂	54

1. Introdução

Uma sociedade sustentável demanda um melhor aproveitamento dos recursos naturais, o que, por sua vez, requer que se disponha da tecnologia adequada para tal. Óxidos de chumbo podem ter aplicações na indústria optoeletrônica como óxidos condutores transparentes (TCOs), já que o chumbo existe em maior quantidade que o índio, principal elemento desses componentes comerciais, e seu custo é muito menor. A presente pesquisa pretende contribuir com o conhecimento das propriedades que governam a condutividade desses óxidos em nível microscópico, a fim de viabilizar sua utilização como TCOs.

Ainda que seja possível obter este tipo de informação mediante técnicas experimentais (difração, espectroscopias ou microscopias), a interpretação correta dos experimentos depende cada vez mais da disponibilidade de resultados teóricos que explique o resultado experimental. A complementação teoria-experimentação é uma tendência geral que vem aumentando sistematicamente, ainda que, diferentemente dos sistemas moleculares, que podem ser tratados como um todo (com exceção de grandes moléculas como proteínas, por exemplo), em ciência de materiais seja imprescindível o desenho de modelos microscópicos adequados e a utilização de técnicas computacionais competentes para obter aqueles resultados. É dentro dessa filosofia que se insere o estudo aqui realizado.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é estudar a estrutura eletrônica de PbO e PbO_2 , em suas duas principais fases cristalográficas, via cálculos *ab initio*, empregando DFT. Pretende-se, além de entender os fatores responsáveis pela condutividade desses materiais, formular propostas que contribuam para a transformação desses materiais em óxidos condutores transparentes.

3. Fundamentação Teórica

3.1. Teoria de Grupos em Química do Estado Sólido

A teoria de grupos é de fundamental importância em física do estado sólido, pois permite que se compreenda como as simetrias do cristal influenciam nas propriedades do material e é amplamente utilizada para se ganhar rapidez computacional.

3.1.1. Princípios de Simetria

Uma espécie química é dita simétrica quando se pode realizar uma mudança espacial na mesma de modo que, após essa mudança, a espécie continue inalterada.

A simetria é uma das mais importantes características de um material, pois, quando se conhece a simetria de um cristal é possível determinar as propriedades físicas do mesmo. O estudo da simetria de um cristal é importante para que se possam compreender certos processos dinâmicos como as transições de fase.

A simetria que descreve o modelo macroscópico chama-se simetria pontual ou finita, já a que descreve o modelo microscópico chama-se simetria espacial ou infinita. Quando uma operação é aplicada e todas as propriedades do espaço permanecem invariáveis, essa operação designa-se operação de simetria.

3.1.2. Operações e Elementos de Simetria

Uma operação de simetria é uma transformação realizada sobre um objeto que resulta em uma posição indistinguível da original, sendo que as distâncias e ângulos entre pares de pontos são conservados. A operação de simetria em um cristal é aquela em que há mudança nas posições dos átomos, resultando num cristal com aparência igual à que tinha antes da operação. Quando se aplica uma operação de simetria numa molécula, ela deve apresentar-se exatamente igual que antes da transformação, com átomos ocupando posições anteriormente

pertencentes a átomos da mesma natureza, considerando que átomos de mesma natureza são completamente indistinguíveis uns dos outros.¹

As operações de simetria fundamentais são translações, rotações em torno de eixos que passam por uma origem, reflexões em relação a planos que contém a origem e inversões relacionadas com um centro de simetria no cristal. As operações são feitas com base nos elementos de simetria. A Tabela 1 mostra as operações e seus respectivos elementos de simetria. Eles são ferramentas geométricas que permitem realizar operações de simetria em uma molécula, podendo ser pontos, eixos ou planos.^{1,2}

Quando um cristal ou molécula é submetido a uma operação de simetria, suas propriedades físicas não se alteram. Como todos os corpos de dimensões atômicas, são, segundo a mecânica quântica, descritos por suas funções de onda, as operações de simetria mais importantes são aquelas em que as funções de ondas não variam.^{2,3}

Tabela 1. Elementos e suas respectivas operações de simetria

Operação de simetria	Elemento de simetria
Rotação própria de ordem - $n:C_n$	Eixo de rotação próprio, C_n
Reflexão, σ	Plano de simetria, σ
Identidade, E	Objeto
Inversão, i	Centro de simetria (ou centro de inversão)
Rotação imprópria de ordem-n	Eixo de rotação impróprio, S_n

3.1.3. Grupos de Simetria

Um grupo de simetria é o conjunto de operações de simetria de uma molécula ou cristal.

3.1.3.1. Grupo Pontual

O grupo cristalográfico pontual, ou classe do cristal, é o conjunto das operações de simetria, não translacionais, que transforma a estrutura de um cristal nela própria, e executadas considerando um ponto fixo do cristal. A partir dos sete sistemas cristalinos é possível obter 32 grupos cristalográficos pontuais distintos. Toda e qualquer molécula pode ser classificada em um desses grupos pontuais possíveis.

Para designar os elementos e grupos de simetria são utilizadas algumas abreviações. Elas informam as propriedades de simetria da estrutura cristalina, conhecidas antigamente como “Notação de Schoenflies” e mais recentemente “nomenclatura de Hermann-Mauguin”, **Erro! Fonte de referência não encontrada.**^{4,5}

Tabela 2. Nomenclatura de Hermann-Mauguin dos elementos de simetria.⁵

Elementos de simetria	Símbolos Hermann-Mauguin
Eixo de simetria de rotação	1,2,3,4,ou 6
Eixo de simetria de inversão rotatória	$\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$
Plano de simetria ou planos de reflexão	<i>m</i>

Os 32 grupos pontuais possíveis são formados pelos 10 elementos básicos de simetria e mais 22 combinações entre estes. Apenas 22 combinações são possíveis, pois muitas levam a repetições de simetria e outras são incompatíveis com a simetria cristalina, ou seja, os elementos de simetria não podem ser combinados arbitrariamente. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** são apresentados os 32 grupos pontuais que se distribuem pelos sete sistemas cristalinos.⁴⁻⁶

As propriedades físicas de um cristal estão ligadas ao seu grupo pontual de simetria. Esta relação se estabelece pela lei fundamental da cristalofísica conhecida como princípio de Neumann que constitui o postulado fundamental da física do estado sólido e é válido para todas as propriedades direcionais, representáveis ou não por tensores. Este princípio diz que:

*“O grupo de simetria de qualquer propriedade física do cristal deve incluir um grupo pontual de simetria do cristal”.*⁵

Tabela 3. Relação entre sistemas cristalinos e grupos pontuais. Os elementos marcados em vermelho são denominados elementos básicos e os outros são formados através de combinações possíveis entre eles. Adaptado. ⁵

SISTEMA	GRUPO PONTUAL
Triclínico	1; $\bar{1}$
Monoclínico	2; m; 2/m
Ortorrômbico	222; mm2; mmm
Tetragonal	4; $\bar{4}$; 4/m; 422; 4mm; - 4 2m; 4/mmm
Trigonal/ Romboédrico	3; $\bar{3}$ 32; 3m; - 3 m
Hexagonal	6; $\bar{6}$; 6/m; 622; 6mm; - - 6 m 2; 6/mmm
Cúbico	23; m3; 432; - 4 3m; m3m

Segundo o princípio de Neumann, qualquer propriedade física estudada num cristal apresenta uma simetria que inclui a simetria do grupo pontual desse cristal.⁶

Os grupos pontuais podem ser classificados em dois grupos principais: estruturas sem simetria de reflexão e estruturas que possuem simetria de reflexão. As estruturas moleculares sem simetria de reflexão possuem estrutura

quiral e são divididas em dois subgrupos: as sem plano e sem eixo ou assimétricas, e as sem plano, mas tendo eixo ou dissimétricas.^{5,6}

3.1.3.2. Grupo de simetria espacial

Um grupo pontual é formado de rotações ou de uma rotação seguida de inversão. Já um grupo espacial pode ser definido como o produto direto de um elemento do grupo de translação t , com um elemento do grupo pontual. Existem 230 grupos espaciais em três dimensões. Dentre estes grupos 73 formam o conjunto de grupos espaciais simples, que são combinações diretas entre os tipos de retículos e os grupos pontuais, e 157 grupos espaciais derivados destes, que são substituições de eixos e planos por eixos helicoidais e planos com deslizamento.³⁻⁶

3.2. Química Teórica Computacional

A Química Teórica Computacional (QTC) é uma disciplina que tem se desenvolvido bastante ultimamente, vindo a ser muito utilizada em diversas áreas da Química, além de, o que diz respeito diretamente a este trabalho, Ciência dos Materiais. A relevância da QTC para o desenvolvimento da ciência ficou patente em 1998, quando W. Kohn e J. A. Pople receberam o Prêmio Nobel de Química, por suas contribuições, respectivamente, ao desenvolvimento da Teoria do Funcional de Densidade (DFT – DensityFunctionalTheory) e dos métodos computacionais em Química Quântica.^{7, 8} Com isto, a química deixa, definitivamente, de ser uma ciência puramente experimental, como muito bem se frisou naquela altura. O que se nota é que não só os estudos de simulação computacional vêm, cada vez mais, ocupando lugar de destaque na pesquisa em Química, como têm, inclusive, mudado significativamente a forma de pensar e trabalhar do químico. Analisando-se a Fig. 1, é possível notar o crescente aumento de trabalhos publicados utilizando métodos da QTC para PbO_2 (assunto desta dissertação), mostrando que a simulação computacional está ganhando bastante espaço no meio científico.

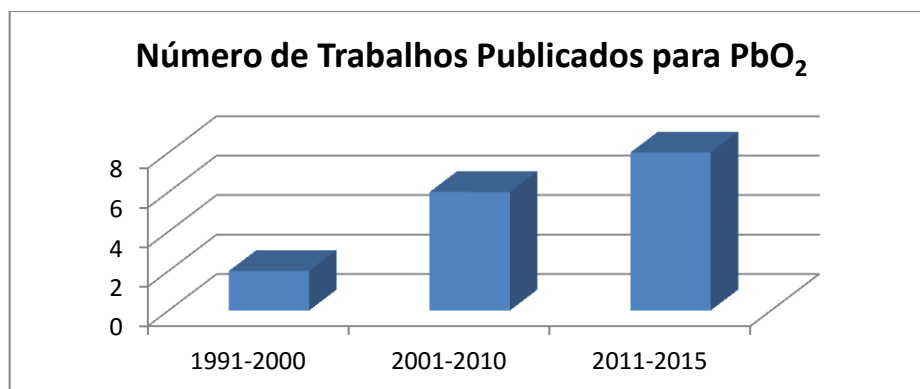


Figura 1: Número de Trabalhos publicados sobre PbO₂, utilizando técnicas de simulação computacional (PbO₂ no título do trabalho no webofscience).

O enorme desenvolvimento dos métodos e técnicas de QTC tem tornado a simulação computacional uma ferramenta poderosíssima no estudo do estado sólido, em complemento aos estudos experimentais.⁹ O grande diferencial da QTC em relação às técnicas puramente experimentais é a capacidade de interpretação dos resultados e de predição de novas propriedades, evitando ensaios de síntese, via de regra, muito mais caros.

3.3. Química Quântica

Os programas de cálculo usados em QTC se baseiam em diferentes métodos de mecânica quântica para resolver a equação de Schrödinger. Se não incluem parâmetros empíricos nas equações são chamados métodos *ab initio*. Destes, os mais populares são: Hartree-Fock, teoria de perturbações de Moller-Plesset, interação de configurações e *couple cluster*. Cada um destes métodos utiliza diferentes variantes teóricas em função da propriedade e/ou do material que tem em vista estudar. Programas de tipo molecular são ideais para estudar sistemas compostos por um número não muito grande de átomos e podem ser empregados para estudar a estrutura atômica e eletrônica de diversos tipos de materiais que se encaixam nessa categoria. Por outro lado, os programas do tipo periódico são ideais para o estudo de sólidos e podem aplicar-se também a superfícies, nanopartículas e a sólidos dopados empregando uma super-célula adequada, graças a quê a maioria dos programas deste tipo dispõe de versões paralelas que permitem este tipo de

cálculos em um tempo razoável, ainda que isso requeira dispor de recursos computacionais consideráveis. Mas, independente do método, o custo computacional cresce rapidamente com o número de átomos e de elétrons no sistema, o que pode tornar o cálculo proibitivo. Em função disto, desenvolveram-se uma série de métodos aproximados, que permitem que se estudem sistemas maiores, a partir de um compromisso entre exatidão e custo computacional. É nesta filosofia que se enquadra a DFT, que se utiliza normalmente para estudar sistemas de até algumas dezenas de átomos. A DFT é uma teoria da estrutura eletrônica escrita em termos da distribuição da densidade eletrônica e em que a energia é expressa como um funcional dessa densidade, o que contrasta com os métodos tradicionais da mecânica quântica, baseados em funções de onda poli-eletrônicas, mais complicadas. É muito utilizada para estudos na área de química quântica e física de sólidos pelo fato de tornar possível a otimização de sistemas com um grande número de átomos, além de ser uma ferramenta muito importante para estudos em nanotecnologia, biotecnologia e no desenvolvimento de novos materiais. Sistemas ainda maiores, como moléculas com vários átomos metálicos ou enzimas, por exemplo, são modelados com outros métodos de aproximação, como selecionar uma região de interesse que será tratada de forma *ab initio*, enquanto que o restante da molécula se trata por pseudo-potenciais, cargas elétricas pontuais ou campos de força clássicos,^{10,11} (métodos QM/MM). No caso de sólidos cristalinos, é usual a utilização de modelos que levem em consideração a periodicidade do retículo.

A Fig. 2 é um fluxograma dos principais métodos utilizados na química computacional.

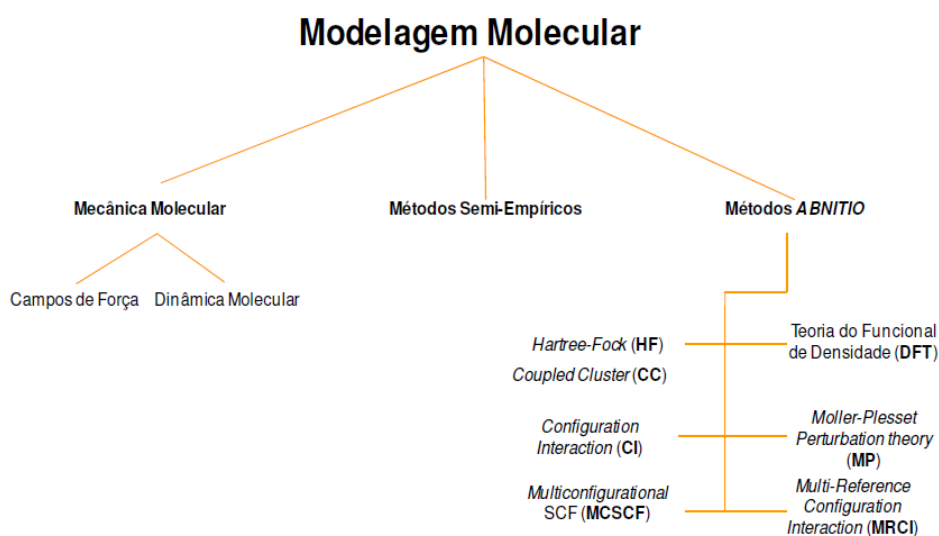


Figura 2: Taxonomia dos métodos de modelagem molecular.¹²

É comum considerar-se como primeiro cálculo de química quântica o realizado por W. Heitler e F. London sobre a molécula de H₂, em 1927. O cálculo foi mais tarde melhorado pelos químicos J.C. Slater e L. Pauling, dando origem ao Método de Ligação de Valência, no qual se dá particular atenção às interações entre pares de átomos, e que está na origem das ideias clássicas sobre ligações entre átomos. Um método alternativo, desenvolvido por F. Hund e R.S. Mulliken, o Método dos Orbitais Moleculares, em que os elétrons se descrevem por funções matemáticas delocalizadas por toda molécula, é mais capaz de prever propriedades do que o primeiro.

3.3.1. *Equação de Schrödinger*

Na mecânica clássica, quando se deseja prever o que acontecerá com um sistema em movimento após suas condições iniciais, utiliza-se a segunda lei de Newton. Porém, quando se trata de partículas microscópicas, observa-se que elas não se movem seguindo as leis clássicas do movimento, dadas pela Mecânica Newtoniana.¹³ Partículas cujas dimensões são próximas ou abaixo das atômicas, seguem leis que parecem ser mais apropriadas para a propagação de ondas. Estes sistemas físicos são estudados pela mecânica quântica. Na mecânica quântica, o análogo da lei de Newton é a equação de Schrödinger para o sistema quântico.¹⁴

Para se chegar às propriedades químicas e físicas de um sistema de átomos, moléculas e sólidos, necessita-se resolver o problema de muitos corpos utilizando o formalismo desenvolvido pela mecânica quântica. A equação de Schrödinger constitui a base dessa teoria e permite determinar os estados possíveis de um sistema e as suas respectivas energias.^{13,14}

A equação de Schrödinger é uma equação diferencial parcial linear que descreve como o estado quântico de um sistema físico muda com o tempo, ou seja, descreve a evolução da função de onda, ou função de estado, do sistema com o tempo.¹⁵

Todavia, quando se estudam sistemas conservativos, isto é, cuja energia é constante, a contribuição da dependência temporal para o comportamento do sistema é invariável, bastando, nesses casos, se envolver apenas com a resolução da equação dependente das coordenadas.

A equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita na forma:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(q) \right] \psi(q) = E\psi(q) \quad 01$$

onde, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, é o operador laplaciano, V é a energia potencial agindo sobre as partículas e ψ é a função de onda ou função de estado. O termo entre colchetes é o operador Hamiltoniano (H), que leva em consideração a energia cinética dos núcleos e dos elétrons, e os potenciais coulômbicos: elétron-elétron, núcleo-núcleo e núcleo-elétron. Como observável, o espectro do Hamiltoniano é o conjunto de possíveis resultados quando a energia total de um sistema é medida.¹³

3.3.1.1. Postulados da Mecânica Quântica

A mecânica quântica pode ser formulada a partir de vários formalismos matemáticos e um conjunto de postulados. Os postulados são adotados por considerável parte de textos básicos de mecânica quântica. A seguir descrevem-se os postulados da mecânica quântica, conforme Levine.¹³

- **Postulado 1**– Descrição do Estado de um Sistema Físico

O estado de um sistema é descrito por uma função complexa $\psi(q,t)$ das coordenadas de todas as partículas do sistema e do tempo. Esta função, chamada função de estado ou função de onda, contém toda a informação que se pode determinar sobre o sistema.

- **Postulado 2** – Descrição das Quantidades Físicas

A cada observável físico corresponde um operador Hermitiano linear. Para encontrar este operador escreve-se a expressão mecânico-clássica para o observável, em termos de coordenadas cartesianas e momento linear e então troca-se cada coordenada x pelo operador $x \cdot$ e cada componente p_x do momento por $-i \frac{\partial}{\partial x}$

- **Postulado 3** – Medida das Quantidades Físicas

- O únicos resultados possíveis em uma medida de uma quantidade física A são os autovalores do observável correspondente A .

- **Postulado 4** – Probabilidade das medidas

A probabilidade de obtermos um dado resultado em uma medida de A é determinada em termos das autofunções do operador A . Essas autofunções formam um conjunto completo.

- **Postulado 5** – Valor Médio

Se $\psi(q,t)$ é a função de estado normalizada de um sistema no tempo t , então o valor médio de um observável físico B no tempo t é:

$$\langle B \rangle = \int \psi^* \hat{B} \psi d\tau \quad 02$$

- **Postulado 6** – Evolução Temporal de um Sistema Físico

A evolução temporal do estado de um sistema mecânico-quântico não perturbado é governada pela equação de Schrödinger,

$$-i\hbar \frac{d\psi}{dt} = H(t)\psi$$

onde H (operador Hamiltoniano) é o observável associado à energia total do sistema.

3.3.2. *Métodos ab initio*

Os métodos de cálculo empregados em química computacional são utilizados tanto em situações estáticas quanto dinâmicas, podendo o sistema em estudo ser uma única molécula, um grupo delas ou um sólido. Os métodos de química computacional baseiam-se em teorias que vão desde as de alta precisão, aplicáveis apenas para sistemas pequenos, às muito aproximadas, apropriadas para sistemas grandes. Muitos métodos de aproximação foram propostos com a finalidade de se encontrar os orbitais eletrônicos para átomos de muitos elétrons. Estes métodos estão em constante desenvolvimento e são muito aplicados no estudo de modelagem molecular, fazendo parte de um conjunto de ferramentas disponíveis para solucionar diferentes problemas.¹⁶

Os métodos teóricos em química molecular podem ser divididos em clássicos ou quânticos. A utilização de um ou outro depende do tipo de questão que se deseja estudar, podendo ainda se utilizar os dois conjuntamente, de forma híbrida ou sequencial. Porém, quando se quer ter uma descrição detalhada de ligações químicas e de estrutura eletrônica, é necessária a utilização de métodos quânticos.¹⁷

Métodos geralmente menos precisos e que utilizam alguns parâmetros experimentais como aproximações de alguns elementos da base teórica são chamados de empíricos ou semi-empíricos. Estes métodos são baseados no formalismo Hartree-Fock e são importantes por serem bastante empregados quando se trabalha com grandes moléculas. Os métodos *ab initio*, são métodos mais precisos que envolvem a resolução da equação de Schrodinger. À medida que se diminui o número de aproximações, estes métodos tendem a uma solução mais exata das equações fundamentais. Todavia, como é impossível eliminar todas as aproximações, resta sempre um erro residual.^{16,17}

Os métodos baseados na teoria do funcional de densidade (DFT) são considerados métodos ab initio para a determinação da estrutura eletrônica molecular, ainda que muitos dos funcionais mais comuns usem parâmetros derivados de dados empíricos, ou de cálculos mais complexos. O fator inconveniente que os diferencia dos demais métodos ab initio é que não existe um modo sistemático de se aprimorar o método DFT melhorando a forma do funcional. Alguns métodos, que combinam aspectos do funcional de densidade e de Hartree-Fock são conhecidos como métodos de funcional híbrido, que é o caso do funcional utilizado neste trabalho. A razão de ser dessa derivação é que enquanto cálculos Hartree-Fock supervaloram o valor de band gap de semicondutores, cálculos DFT o subdimensionam. Com a utilização de ponderações adequadas de ambos os métodos, obtém-se valores de band gap em excelente acordo com os valores experimentais.

3.3.3. Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger não possui solução analítica para sistemas com mais do que duas partículas. Simplificações e aproximações são utilizadas para tornar possível a resolução dessa equação. Uma aproximação classicamente utilizada é a de Born-Oppenheimer, que simplifica significativamente a equação de Schrödinger por considerar que não há deslocamento dos núcleos atômicos durante o cálculo. Consiste no desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nuclear, ou seja, a divisão do hamiltoniano do sistema, separando o movimento nuclear do movimento eletrônico.¹⁷

Como a massa do núcleo é muito maior que a dos elétrons, pode-se supor que os elétrons se movem, em média, mais rapidamente que os núcleos. Por esse motivo, o núcleo sente os elétrons como se estes fossem uma nuvem de carga, enquanto que os elétrons sentem o núcleo como se estes estivessem estáticos. Desta forma, os elétrons adaptam-se instantaneamente a qualquer posição dos núcleos e este fato é utilizado como justificativa para se utilizar este tipo de aproximação. Pode-se supor então que um elétron sofrerá um grande deslocamento antes que os núcleos tenham variado apreciavelmente sua posição, o que permite

desacoplar os movimentos dos núcleos e elétrons. Assim, a equação de Schrödinger é resolvida, via de regra, para a parte eletrônica considerando-se a posição dos núcleos fixa.^{17,18}

Diversos métodos de resolução da equação de Schrödinger, considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, foram desenvolvidos utilizando o princípio variacional, que estabelece que a energia calculada para uma função de onda tentativa será maior ou igual à energia do sistema no estado fundamental. Se um conjunto de funções de onda tentativa for testado de modo que seja convergente para uma energia mínima, pelo princípio variacional, a função de onda tentativa que fornece a menor energia será equivalente à função de onda que descreve o sistema.¹³

3.3.4. Método Hartree-Fock (HF)

O método Hartree-Fock (HF) é o método ab initio mais simples para o cálculo de estruturas eletrônicas. Nele, a repulsão elétron-elétron associada não é considerada especificamente; apenas seu efeito médio é incluído no cálculo. Foi um dos primeiros métodos desenvolvidos para se encontrar soluções para a equação eletrônica, sendo uma forma aproximada das equações de mecânica quântica para partículas subatômicas. Utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, a energia potencial dos elétrons é calculada em função da posição dos núcleos.

Com os valores calculados é possível construir superfícies de energia potencial para cada estado eletrônico o que possibilita conhecer os modos de vibração e rotação das moléculas.^{17,19}

A aproximação de Hartree-Fock proporciona uma descrição simples de elétrons ocupando orbitais. É muito utilizada em física e química computacional já que suas equações, que são baseadas em orbitais de uma partícula, são mais acessíveis computacionalmente que os métodos baseados em funções de onda de muitas partículas.¹⁸

Este método é utilizado para calcular a melhor solução para a Equação de Schrödinger independente do tempo, para moléculas isoladas, tanto em seu estado fundamental como em estados excitados. Em um sistema com muitos elétrons a interação de um único elétron com os outros do sistema, se aproxima como uma interação entre dois corpos após aplicar a aproximação de Born-Oppenheimer. Assim, é possível obter a energia total, aproximada, da molécula sem considerar efeitos de correlação eletrônica.

3.3.5. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Parte do princípio de que as propriedades exibidas por qualquer material emanam de sua estrutura eletrônica, a qual, por sua vez, é determinada pela função de onda do sistema, que se obtém como solução da equação de Schrödinger. Tal solução, porém, não é trivial, e, ainda que seja possível demonstrar matematicamente sua existência, em geral não é conhecida. O objetivo fundamental da química quântica, por um lado, e da física de estado sólido, por outro, tem sido, precisamente, desenvolver métodos de resolução aproximados, porém suficientemente precisos para resolver essa equação, o que tem dado lugar a uma plethora de métodos que se agrupam em duas famílias: métodos baseados em obter uma aproximação à função de onda do sistema no estado eletrônico de interesse e métodos baseados na teoria do funcional de densidade (DFT), válida, inicialmente, somente para o estado fundamental e que pode ser estendida ao estudo de estados excitados no formalismo dependente do tempo.

Qualquer que seja o caso para se chegar às propriedades químicas e físicas de um sistema de átomos, moléculas e sólidos, necessita-se resolver um problema de muitos corpos utilizando o formalismo desenvolvido pela mecânica quântica. A equação de Schrödinger constitui a base dessa teoria e permite determinar os estados possíveis de um sistema e as suas respectivas energias.^{13,14}

Mas, para se obter a equação de onda nesses sistemas, o hamiltoniano é extremamente complexo, tendo contribuição da interação coulombiana entre os elétrons, entre os prótons e entre os prótons e elétrons, além

da contribuição cinética tanto dos prótons quanto dos elétrons. Sendo assim, esse hamiltoniano fica:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_j|} \quad 04$$

onde M e m são as massas de núcleos e elétrons, respectivamente, Z é o número atômico, e é a carga do elétron e R e r são os vetores de coordenadas para núcleos e elétrons, respectivamente.

É possível transformar sistemas de muitos elétrons, em um problema solucionável utilizando-se uma aproximação adequada como a teoria de Hartree-Fock (HF), que transforma o problema de N corpos em N problemas de um corpo.¹⁹ As equações de Hartree-Fock são utilizadas para determinar a energia e a função de onda para o estado fundamental.²⁰ Mas este método é limitado por não tratar o problema da correlação eletrônica. A teoria do funcional de densidade é um dos métodos criados para tratar o problema da correlação eletrônica, que tem tido muito sucesso em função de combinar baixo custo computacional com bons resultados. Esta teoria permite estudar sistemas cada vez mais complexos, contribuindo para a compreensão e previsão das propriedades de átomos, moléculas e sólidos.^{21,22}

O método foi inspirado na estratégia de Thomas e Fermi de usar a densidade eletrônica para determinar o estado fundamental de um sistema sem a necessidade de conhecer sua função de onda.^{21,22} A partir dessa tese, Kohn, Hohenberg e Sham, definiram as bases da DFT, que consiste na descrição dos estados eletrônicos de sistemas de muitos corpos em termos da densidade eletrônica do sistema^{21,22}, o que permite o estudo de propriedades elétricas, magnéticas e óticas de grandes sistemas moleculares e de nanomateriais, com baixo custo computacional.

A aplicação da Teoria do Funcional da Densidade em átomos, moléculas e sólidos vem se difundindo muito desde a última década apresentando bons resultados para o cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental.¹⁹

3.3.5.1. *Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade*

Inicialmente, Kohn e Hohenberg propuseram dois teoremas como base teórica para as teorias baseadas em densidade eletrônica, que são conhecidos como Teoremas de Hohenberg-Kohn (HK).²¹ Considerando um potencial externo (V_{ext}) para os elétrons, ou seja, um potencial nuclear sobre os elétrons, o teorema 1 diz:

Teorema 1: O potencial externo, V_{ext} , para qualquer sistema de elétrons é determinado unicamente pela densidade do estado fundamental $\rho_0(r)$.

Esse teorema estabelece que todo observável pode ser escrito em função de um funcional de densidade eletrônica do estado fundamental, como, por exemplo, a energia do sistema no estado fundamental – $E(\rho)$. Para ter certeza de que uma determinada densidade é a densidade no estado fundamental o teorema 2 estabelece que:

Teorema 2: A densidade eletrônica do estado fundamental poder ser calculada, em princípio, exatamente, usando o método variacional envolvendo somente a densidade eletrônica.

Este teorema diz que se alguma densidade representa o número de elétrons N para o sistema, a energia total calculada desta densidade não pode ser menor do que a verdadeira energia do estado fundamental, obedecendo ao princípio variacional. Os teoremas de HK não fornecem qualquer orientação sobre como construir os funcionais de densidade, e em 1965, os trabalhos de Kohn em conjunto com Lu Sham possibilitaram o desenvolvimento do método Kohn-Sham (KS), tornando os teoremas de HK práticos e úteis.²²

3.4. Pacote Computacional CRYSTAL

CRYSTAL é um programa que realiza cálculos ab initio da energia do estado fundamental, otimização da geometria do cristal, função de onda eletrônica e propriedades de sistemas periódicos. É possível tratar sistemas de zero, uma, duas ou três dimensões, ou seja: moléculas, polímeros lineares, camadas bidimensionais e cristais, respectivamente.

No CRYSTAL podem ser utilizados tanto o hamiltoniano Hartree-Fock, quanto o Kohn-Sham (DFT), além de funcionais híbridos HF-DFT. Este programa tem como base a aproximação LCAO, aproximação esta onde o orbital cristalino surge da combinação linear de funções de Bloch, que são originadas de orbitais atômicos de tipo gaussiano.

O programa é construído em dois módulos: crystal e properties. A estrutura de cálculos utilizando o CRYSTAL é dividida em três etapas:

Etapa 1: Etapa na qual os dados de entrada são inseridos (nele são encontrados os dados necessários para o cálculo, como, por exemplo, os parâmetros da célula unitária). Analisa a simetria do cristal. É esta etapa que gera em sua saída as informações gerais sobre o sistema.

Etapa 2: Reservada ao cálculo propriamente dito. O programa é dedicado a executar os cálculos, as otimizações de geometria e os cálculos de frequência para as estruturas de dados na entrada. No final do processo, o programa escreve a informação sobre o sistema cristalino e a sua função de onda, como dados sequenciais não formatados em Fortran na unidade 9 (fort. 9).

Etapa 3: É nesta etapa que se calcula as propriedades do estado fundamental, como densidades de estado (DOS) e estrutura de bandas (BS).

A principal vantagem do CRYSTAL é a exploração profunda e otimizada de simetria, a todos os níveis de cálculo, o que permite uma redução significativa do custo computacional para cálculos periódicos. Observa-se que,

enquanto a simetria geralmente se reduz a identidade em moléculas grandes, grandes sistemas cristalinos geralmente mostram muitas operações de simetria.

Utiliza-se o programa XCRYSDEN, para visualizar as estruturas geométricas, densidade de estados, estrutura de bandas, células de Wigner-Sertz e gerar super-células.

4. Materiais estudados e Métodos

4.1. Óxidos de Chumbo

Entre os óxidos de chumbo, o óxido de chumbo (II) ou monóxido de chumbo (PbO) e o óxido de chumbo(IV) ou dióxido de chumbo são os que mais se destacam devido a suas aplicações.²³ PbO ocorre em dois polimorfos: litargírio com uma estrutura cristalina tetragonal (β -PbO) e massicote com uma estrutura cristalina ortorrômbica (α -PbO). Já o dióxido de chumbo é encontrado em duas formas alotrópicas: α -PbO₂ e β -PbO₂,²⁴ o primeiro com estrutura cristalina ortorrômbica e o segundo tetragonal.

O dióxido de chumbo quando hidratado possui uma elevada densidade eletrônica e é classificado como um condutor do tipo metálico. A condutividade é provocada pela ausência de estequiometria que envolve a substituição de oxigênios superficiais por grupos hidroxilas ou vacâncias de oxigênio.²⁵ Recentemente, demonstrou-se que, a despeito de sua alta condutividade elétrica, PbO₂ é um semiconductor degenerado do tipo n, que, em geral, apresenta deficiência estequiométrica de oxigênio, o que resulta em uma concentração de transportadores acima de 10^{21} cm^{-3} .²⁶

PbO₂ pode ser preparado em duas formas alotrópicas: α -PbO₂, de estrutura ortorrômbica do tipo columbita, pertencente ao grupo espacial Pbcn (60), com constantes de célula $a = 0,497 \text{ nm}$, $b = 0,596 \text{ nm}$ e $c = 0,544 \text{ nm}$ ^{26,27} e β -PbO₂, de estrutura tetragonal do tipo rutilica, pertencente ao grupo espacial P4₂/mnm (136), com constantes de célula $a = 0,491 \text{ nm}$ e $c = 0,3385 \text{ nm}$.^{26,28} Eletrodeposição em meio ácido origina preferencialmente β -PbO₂, enquanto que α -PbO₂ prevalece em soluções alcalinas.²⁷ No α -PbO₂, as células unitárias vizinhas compartilham bordas não opostas, resultando na formação de cadeias na forma de zig-zag, enquanto na forma β -PbO₂ as células unitárias vizinhas compartilham bordas opostas e originam cadeias lineares octaédricas.²⁹ Nas **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e 4 mostra-se a estrutura de cada uma das formas em duas diferentes representações.

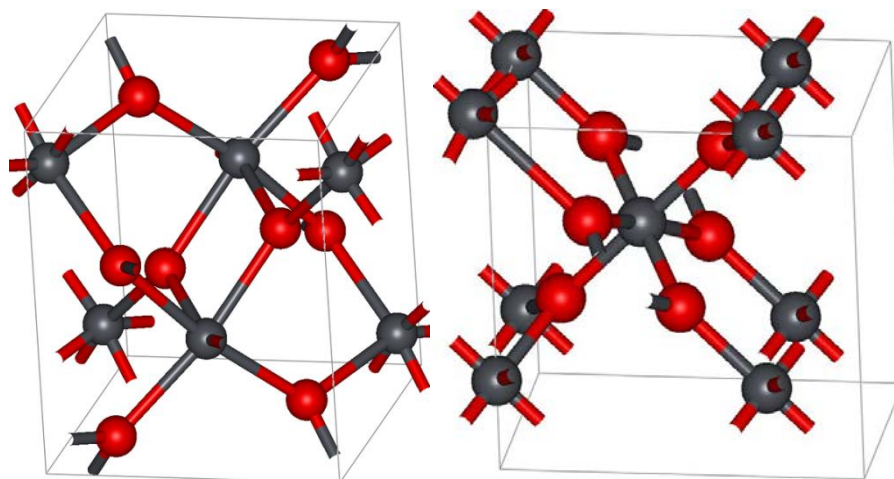


Figura 3: Estruturas cristalinas de α - e β -PbO₂ , respectivamente.³⁰

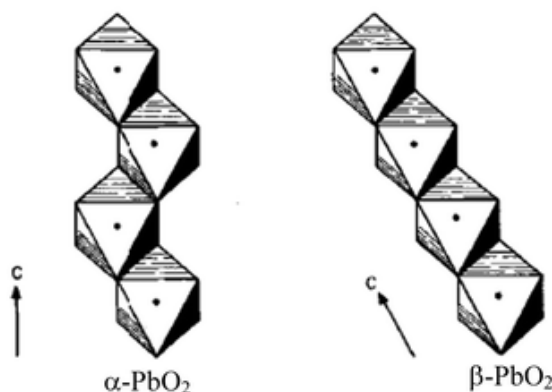


Figura 4: Formas cristalinas de α e β -PbO₂.³⁰

O chumbo é um metal pós-transição, que possui configuração eletrônica [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p². Em seus óxidos há uma perda de elétrons sendo que no PbO₂ - Pb(IV) - os orbitais 6 estão virtualmente vazios. Embora isso ocorra, o β -PbO₂ é um material condutor.²⁹ A partir dos cálculos das estruturas de bandas, o principal argumento utilizado é de que o comportamento condutor do β -PbO₂ é uma característica própria do material (semicondutor intrínseco), que ocorre devido à sobreposição entre a banda de condução 6s Pb e o topo da banda de valência 2p do O. Porém, a concentração de portadores do tipo n varia muito de acordo com as condições de preparação, fato que sugere que os portadores são introduzidos por defeitos, como vacâncias de oxigênio ou hidrogênios intersticiais.²⁹

Uma das principais utilizações do dióxido de chumbo é na fabricação de baterias de chumbo ácido. Ele também é utilizado para tratamento de águas residuais, eletrossíntese, sensores de análise.³¹ Nas baterias o PbO_2 funciona como meio de armazenamento de energia química no cátodo.^{26,32} Elas são utilizadas há muito tempo por empresas de transporte rodoviário e com isso, são responsáveis pelo consumo de cerca de 75% do chumbo utilizado em todo mundo.³²

Os principais estudos teóricos realizados estão relacionados à investigação da estrutura eletrônica desse material com o objetivo de entender os fatores que permitem a sua alta condutividade.

Alem disso, recentemente, o PbO_2 tem recebido significativa atenção em função de sua potencial aplicação como óxido condutor transparente (TCO). Estes materiais combinam transparência e condutividade, propriedades que, em geral, não coexistem. Cálculos ab initio mostraram que o ajuste da concentração de elétrons no PbO_2 pode levá-lo à transição de corpo opaco para opticamente transparente. Caso essa aplicação venha a se concretizar, PbO_2 pode vir a substituir In_2O_3 , principal TCO comercial, já que o Pb é mais abundante e mais barato que In.³³

4.2. Métodos

Técnicas teóricas vêm sendo cada vez mais utilizadas para auxiliar na interpretação de dados experimentais, em função da facilidade de acesso a metodologias sofisticadas que fornecem resultados precisos quando comparados aos experimentais. Ainda que seja possível obter informação detalhada sobre estrutura e propriedades de materiais mediante técnicas experimentais de difração, espectroscopias ou microscopias, a interpretação correta dos experimentos depende cada vez mais da disponibilidade de resultados teóricos confiáveis.

A complementação teoria-experimentação é uma tendência geral que vem aumentando sistematicamente, ainda que, diferentemente dos sistemas moleculares, que podem ser tratados como um todo (com exceção de grandes moléculas como proteínas, por exemplo), em ciência de materiais computacional seja imprescindível a formulação de modelos microscópicos adequados e a utilização de técnicas computacionais competentes para obter aqueles resultados. Diagramas de estrutura de bandas, densidade de estados, mapas de densidade

eletrônica, distribuição de cargas sobre átomos e o respectivo caráter iônico de cada um, entre outros, são resultados obtidos com as metodologias utilizadas, que contribuem para uma maior compreensão sobre o comportamento do material.

Neste trabalho é realizado um estudo teórico sobre a micro-estrutura e propriedades eletrônicas de α - e β -PbO₂, utilizando-se teoria do funcional de densidade. Esta teoria, muito utilizada em estudos na área de sólidos, trata o problema da correlação eletrônica, permitindo assim o estudo de propriedades elétricas, magnéticas e óticas em sistemas cada vez mais complexos, como nanopartículas, biomoléculas e novos materiais. Baseado na estratégia de Thomas e Fermi de usar a densidade eletrônica para determinar o estado fundamental de um sistema sem a necessidade de conhecer sua função de onda, o método foi desenvolvido por Kohn, Hohenberg e Sham. Será utilizado o funcional híbrido B3LYP implementado no código CRYSTAL.

Um conjunto de bases tipo gaussianas são usadas para representar orbitais cristalinos em sistemas periódicos. Oxigênio foi descrito por um conjunto de bases 6-31G* e Pb por pseudo-potencial disponível na biblioteca do programa, (DB)31G, onde DB é o pseudo-potencial Durand-Barthelat. A precisão dos cálculos para Coulomb e inter-troca foi controlada por 5 conjuntos de limiares definidos como (10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} e 10^{-14}). O limiar do fator de Monkhorst-Pack foi fixado em 6, o que corresponde a 40 pontos k independentes na parte irredutível da zona de Brillouin.

Os resultados obtidos são cruzados com resultados experimentais disponíveis na literatura, visando melhor compreensão das propriedades daqueles óxidos.

4.2.1. Tutorial para a Obtenção da Densidade de Estados Projetada sobre Orbitais Atômicos

Utilizando-se o programa XCRYSDEN, é possível visualizar a estrutura de bandas e as densidades de estados total e parcial por átomos de forma muito fácil. É

necessário apenas dispor do arquivo fort.9, gerado pelo CRYSTAL no final dos cálculos, que possui informações sobre o sistema cristalino e a sua função de onda, escolher o número de bandas a serem consideradas ou faixa de energia de ligação e identificar cada átomo com números que lhe são dados no output; após isso os gráficos são gerados. Agora, quando se trata de DOS projetada sobre orbitais atômicos, o processo é um pouco mais complicado e uma série de etapas devem ser cumpridas para conseguir gerar estes gráficos.

Será utilizado como exemplo, dados de uma célula unitária de $\beta\text{-PbO}_2$.

Etapa 1: A primeira etapa é submeter o script ANA, descrito na

Figura 5. Esse script deve estar no mesmo diretório em que esteja o fort.9 gerado no cálculo.

NEWK	Palavra chave para cálculo de autovetores
0 0 0	
1 0	
	Realizar a análise dos componentes principais AO de bandas selecionadas
ANBD	
6 11	Valores dos K POINTS
0.15	Valores das bandas sobre as quais se calculará a contribuição dos orbitais.*
1 4 10 31 34 40	
15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25	
END	
END	

Figura 5: Descrição e exemplo do script ANA para o beta-PbO₂.

* Para o $\beta\text{-PbO}_2$, foram consideradas desde a banda 15 até a 25, assim considera-se 5 bandas de valência e 6 bandas de condução): 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25, que totaliza 11 bandas.

i. 5ª linha: 6 11

O número 6 indica o número de K points. Para encontra-lo segue-se os seguintes passos:

- Abrir o output do cálculo, procurar K POINTS COORDINATES;
- Encontrar e anotar os índices dos pontos rotulados R.

```
*****:
*** K POINTS COORDINATES (OBLIQUE COORDINATES IN UNITS OF IS = 6)
1-R( 0 0 0) 2-C( 1 0 0) 3-C( 2 0 0) 4-R( 3 0 0)
5-C( 1 1 0) 6-C( 2 1 0) 7-C( 3 1 0) 8-C( 2 2 0)
9-C( 3 2 0) 10-R( 3 3 0) 11-C( 0 0 1) 12-C( 1 0 1)
13-C( 2 0 1) 14-C( 3 0 1) 15-C( 1 1 1) 16-C( 2 1 1)
17-C( 3 1 1) 18-C( 2 2 1) 19-C( 3 2 1) 20-C( 3 3 1)
21-C( 0 0 2) 22-C( 1 0 2) 23-C( 2 0 2) 24-C( 3 0 2)
25-C( 1 1 2) 26-C( 2 1 2) 27-C( 3 1 2) 28-C( 2 2 2)
29-C( 3 2 2) 30-C( 3 3 2) 31-R( 0 0 3) 32-C( 1 0 3)
33-C( 2 0 3) 34-R( 3 0 3) 35-C( 1 1 3) 36-C( 2 1 3)
37-C( 3 1 3) 38-C( 2 2 3) 39-C( 3 2 3) 40-R( 3 3 3)
```

Figura 6: K Points. Aqueles marcados em vermelho indicam os índices dos pontos rotulados de R.

- Os índices dos pontos R estão escritos em termos de 3 e 0. Dividindo esses valores por 6 (número de pontos) dará índices $\frac{1}{2}$ e 0, que são os índices dos pontos dos retículos cristalinos usados para calcular a estrutura de bandas (Gamma, M, etc).

Tabela 4: Os índices dos pontos dos retículos cristalinos usados para calcular a estrutura de bandas.

Índices dos pontos R	1-R(0 0 0)	4-R(3 0 0)	10-R(3 3 0)	31-R(0 0 3)	34-R(3 0 3)	40-R(3 3 3)
Índices dos pontos dos reticulados	1-R(0 0 0)	4-R($\frac{1}{2}$ 0 0)	10-R($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0)	31-R(0 0 $\frac{1}{2}$)	34-R($\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$)	40-R($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)

O número 11 indica o número de bandas. Para encontra-lo:

- Procurar no output N. OF ELECTRONS PER CELL;

```
*****
N. OF ATOMS PER CELL      6 COULOMB OVERLAP TOL      (T1) 10** -8
NUMBER OF SHELLS         20 COULOMB PENETRATION TOL  (T2) 10** -8
NUMBER OF AO             72 EXCHANGE OVERLAP TOL    (T3) 10** -8
N. OF ELECTRONS PER CELL 40 EXCHANGE PSEUDO OVP (F(G)) (T4) 10** -8
CORE ELECTRONS PER CELL  8 EXCHANGE PSEUDO OVP (P(G)) (T5) 10** -14
N. OF SYMMETRY OPERATORS 16 POLE ORDER IN MONO ZONE      4
*****
```

Figura 7: N. de elétrons por célula.

- Dividir o número de elétrons por 2, para que se possa calcular o número de orbitais ocupados, orbitais de valência. Para $\beta\text{-PbO}_2$ $N = 40$. Então $\beta\text{-PbO}_2$ possui 20 orbitais ocupados. Foram considerados desde a banda 15 até a 25.

Etapa 2: Consiste na etapa onde o script ANA é submetido, utilizando-se a seguinte linha de comando: **properties< ANA >ana.out**

Etapa 3: Antes de usar o ana.out, é necessário saber as bases utilizadas para os átomos no input. É preciso lembrar que no CRYSTAL os orbitais das bases estão rotulados da seguinte maneira:

- 0: orbital s
- 1: orbitais s e p (sp)
- 2: orbital p
- 3:orbital d

Para o chumbo foi usado um pseudopotencial que só explicita os quatro elétrons de valência.

```
282 2
DURAND
0 1 3 4.0 1.0
2.21543 0.16604 0.035015
1.07263 -0.56943 -0.086718
0.20836 0.87371 0.43138
0 1 1 0.0 1.0
0.08599 1.0 1.0
```

Figura 8: Identificando as gaussianas do Chumbo.

Observe a primeira gaussiana da base: 0 1 3 4.0 1.0:

- o número 1 indica que os 4 elétrons estão distribuídos em orbitais s e p, (lembrando que a distribuição eletrônica do Pb é [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s²6p²);
- 4.0 indica justamente o número de elétrons – 4,

Estudando a gaussiana seguinte da base, marcada em azul (0 1 1 0.0 1.0), os orbitais s e p estão vazios.

```

8 4
0 0 6 2.0 1.0
0.5484671660D+04 0.1831074430D-02
0.8252349460D+03 0.1395017220D-01
0.1880469580D+03 0.6844507810D-01
0.5296450000D+02 0.2327143360D+00
0.1689757040D+02 0.4701928980D+00
0.5799635340D+01 0.3585208530D+00
0 1 3 6.0 1.0
0.1553961625D+02 -0.1107775490D+00 0.7087426820D-01
0.3599933586D+01 -0.1480262620D+00 0.3397528390D+00
0.1013761750D+01 0.1130767010D+01 0.7271585770D+00
0 1 1 0.0 1.0
0.270005822 1.0 1.0
0 3 1 0.0 1.0
0.538 1.

```

Figura 9: Identificando as gaussianas do oxigênio.

Para o oxigênio, distribuição eletrônica do O é [Ne] 2s² 2p⁴ :

- 0 0 6 2.0 1.0, um orbital s (segundo algarismo 0) com 2 elétrons;
- 0 1 3 6.0 1.0, orbitais s e p com 6 elétrons;
- 0 1 1 0.0 1.0, mais orbitais s e p com 0 elétrons;
- 0 3 1 0.0 1.0, orbital d com 0 elétrons

Etapa 3:

- Procurar no output do cálculo do material as coordenadas dos átomos:

```

*****
ATOMS IN THE ASYMMETRIC UNIT      2 - ATOMS IN THE UNIT CELL:      6
  ATOM                               X/A                               Y/B                               Z/C
*****
  1 T   8 O      3.067000000000E-01  3.067000000000E-01  0.000000000000E+00
  2 F   8 O     -3.067000000000E-01 -3.067000000000E-01  0.000000000000E+00
  3 F   8 O     -1.933000000000E-01  1.933000000000E-01 -5.000000000000E-01
  4 F   8 O      1.933000000000E-01 -1.933000000000E-01 -5.000000000000E-01
  5 T 282 PB      0.000000000000E+00  0.000000000000E+00  0.000000000000E+00
  6 F 282 PB      5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01 -5.000000000000E-01

```

Figura 10: Coordenadas dos átomos.

A partir das coordenadas são encontrados 2 átomos de Pb e 4 de O.

- Agora, procura por: LOCAL ATOMIC FUNCTIONS BASIS SET

```

*****
LOCAL ATOMIC FUNCTIONS BASIS SET
*****
  ATOM X(AU)  Y(AU)  Z(AU)  NO. TYPE EXPONENT  S COEF  P COEF  D/F/G COEF
*****
  1 O   2.873  2.873  0.000
                                     1 S
                                     5.485E+03 1.831E-03 0.000E+00 0.000E+00
                                     8.252E+02 1.395E-02 0.000E+00 0.000E+00
                                     1.880E+02 6.845E-02 0.000E+00 0.000E+00
                                     5.296E+01 2.327E-01 0.000E+00 0.000E+00
                                     1.690E+01 4.702E-01 0.000E+00 0.000E+00
                                     5.800E+00 3.585E-01 0.000E+00 0.000E+00
                                     2- 5 SP
                                     1.554E+01-1.108E-01 7.087E-02 0.000E+00
                                     3.600E+00-1.480E-01 3.398E-01 0.000E+00
                                     1.014E+00 1.131E+00 7.272E-01 0.000E+00
                                     6- 9 SP
                                     2.700E-01 1.000E+00 1.000E+00 0.000E+00
                                     10- 14 D
                                     5.380E-01 0.000E+00 0.000E+00 1.000E+00
  2 O  -2.873 -2.873  0.000
  3 O  -1.811  1.811  3.201
  4 O   1.811 -1.811  3.201
  5 PB  0.000  0.000  0.000
                                     57- 60 SP
                                     2.215E+00 1.660E-01 3.501E-02 0.000E+00
                                     1.073E+00-5.694E-01-8.672E-02 0.000E+00
                                     2.084E-01 8.737E-01 4.314E-01 0.000E+00
                                     61- 64 SP
                                     8.599E-02 1.000E+00 1.000E+00 0.000E+00
  6 PB  4.684  4.684  3.201

```

Figura 11: Basis Set

Interpretando:

1. O átomo 1 é de oxigênio e tem :

- orbital 1: 1 orbital s;
- orbitais de 2-5: 4 orbitais s e p;
- orbitais de 6-9: 4 orbitais s e p;
- orbitais de 10-14: 5 orbitais d.

Portanto átomo 1 do O tem 14 orbitais. Agora, há mais 3 oxigênios, que irão fornecer mais 42 orbitais. O átomo 5 é de chumbo e tem:

- Orbitais de 57-60: 4 orbitais s e p;
- Orbitais de 61-64: 4 orbitais s e p.

Logo, o átomo 5 do Pb tem 8 orbitais. Há mais um Pb, com mais 8 orbitais.

Total 72 orbitais, esse número vai aparecer no xcrysden quando se for calcular a DOS.

Etapa 4: Identificar qual o número de cada orbital. Para isso, agora utiliza-se o arquivo ana.out que possui cada orbital numerado. Abaixo há o exemplo de com a numeração de cada orbital é encontrada. O arquivo gera os números de cada orbital considerando os k points (1 4 10 31 34 40) e as bandas escolhidas no início (15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25).

K POINT (0 0 0)		BAND 15		BAND 18		BAND 21	
AO 5 PZ O	1 RE=	0.31170	AO 3 PX O	1 RE=	0.27702	AO 3 PX O	1 RE=
AO 9 PZ O	1 RE=	0.24796	AO 4 PY O	1 RE=	-0.27702	AO 4 PY O	1 RE=
AO 19 PZ O	2 RE=	0.31170	AO 7 PX O	1 RE=	0.19001	AO 7 PX O	1 RE=
AO 23 PZ O	2 RE=	0.24796	AO 8 PY O	1 RE=	-0.19001	AO 8 PY O	1 RE=
AO 33 PZ O	3 RE=	0.31170	AO 17 PX O	2 RE=	0.27702	AO 17 PX O	2 RE=
AO 37 PZ O	3 RE=	0.24796	AO 18 PY O	2 RE=	-0.27702	AO 18 PY O	2 RE=
AO 47 PZ O	4 RE=	0.31170	AO 21 PX O	2 RE=	0.19001	AO 21 PX O	2 RE=
AO 51 PZ O	4 RE=	0.24796	AO 22 PY O	2 RE=	-0.19001	AO 22 PY O	2 RE=
AO 60 PZ PB	5 RE=	-0.18496	AO 31 PX O	3 RE=	0.18769	AO 31 PX O	3 RE=
AO 64 PZ PB	5 RE=	0.24995	AO 32 PY O	3 RE=	-0.18769	AO 32 PY O	3 RE=
AO 68 PZ PB	6 RE=	-0.18496	AO 35 PX O	3 RE=	0.16769	AO 35 PX O	3 RE=
AO 72 PZ PB	6 RE=	0.24995	AO 36 PY O	3 RE=	-0.16769	AO 36 PY O	3 RE=
BAND 16		E(A.U.)=	BAND 19		E(A.U.)=	BAND 24	
AO 33 PZ O	3 RE=	-0.223161	AO 45 PX O	4 RE=	0.18769	AO 2 S O	1 RE=
AO 37 PZ O	3 RE=	0.46382	AO 46 PY O	4 RE=	-0.18769	AO 6 S O	1 RE=
AO 47 PZ O	4 RE=	0.36261	AO 49 PX O	4 RE=	0.16769	AO 16 S O	2 RE=
AO 51 PZ O	4 RE=	-0.46382	AO 50 PY O	4 RE=	-0.16769	AO 20 S O	2 RE=
AO 51 PZ O	4 RE=	-0.36261	BAND 20		E(A.U.)=	AO 62 PX PB	5 RE=
BAND 17		E(A.U.)=	AO 2 S O	1 RE=	-0.209262	AO 63 PY PB	5 RE=
AO 5 PZ O	1 RE=	-0.223161	AO 6 S O	1 RE=	0.18769	AO 66 PX PB	6 RE=
AO 9 PZ O	1 RE=	-0.46382	AO 16 S O	2 RE=	0.16769	AO 67 PY PB	6 RE=
AO 19 PZ O	2 RE=	0.46382	AO 20 S O	2 RE=	0.16769	AO 70 PX PB	6 RE=
AO 23 PZ O	2 RE=	0.36261	AO 30 S O	3 RE=	0.27702	AO 71 PY PB	6 RE=
BAND 22		E(A.U.)=	AO 34 S O	3 RE=	0.18769	BAND 25	
AO 3 PX O	1 RE=	0.045698	AO 44 S O	4 RE=	0.18769	AO 9 PZ O	1 RE=
AO 4 PY O	1 RE=	0.20323	AO 48 S O	4 RE=	0.16769	AO 23 PZ O	2 RE=
AO 7 PX O	1 RE=	0.23125	AO 57 S PB	5 RE=	0.16769	AO 37 PZ O	3 RE=
AO 8 PY O	1 RE=	0.23125	AO 61 S PB	5 RE=	0.27702	AO 51 PZ O	4 RE=
AO 17 PX O	2 RE=	-0.20323	AO 65 S PB	6 RE=	0.27702	AO 60 PZ PB	5 RE=
AO 18 PY O	2 RE=	-0.20323	AO 69 S PB	6 RE=	0.19001	AO 64 PZ PB	5 RE=
AO 21 PX O	2 RE=	-0.23125	BAND 25		E(A.U.)=	AO 68 PZ PB	6 RE=
AO 22 PY O	2 RE=	-0.23125	AO 2 S O	1 RE=	0.250793	AO 72 PZ PB	6 RE=
AO 31 PX O	3 RE=	-0.20323	AO 6 S O	1 RE=	0.20150		
AO 32 PY O	3 RE=	0.20323	AO 16 S O	2 RE=	0.20150		
AO 35 PX O	3 RE=	-0.23125	AO 20 S O	2 RE=	0.20150		
AO 36 PY O	3 RE=	0.23125	AO 30 S O	3 RE=	0.20150		
AO 45 PX O	4 RE=	0.20323	AO 34 S O	3 RE=	0.20150		
AO 46 PY O	4 RE=	-0.20323	AO 44 S O	4 RE=	0.20150		
AO 49 PX O	4 RE=	0.23125	AO 48 S O	4 RE=	0.20150		
AO 50 PY O	4 RE=	-0.23125	AO 57 S PB	5 RE=	0.20150		
AO 57 S PB	5 RE=	0.50384	AO 61 S PB	5 RE=	0.43626		
AO 61 S PB	5 RE=	0.42994	AO 65 S PB	6 RE=	1.50097		
AO 65 S PB	6 RE=	-0.50384	AO 69 S PB	6 RE=	0.43626		
AO 69 S PB	6 RE=	-0.42994			1.50097		
BAND 23		E(A.U.)=					
AO 30 S O	3 RE=	0.099075					
AO 34 S O	3 RE=	0.15949					
AO 44 S O	4 RE=	0.52234					
AO 48 S O	4 RE=	-0.15949					
AO 48 S O	4 RE=	-0.52234					
AO 58 PX PB	5 RE=	0.31973					
AO 59 PY PB	5 RE=	-0.31973					
AO 62 PX PB	5 RE=	0.47148					
AO 63 PY PB	5 RE=	-0.47148					
AO 70 PX PB	6 RE=	-0.24023					
AO 71 PY PB	6 RE=	0.24023					

Figura 12: AO para as bandas 15 à 25.

Na tabela 5 são encontrados a numeração de todos os orbitais, retirados do arquivo ana.out para o β -PbO₂.

Tabela 5: Números dos AO para o O e Pb.

Orbital	Pb	O
s	57,61,65,69	2, 6, 16, 20, 30, 34, 44, 48
px	50, 62, 66, 70	3, 7, 17, 21, 31, 35, 45, 49
py	59, 63, 67, 71	4, 8, 18, 22, 32, 36, 46, 50
pz	60, 64, 68, 72	5, 9, 19, 23, 33, 37, 47, 51

Estes são os orbitais que serão utilizados no XCRYSDEN para calcular o DOS projetado sobre os orbitais atômicos.

5. Resultados e Discussão

5.1 Estrutura Cristalina

Neste trabalho foram investigadas propriedades eletrônicas e estruturais de dois materiais diferentes, compostos dos mesmos átomos, O e Pb, ambos com duas formas alotrópicas e com estruturas cristalinas comparáveis.

Para uma primeira análise, o material escolhido foi uma célula unitária de monóxido de chumbo (PbO). O óxido de chumbo (II) ou monóxido de chumbo (PbO) apresenta dois polimorfos: α -PbO (massicote, de estrutura tetragonal, pertencente ao grupo espacial $P42/nmm$ (129)) e β -PbO (litargio, de estrutura ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial $Cmma$ (67)).²⁴⁻²⁸ As duas formas são mostradas na Figura 13. Essas diferenças estruturais são as principais responsáveis pelas diferenças entre as propriedades desses materiais. Os dados estruturais do α -PbO e do β -PbO são mostrados na Tabela 6. A tabela mostra os parâmetros de rede calculados utilizando o funcional híbrido B3LYP e os parâmetros encontrados experimentalmente.

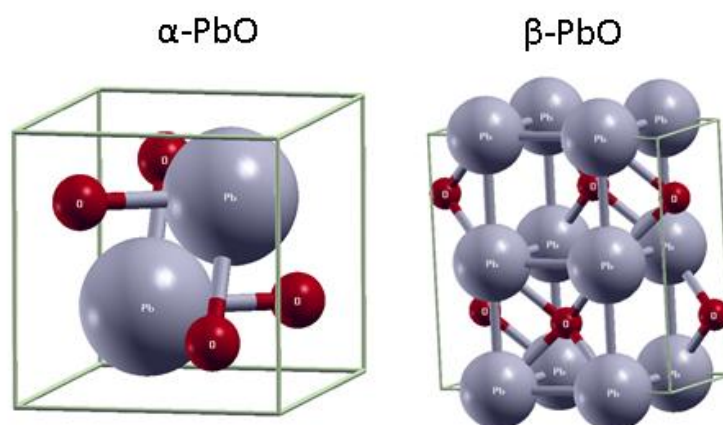


Figura 13: Célula unitária das fases cristalinhas de PbO.

Tabela 6. Comparação entre os parâmetros de rede calculados com o funcional híbrido B3LYP e os experimentais para o α - e β -PbO.

	α -PbO		β -PbO	
	Experimental ^{23,24}	B3LYP	Experimental ^{23,24}	B3LYP
Densidade (g/cm³)	9,374	8,658	9,462	10,060
Volume	79,3539	85,9131	78,6121	73,9395
a	3,9748	3,9963	5,6099	6,5809
b	3,9748	3,9963	5,6076	6,5809
c	5,0227	5,3795	4,9979	3,4216

Para o α -PbO, o funcional B3LYP fornece parâmetros de rede em boa concordância com os experimentais, com uma diferença de 0,5% nos parâmetros *a* e *b*, e em torno de 7% no parâmetro *c*. Já para o β -PbO as diferenças entre os parâmetros de rede calculados e experimentais são um pouco maior. Este fato pode ser justificado considerando que em alguns casos a otimização faz com que os parâmetros de rede sejam um pouco maiores que os experimentais,³⁴ sendo esse o principal motivo para a maior diferença entre a densidade experimental e calculada. Por outro lado, considerando-se que a otimização tenderia a gerar um cristal “ideal”, esse resultado sugere que o polimorfo β estaria mais sujeito a defeitos estruturais do que o α . Em concordância com esta explicação, o polimorfo α é o mais estável entre os dois e o que é estável em condições ambiente. Portanto, é possível que o resultado experimental para o polimorfo β esteja influenciado pelos defeitos no material usado experimentalmente.

O dióxido de chumbo (PbO₂), assim como o PbO, também apresenta duas formas alotrópicas: o α -PbO₂, de estrutura ortorrômbica do tipo columbita, pertencente ao grupo espacial Pbcn (60) e β -PbO₂, de estrutura tetragonal do tipo rutila, pertencente ao grupo espacial P42/mnm (136),²⁴⁻²⁸ ambas representadas na Figura 14.

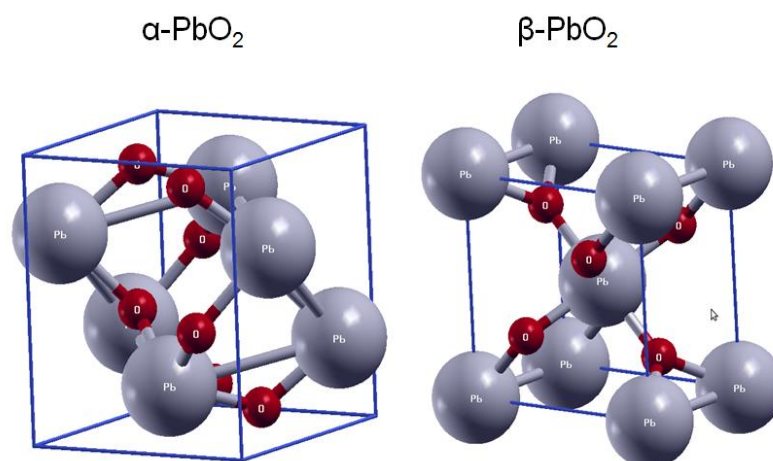


Figura 14. Célula unitária das fases cristalinas de PbO_2 .

Os dados estruturais de α - e β - PbO_2 são mostrados na Tabela 7. Para fins de comparação, a tabela mostra os parâmetros de rede calculados utilizando o funcional híbrido B3LYP e os parâmetros encontrados experimentalmente. Em ambos os casos, tanto para o α - PbO_2 quanto para o β - PbO_2 , o método B3LYP resulta em parâmetros de rede em excelente concordância com os experimentais.

Tabela 7: Comparação entre os parâmetros de rede calculados com o funcional híbrido B3LYP e os experimentais para α - e β - PbO_2 .

	α - PbO_2		β - PbO_2	
	Experimental	B3LYP	Experimental	B3LYP
Densidade (g/cm^3)	9,820	9,939	9,570	9,484
Volume	162,3123	160,3614	83,2714	84,0327
a	4,9858	5,0997	4,9578	4,9653
b	5,9596	5,9309	4,9578	4,9653
c	5,4626	5,3929	3,3878	3,4084

Como é claro, transformações polimórficas são acompanhadas de mudanças na densidade e mudanças de outras propriedades físicas.^{35,36} Geralmente, um material adota um arranjo mais denso a altas pressões porque a energia de Gibbs da fase mais compacta é menor que aquela da fase menos densa, e a transição para a fase compacta torna-se espontânea.^{19,20} Logo, é possível observar que as

substâncias menos estáveis, $\alpha\text{-PbO}_2$ e $\beta\text{-PbO}$, possuem maior densidade que as mais estáveis, $\alpha\text{-PbO}$ e $\beta\text{-PbO}_2$.

Para a análise da estrutura eletrônica de sistemas periódicos geralmente são utilizados os conceitos de estrutura de bandas e de densidade de estados, que é o equivalente a um diagrama de níveis de energia em um sistema finito.

A Figura 15 ilustra a zona de Brillouin selecionada para as células unitárias do $\alpha\text{-PbO}$, $\beta\text{-PbO}$, $\alpha\text{-PbO}_2$ e $\beta\text{-PbO}_2$. Uma zona de Brillouin é escolhida devido ao fato de representar a região que contém todos os pontos equivalentes no espaço recíproco com relação ao grupo de simetria utilizado.

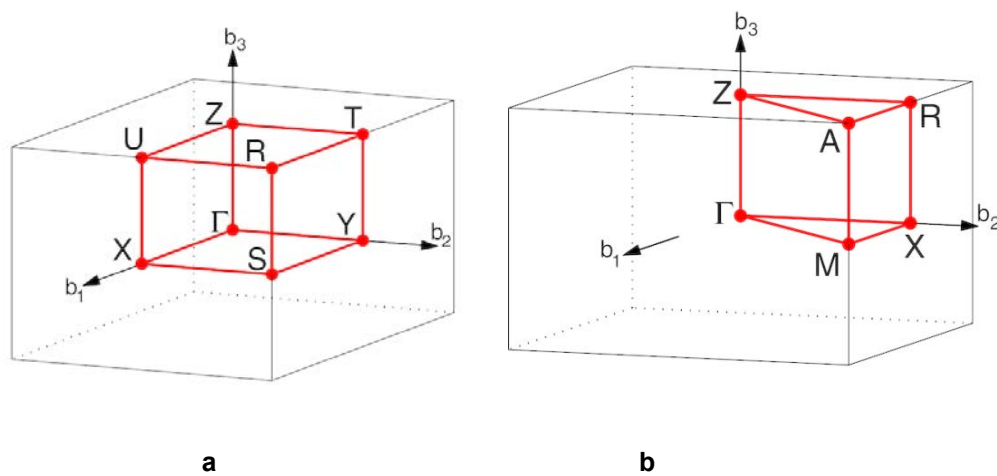


Figura 15. Representação da zona de Brillouin de a: $\alpha\text{-PbO}_2$ e $\beta\text{-PbO}$. b: $\alpha\text{-PbO}$ e $\beta\text{-PbO}_2$.³⁰

5.2. Estrutura de Bandas e Densidade de Estados

5.2.1. Monóxido de Chumbo (PbO)

São apresentados nas Figuras 16 e 17 as estruturas de bandas do $\alpha\text{-PbO}$ e do $\beta\text{-PbO}$, respectivamente.

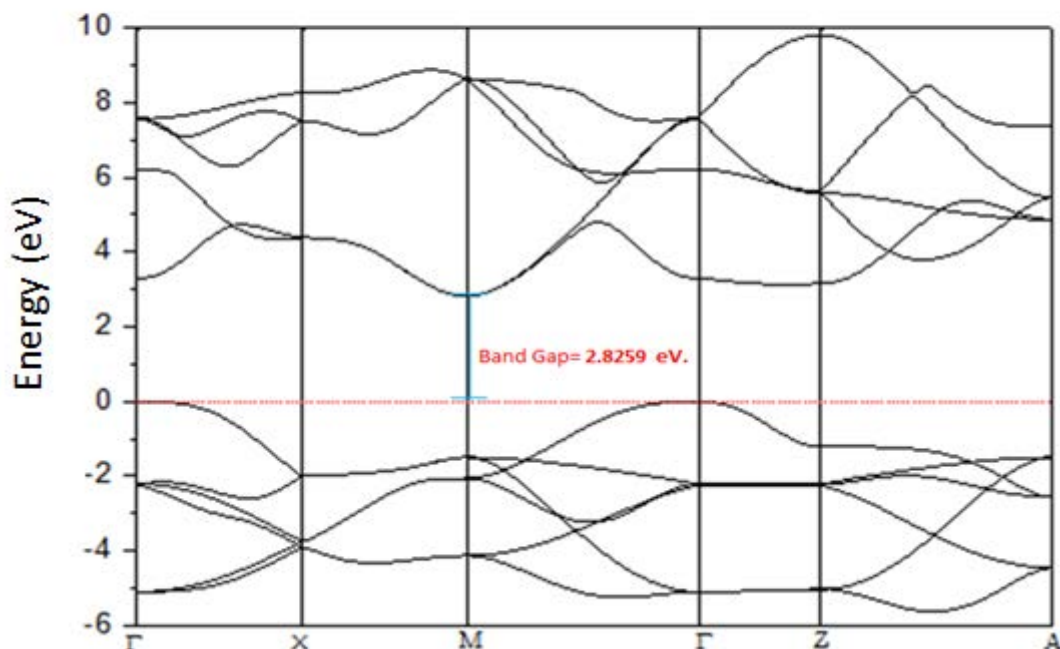


Figura 16. Estrutura de bandas do α -PbO (o nível de Fermi foi deslocado para zero)

Observa-se que os cálculos fornecem para α -PbO um band gap de aproximadamente 2,83 eV ($E_f = -3,467$ eV), valor maior que o experimental encontrado na literatura que é de cerca de 1,95 eV.²³ O mínimo de energia da banda de condução está no ponto M e como o ponto máximo de energia da banda de valência encontra-se no ponto Γ , neste caso o band gap é dito indireto. O gap indireto ocorre quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução encontram-se em pontos diferentes da zona de Brillouin e o gap direto, ao contrário, quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução coincidem no mesmo ponto da zona de Brillouin. Nos materiais com band-gap direto, um elétron transferido da banda de condução para a banda de valência apresenta emissão apenas de luz como forma de liberar a energia antes absorvida na passagem do elétron no sentido contrário. Já nos materiais de band-gap indireto a energia absorvida é liberada na forma não apenas de luz, mas também de calor, ou seja, são emitidos fônons.³⁸

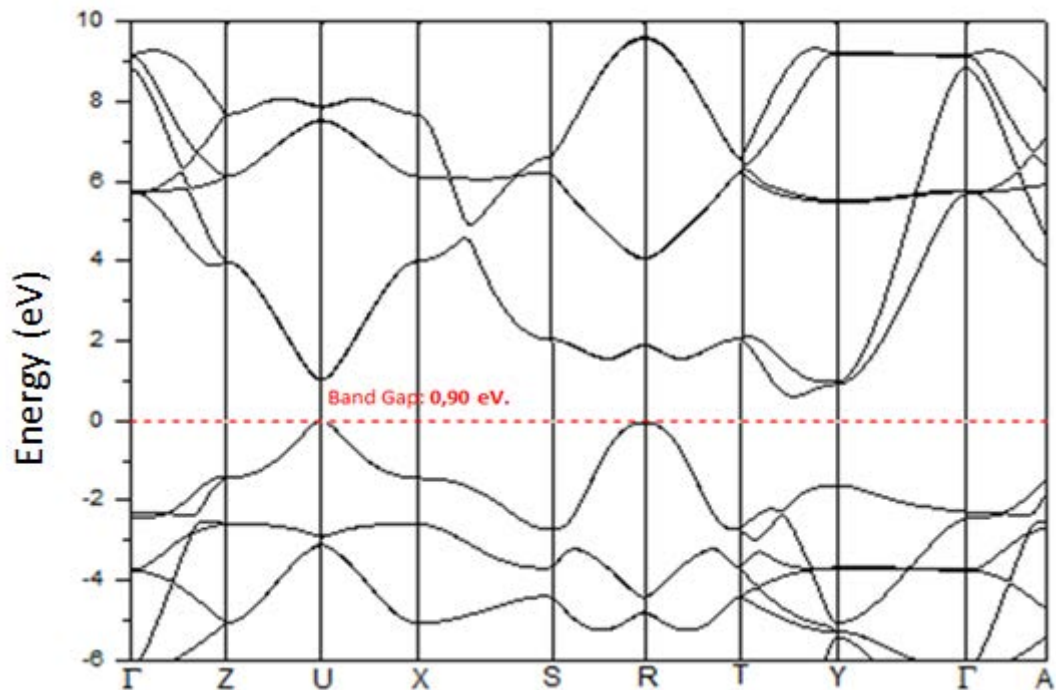


Figura 17: Estrutura de bandas do β -PbO

No caso do β -PbO, mínimo da banda de condução está situado no ponto U e o máximo da banda de valência está situado no mesmo ponto, resultando em um band gap direto de 0.90 eV ($E_f = -2,371$ eV).

A Tabela 8 apresenta o número de elétrons de cada átomo na célula unitária no início e após os cálculos.

Tabela 8: Número de elétrons de cada átomo no início e no final dos cálculos, para α - e β -PbO.

	α -PbO		β -PbO.	
	O	Pb	O	Pb
Início	8,0000000	4,0000000	8,0000000	4,0000000
Final	8,9255523	3,0744477	8,8752905	3,1247095

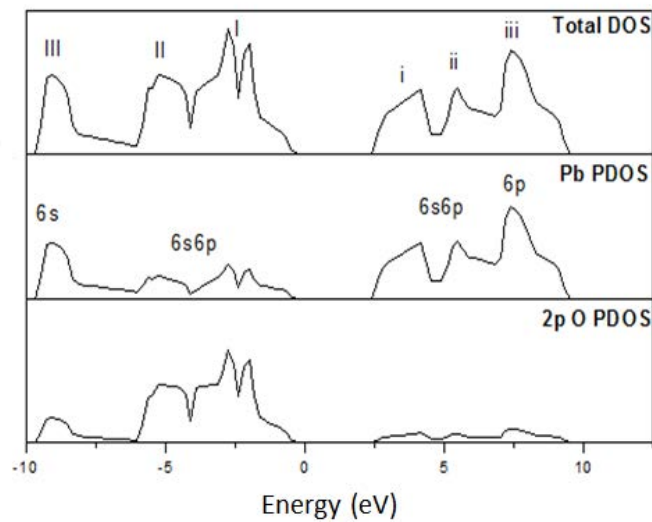
Conhecer essas cargas é importante, pois, dependendo das suas variações, é possível inferir se haverá maiores ou menores interações entre o Pb e O, e se essas interações terão um caráter covalente ou iônico, o que influencia muito nas propriedades do material.

Quando as eletrosferas de dois átomos se unem, há a interpenetração entre os orbitais e com isso a ligação entre eles. Como os núcleos são positivos e os elétrons negativos, os núcleos tendem a atrair os elétrons da ligação. Quanto maior a diferença de eletronegatividade, maior a tendência desses elétrons se aproximarem de um dos átomos e distanciar do outro. Logo, se não há diferença de eletronegatividade, não há polos positivos ou negativos, a ligação é dita ligação covalente total. Havendo certa diferença, os elétrons tendem a ir mais para um dos átomos do que para o outro, aumentando assim o caráter iônico e diminuindo o covalente. Agora, quando a diferença ultrapassa um determinado valor, um dos átomos perde o elétron e o outro ganha-o, formando um íon positivo e outro íon negativo. Pode-se concluir então que a medida que os elétrons se aproximam mais de um átomo do que de outro a caráter iônico aumenta e diminui o caráter covalente

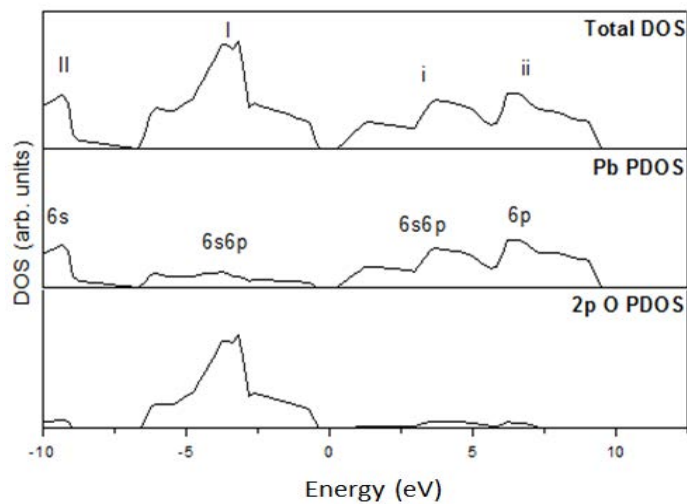
A célula unitária do α -PbO possui quatro átomos, sendo dois de Pb e dois de O. Segundo a estequiometria do material o Pb teria carga +2 e o oxigênio -2 mas, observando a Tabela 8, é possível notar que não é o que ocorre. O Pb transferiu apenas aproximadamente um elétron para o O, o que permite dizer que as interações entre Pb e O tem bastante caráter covalente e pouco caráter iônico, pois, baseado nas valências, os elétrons não estão tão separados pelos átomos quanto a estequiometria informa. O mesmo ocorre com β -PbO, só que neste caso o Pb transfere um pouco menos elétrons para o O, como pode ser visto na Tabela 8. Isso indica que o β -PbO tem um caráter covalente um pouco maior que o α -PbO. Conclui-se, portanto que, não só a transferência de carga entre as espécies que compõem o material vai depender da estrutura cristalina, mas também, que essa dependência é possível de ser analisada com a metodologia utilizada neste trabalho. Com a complementação dos dados para PbO₂, essa análise ficará mais evidente. Vale a pena aqui ressaltar que como essas cargas são cargas de Mulliken, seu valor em termos absolutos não tem muito significado e, portanto, não são exatas do ponto de

vista numérico. Sua utilidade cresce quando se comparam materiais, como é o caso neste trabalho.

A Figura 18 mostra as densidades de estados totais e parciais calculadas para α -PbO e β -PbO, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 18: Densidades de estado de α -PbO(a) e β -PbO (b).

No gráfico do α -PbO, na região de densidade de estados ocupados, é possível identificar três características principais marcados I-III. Como se observa, o estado energético III recebe contribuição, sobretudo de orbitais 6p do Pb (com leve contribuição de orbitais 2p de oxigênio), que concorda com a análise feita por Payne e outros, segundo a qual o estado ocupado III corresponde a dois elétrons por unidade de fórmula.²³ O mesmo trabalho conclui que os estados I e II correspondem a seis elétrons por unidade de fórmula. Concordante com isso, verifica-se que esses estados energéticos são preponderantemente formados por orbitais 2p do oxigênio, com contribuição secundária de orbitais 6s e 6p do Pb. A densidade de estados vazios possui três picos principais dentro de 10 eV da Energia de Fermi, indicado como i, ii e iii na Figura 18. Em primeiro lugar, calha destacar que, como seria de se esperar, os orbitais de condução, são basicamente orbitais metálicos. O oxigênio tem contribuição residual na condução. O dois picos menores i e ii, tem algumas contribuições Pb 6s e 6p. O maior pico, iii, é resultante, sobretudo, de orbitais Pb 6p, que, no caso de Pb^{2+} estão vazios.

Já para β -PbO é possível identificar duas características principais na região de densidade de estados ocupados, marcados I e II. O estado energético caracterizado pelo pico II é constituído, sobretudo por elétrons 6s do Pb, enquanto que o estado rotulado I é constituído predominantemente por elétrons pertencentes aos orbitais 2p do oxigênio. Os picos i e ii, representam a densidade de estados vazios numa faixa de 10 eV da energia de Fermi. Novamente, os orbitais na banda de condução são resultantes, sobretudo dos orbitais metálicos, sendo que neste caso, nota-se uma participação mais equitativa dos orbitais s e p do Pb para a formação dos orbitais de condução.

5.2.2. DIÓXIDO DE CHUMBO (PbO_2)

5.2.2.1. Célula Unitária

Nas Figuras 19 e 20 apresentam-se as estruturas de bandas do α -PbO₂ e do β -PbO₂, respectivamente.

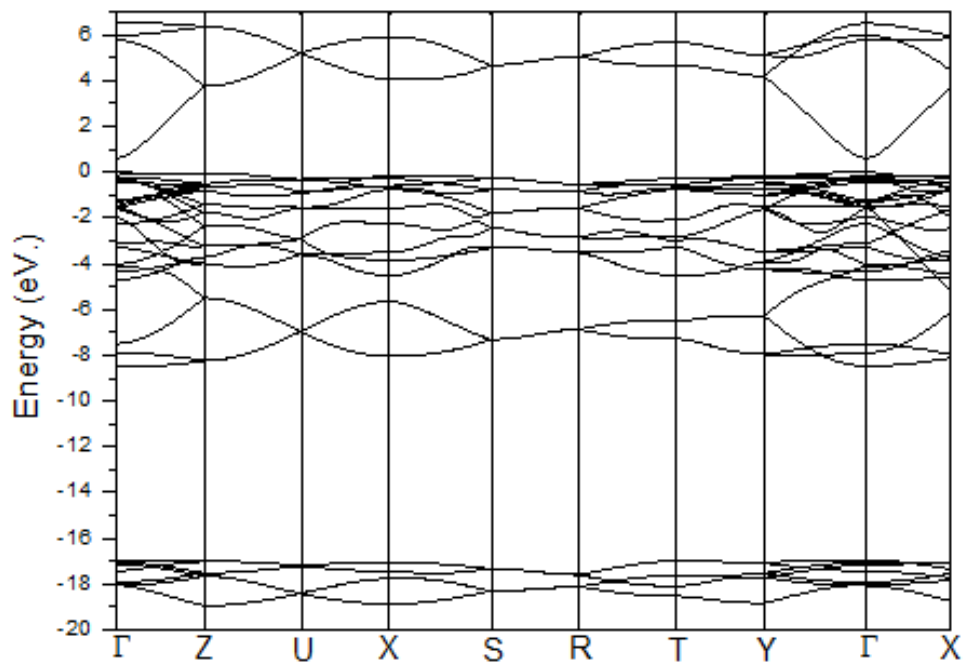


Figura 19: Estrutura de Bandas do α -PbO₂.

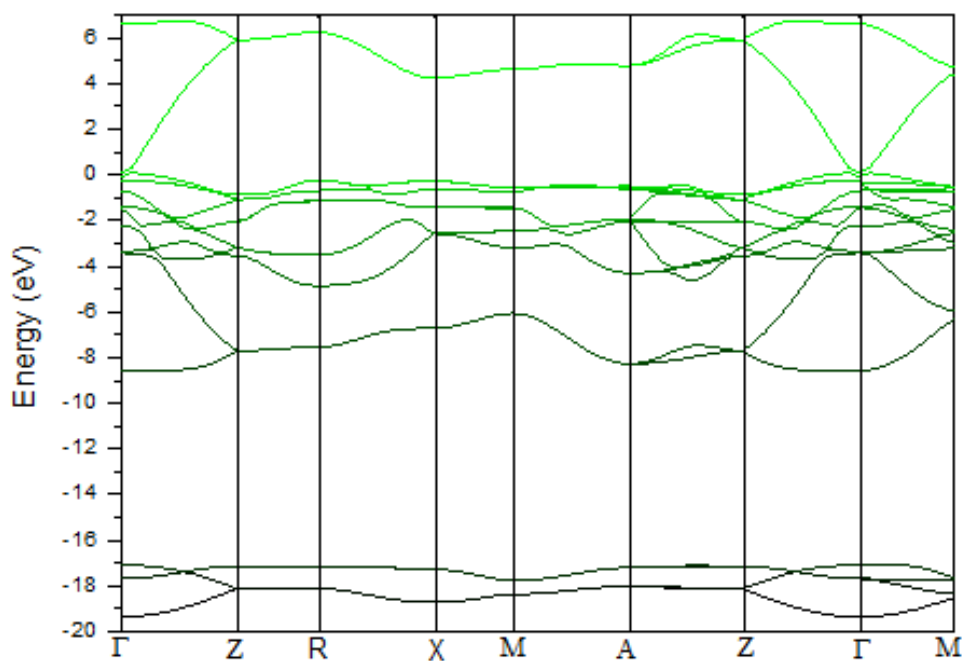


Figura 20: Estrutura de Bandas do β -PbO₂.

β -PbO₂ normalmente exibe condutividade do tipo n,²⁶ possui um gap pequeno, mas finito. O máximo de energia da banda de valência do β -PbO₂ está situado no ponto Γ , com o mínimo de banda de condução situado no mesmo ponto resultando em um band gap direto de 0.20 eV ($E_f = -5,423$ eV), gap muito próximo ao valor experimental, relatado por Payne e outros,²³ de 0,23 eV. O máximo de energia da banda de valência do α -PbO₂ também está situado no ponto Γ , com o mínimo de banda de condução situado no mesmo ponto, resultando em um gap direto de 0,63 eV ($E_f = -5,176$ eV). Logo, ambos os isomorfos apresentam alta condutividade, sendo que o β -PbO₂ é praticamente metálico.

Na estrutura de bandas do β -PbO₂, o nível de Fermi está muito próximo à banda de condução, logo, pode-se concluir que há uma grande concentração de elétrons e diminuição da concentração de buracos. Já na estrutura do α -PbO₂ o nível da energia de Fermi está mais distante da curva da banda de condução, donde se conclui que no α -PbO₂ há uma menor concentração de elétrons e um aumento da concentração de buracos, quando comparados ao β -PbO₂. A relação entre concentração de elétrons, concentração de buracos e posição do nível de Fermi, é discutida por Watson e Parker.²⁴ Daí se explica a utilização do β -PbO₂ como material do ânodo nas baterias de Pb/ácido, em função de sua baixa resistividade.

O topo da banda de valência e o fundo da banda de condução não se sobrepõem para β -PbO₂ e o band gap praticamente cai a zero ainda que as bandas cheias e vazias não cheguem a se tocar. Reconhecendo que métodos de funcionais de densidade inevitavelmente subestimam band gaps, podemos inferir que β -PbO₂ tem um band gap pequeno, mas diferente de zero.

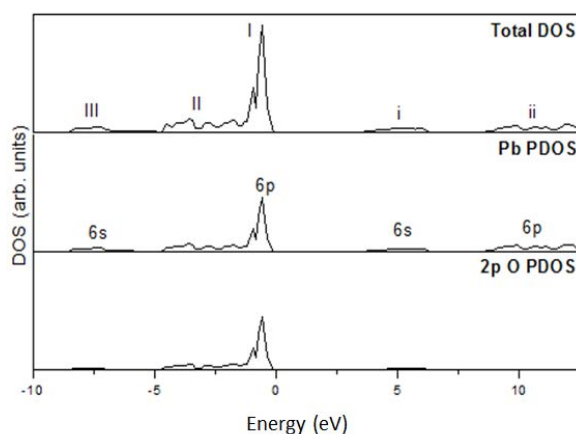
Tabela 9: Número de elétrons de cada átomo no início e no final dos cálculos, para α -PbO₂ e β -PbO₂

	α -PbO ₂		β -PbO ₂	
	O	Pb	O	Pb
Início	8*x8,0000000	4*x4,0000000	4*x8,0000000	2*x4,0000000
Final	8*x8,9497176	4*x2,1005647	4*x8,9659572	2*x2,0680856

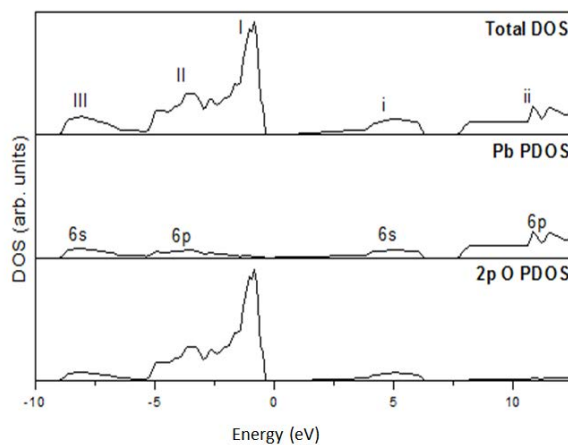
*número de átomos na célula unitária

A célula unitária do α -PbO₂ possui doze átomos, sendo quatro de Pb e oito de O. Observando-se os valores mostrados na Tabela 10, nota-se que o Pb perdeu quase dois elétrons para o O, o que permite dizer que as interações entre Pb e O tem bastante caráter covalente. A célula unitária de β -PbO₂ possui 6 átomos, sendo quatro de O e 2 de Pb. Neste caso, observa-se que o Pb transferiu mais carga para o O, como pode ser visto na Tabela 10. Portanto, β -PbO₂ tem um caráter covalente um pouco menor que o α -PbO₂.

A Figura 21 mostra os perfis da densidade de estados correspondente ao α -PbO₂ e β -PbO₂, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 21: Densidades de estado do α e β -PbO₂, respectivamente.

Na região de densidade de estados ocupados correspondentes a α -PbO₂, é possível identificar três distribuições principais marcadas I-III. Na região de energia entre 0 e -5 eV, preponderam estados ocupados constituídos sobretudo por orbitais 2p de oxigênio e 6p de chumbo. Na região de energia abaixo de -5 eV, observa-se uma pequena participação de orbitais 6s de Pb. Os picos i e ii, correspondem a densidade de estados vazios numa faixa de 10 eV da energia de Fermi. Neste caso a banda de condução é formada exclusivamente por orbitais metálicos, com participação tanto de orbitais 6s quanto 6p do Pb, ambos vazios no íon Pb⁺⁴.

É possível identificar três regiões principais na densidade de estados do β -PbO₂, identificadas por I, II e III, na densidade dos estados ocupados e duas regiões i e ii na densidade de estados vazios. Neste caso, I, II e III correspondem a doze elétrons por unidade de fórmula, mas com III contribuindo com dois elétrons.²³ Tal como acontece com α -PbO, os estados da banda III contém uma mistura do estado Pb 6s e O 2p. Há pouco caráter Pb 6s ou Pb 6p nos estados na banda I, na parte superior da banda de valência. Em vez disso, o caráter 6s é dividido entre os estados ocupados na banda III e os estados vazios na banda i. Da mesma forma o caráter Pb 6p é dividido entre os estados ocupados na banda II e os estados vazios em ii. Há, portanto, algo de hibridização direta entre estados Pb 6s e Pb 6p tanto nos estados ocupado quanto nos vazios. É possível observar que há uma separação clara entre os estados Pb6s e Pb 6p da banda de condução, onde a densidade de estados cai para zero. Em ambos os casos os perfis das densidades de estados refletem a condutividade do material.

5.2.2.2. Supercélula

O arranjo atômico em cristais perfeitos é descrito por uma unidade de célula repetida periodicamente. Para muitos sistemas físicos interessantes, no entanto, a periodicidade perfeita está ausente, mas o sistema é aproximadamente periódico ou periódico em um ou dois sentidos ou exceto em uma pequena parte. Em todos estes casos, é conveniente simular o sistema com uma super-célula fictícia repetida periodicamente. A forma e o tamanho da super-célula dependem do sistema físico a

ser estudado. O uso de supercélula para a simulação de sistemas moleculares ou completamente aperiódicos tornou-se bastante comum nos últimos anos, em conexão com simulações de primeiros princípios.

O tamanho da célula unitária, o número de átomos e o volume são fatores muito importantes, pois eles determinam a dificuldade do cálculo. Quanto maiores as células unitárias mais demorados serão os cálculos. No caso do α e β -PbO₂, a célula unitária do primeiro abriga 12 átomos, já o segundo abriga 6 átomos. O volume do β -PbO₂ é quase 50% do volume do α -PbO₂(Tabela 7).

No presente cálculo utilizou-se uma super-célula quadrada de (2x2x2) células unitárias. A supercélula do α -PbO₂ acondiciona um número muito maior de átomos que o β -PbO₂, além de ser a fase menos estável do dióxido de chumbo. Este fato influenciou muito no tempo de cálculo, para o β -PbO₂ foram necessárias algumas horas. Já para o α -PbO₂, utilizando-se os mesmo parâmetros, o cálculo demandou vários dias. Aqui, será discutido os resultados encontrados para a super-célula do β -PbO₂.

As figuras abaixo mostram as estruturas de bandas da super-célula de β -PbO₂.

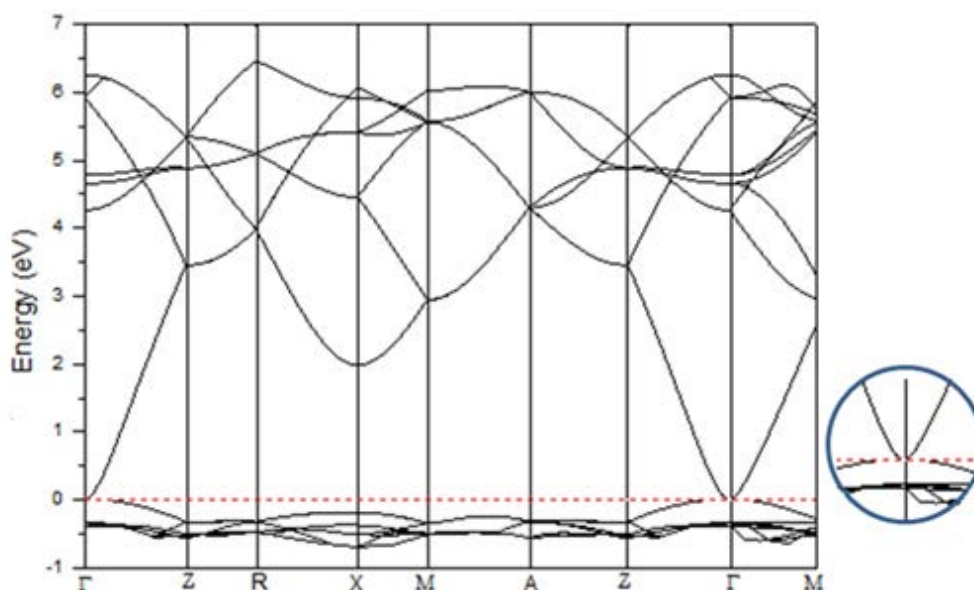


Figura 22: Estrutura de Bandas da supercélula de β -PbO₂.

Na estrutura de bandas do β - PbO_2 , há uma sobreposição de uma pequena região da banda de condução e da banda de valência. O máximo de energia da banda de valência do β - PbO_2 está situado no ponto Γ , com o mínimo de banda de condução situado no mesmo ponto.

As super-células são sistemas maiores que a células unitárias, envolvendo um maior número de átomos e de partículas subatômicas. Os elétrons de cada átomo em um sólido estão sujeitos à interação com os átomos vizinhos e em sistemas maiores, essas interações serão ainda mais intensas. Devido a maior interação entre essas partículas, diferentemente da célula unitária, na estrutura de bandas da super-célula do β - PbO_2 não existe um gap e sim uma superposição entre a banda de condução e a de valência. Em um sólido cujo nível de energia mais alto ocupado E_F , no zero absoluto, está localizado dentro da banda de condução, os elétrons podem então ser excitados livremente uma vez que os níveis de energia mais altos são acessíveis a esses. Neste caso o material é um condutor, em que os elétrons com mais altas energias se comportam aproximadamente como se fossem partículas livres. Com a superposição das bandas, o β - PbO_2 é considerado aqui um material condutor.

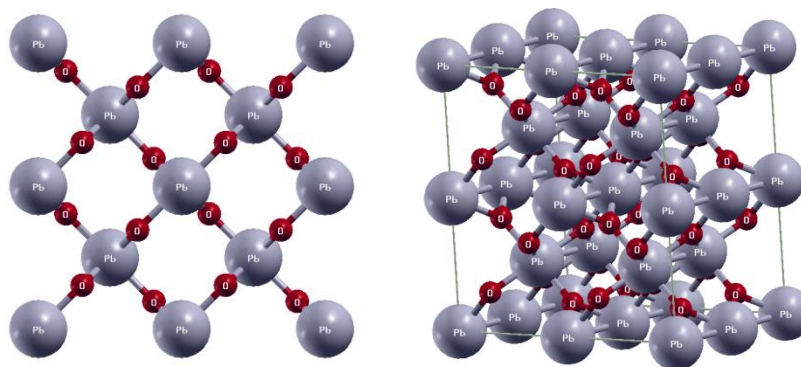


Figura 23: Supercélula de β - PbO_2

A supercélula do α - PbO_2 possui 172 átomos, sendo 44 de Pb e 128 de O. O Pb perde quase dois elétrons para o O, já que ele passa de 4 elétrons para 2,1; o que permite dizer que as interações entre Pb e O tem um certo caráter covalente.

Já a super-célula do β -PbO₂ possui 48 átomos, sendo trinta e dois de O e dezesseis de Pb. A variação de elétrons de todos os O foi de 8 elétrons no início para, aproximadamente, 8,9656. No caso do Pb, essa variação foi de 4 elétrons para, aproximadamente, 2,0687. O Pb perdeu um pouco mais elétrons para o O, quando comparado às super células de α -PbO₂, isso faz com que o β -PbO₂ tenha um caráter covalente um pouco menor que o α -PbO₂.

A Figura 24 mostra a densidade de perfis de estados correspondente a super-célula β -PbO₂.

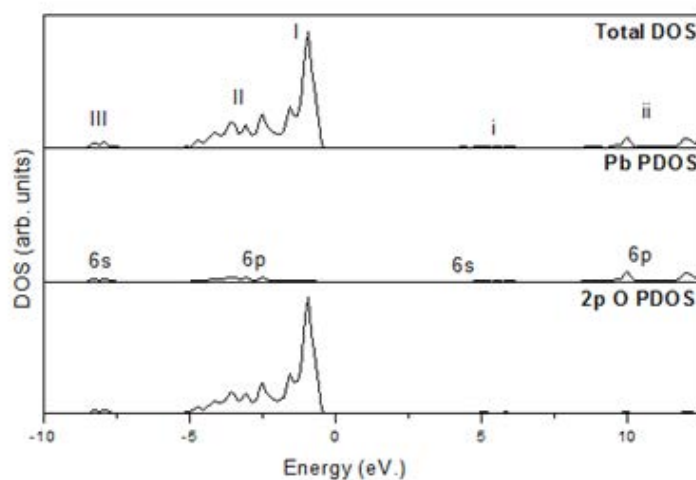


Figura 24: Densidades de Estado da supercélula de β -PbO₂

São identificadas três regiões principais na densidade de estados ocupados do β -PbO₂, identificadas por I, II e III, e duas regiões i, ii na densidade de estados vazios. Os estados da banda III contém uma mistura do estado Pb 6s e o caráter O 2p. Os estados na banda I são formados, basicamente, de caráter O 2p. Na banda II, há uma mistura de uma pequena quantidade de caráter Pb 6s e maior de O 2p. O caráter Pb 6s também é encontrado nos estados vazios na banda i. Já o caráter Pb 6p é encontrado no estado vazio em ii.

6. Conclusões

O método B3LYP fornece parâmetros de rede para α -PbO em boa concordância com os experimentais. No caso de β -PbO observa-se diferenças maiores entre os parâmetros de rede calculados e experimentais. Conseqüentemente, obtêm-se uma discrepância entre a densidade experimental e a calculada que varia de um material a outro. Por outro lado, o resultado também sugere que o polimorfo β estaria mais sujeito a defeitos estruturais do que o α , uma vez que o processo de otimização da estrutura gera uma estrutura cristalina ideal.

Já para α e β -PbO₂ o método B3LYP fornece parâmetros de rede em excelente concordância com os experimentais. A comparação dos resultados experimentais de PbO e PbO₂ concorda que fases menos estáveis (α -PbO₂ e β -PbO), possuem maior densidade que as mais estáveis, α -PbO e β -PbO₂.

Os dois óxidos de chumbo apresentam polimorfismo com estruturas semelhantes. α -PbO e β -PbO₂ apresentam estrutura cristalina tetragonal, enquanto que α -PbO₂ e β -PbO possuem estrutura ortorrômbica. Materiais com estruturas cristalinas iguais apresentaram comportamento semelhante.

Da comparação da energia de Fermi e band gap de α -PbO e β -PbO₂ (ambos com a mesma estrutura cristalina) nota-se que o band gap do α -PbO é cerca de 14 vezes maior do que o β -PbO₂ mostrando que o segundo é um material muito mais condutor que o primeiro. Em função disto, por exemplo, nas baterias Pb/ácido, em que a placa positiva é constituída por uma mistura de PbO e PbO₂, procura-se que a percentagem de β -PbO₂ seja a maior possível, a fim de que seja maior a condutividade elétrica da placa.

Além da grande diferença entre os gaps dos dois materiais, outro ponto que chama a atenção é o fato de o band gap do β -PbO₂ ser direto enquanto que o de α -PbO é indireto. Conclui-se que os tipos de band gap dos materiais estão relacionados com aspectos outros, como por exemplo, grau de covalência do material e contribuição dos orbitais para a energia das bandas de valência e de

condução, e não com sua estrutura. Enquanto que no caso do α -PbO um decaimento eletrônico da banda de condução para a de valência envolve a emissão de fônons, isso não acontece no caso de β -PbO₂.

O band gap do β -PbO é apenas 50% maior do que o de α -PbO₂. Ambos os materiais apresentam band gap direto, mas em pontos diferentes da zona de Brillouin. A principal diferença é a energia de Fermi do α -PbO₂ que é praticamente o dobro do β -PbO .

Segundo Scanlon e outros,²⁶ a condutividade do β -PbO₂ é atribuída às vacâncias de oxigênio, interstícios de chumbo, e incorporações acidentais de hidrogênio no sistema. O material é altamente deficiente de oxigênio, resultando em uma alta concentração de portadores, por vacâncias. Este aspecto é possível de ser investigado com a metodologia utilizada neste trabalho, o que virá a ser feito futuramente.

Analisando-se a densidade de estados da célula unitária do β -PbO₂, nota-se que a maior contribuição para a banda de valência deve-se aos átomos de O, sendo que apenas na região de -8 eV, na banda de valência, há contribuição mais significativa dos átomos de Pb. Para a banda de condução, a maior contribuição deve-se aos átomos Pb, o que é o esperado. Em resumo α -PbO e β -PbO₂ são ambos considerados materiais altamente covalentes com forte hibridização entre os estados O 2p e Pb 6s e 6p .

No caso de α -PbO₂ há uma contribuição tanto de orbitais 6p de Pb, quanto de O para a banda de valência, enquanto que no β -PbO₂, a contribuição do Pb para a banda de valência é muito menor. Na banda de condução, em ambos os casos são os orbitais de Pb que formam a banda de condução.

7. Referências

1. Smith, W. F.: Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais. 3 ed. Lisboa: McGraw-Hill, 1998.
2. Dantas, N. S.: Simulação computacional de novos materiais através da teoria do funcional da densidade. – São José dos Campos: INPE, tese, 2009. 144 p. ; (INPE-16584-TDI/1573)
3. van Vlack, L. H.: Princípio de ciências e tecnologia dos materiais. 4º ed., Rio de Janeiro, Campus, 1984..
4. Padilha, A. F.: Materiais de Engenharia. São Paulo: Hemus, 1997.
5. Nascimento, A.B.; Brito, W.N.: Elementos da Teoria de Grupos. João Pessoa, Pb, 1981.
6. De Oliveira, G. M. Simetria de Moléculas e Cristais: Fundamentos da espectroscopia vibracional. Bookman.
7. Kohn, W. *Rev. Mod. Phys.* 1999, 71, 1253.
8. Pople, J.A. *Rev. Mod. Phys.* 1999, 71, 1267.
9. Johannesson, G.W.; Bligaard, T.; Ruban, A.V.; Skriver, H.L.; Jacobsen, K.W.; Norskov, J.K. *Phys. Rev. Lett.* 2002, 88, 255506.
10. Cordeiro, J.M.M. *Int. J. Quant. Chem.* 2006 106 652.
11. Corchado, J.C.; Sanches, M.L.; Galvan, I.F.; Martin, M.E.; Munoz-Losa, A.; Barata-Morgado, R.; Aguilar, M.A. *J. Phys. Chem. B* 2014 118 12518.
12. PUC RIO. (Org.). Fundamentos da Mecânica Quântica. Disponível em: <www.maxwell.vrac.puc-rio.br/14988/14988_3.PDF>. Acesso em: 26 mar. 2015.
13. Levine, I. N.: Quantum Chemistry. 5. ed. New York: Prentice-hall, 2000. 739 p.
14. Griffiths, D. J.: Introduction to Quantum Mechanics. Upper Saddle River, Nova Jérsei: Prentice Hall, 1994. ISBN 0-13-124405.
15. Sakurai, J. J.: Modern Quantum Mechanics. 2. ed. Los Angeles: Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
16. Morgon, N. H.; Coutinho, K.: Métodos de Química Teórica E Modelagem Molecular. Editora. Editora Livraria da Física, 2007.

17. Trzesniak, D.: Métodos Teóricos em Química Molecular. 2012. Disponível em: <www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/tde.../TESE_A4_3.pdf>. Acesso em: 06 ago. 2014.
18. Andrés, J.; Beltran, J.: Química Teórica y Computacional, Castellón de la Plana, Universidade Jaime I, 2000.
19. Santos, M. A.: Estudo mecânico-quântico ab initio da propriedade fotoluminescente em compostos PbWO₄, BaWO₄, SrWO₄ e dos processos de intercalação e difusão de Li no composto Li_{1+x}Ti₂O₄, tese. São Carlos: UFSCar, 2008. 104 f.
20. Antunes, A.; Santos, A. S.; Silva, M. F.; Rev. Bras. de Ens. de Física, 1998, 2, 221- 232.
21. Hohenberg, P.; Kohn, W. ; Phys. Rev. 1964, 136, B864.
22. Kohn, W.; Sham, L. J., Phys. Rev. 1965,140, A1133.
23. Payne, D.J.; Egdell, R.G.; Walsh, A.; Watson, G.W.; Guo, J.; Glans, P.-A.; Learmonth, T.; Smith, K.E. Physical Review Letters, 2006, 96, 157403-1:4.
24. Watson, G.W.; Parker, S. C. J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 1258-1262.
25. Costa, F. R. ; Silva, L. M. , Química Nova, 2012, 5, 962-967.
26. Scanlon, D. O.; Kehoe, A. B.; Watson, G. W.; Jones, M. O.; David, W. I. F.; Payne, D. J.; Egdell, R. G.; Edwards, P. P.; Walsh, A., Phys. Rev. Lett., 2011, 107, 246402.[
27. Taggard, J. E.; Foord Jr., E. E.; Rosenzweig, A.; Hanson, T.; *Canadian Mineralogist*, 1988 , 26, 905-910.
28. Harada, H.; Sasa, Y.; Uda, M; *Journal of Applied Crystallography* , 1981, 14 (2), 141.
29. Payne, D.J.; Egdell, R.G.; Law, D. S. L.; Glans, P.-A.; Learmonth, T.; Smith, K.E.; Guo, J.; Watson, G.W.; Walsh, A. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17, 267-277.
30. Wikipédia. Brillouin zone. 2015. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Brillouin_zone>. Acesso em: 10 fev. 2015.
31. Shmychkova, O; Luk'yanenko, T.; Velichenko, A. Universal Journal of Chemistry 1(2): 30-37, 2013.
32. Pontes, R. S.; Baterias de Chumbo. João Pessoa, 2009. Disponível em: <<http://www.quimica.ufpb.br/monitoria/Disciplinas/termodinamica2/material/M1>>

_Baterias_de_chumbo-_RONALDO_DA_SILVA_PONTES.pdf > Acesso em:
03 mar 2014.

33. Walsh, A.; Kehoe, A. B.; Temple, D.J.; Watson, G. W.; Scanlon, D. O. Chem. Commun, 2013, 49, 448-450.
34. Gomes, M. C.: Estudo Teórico das Propriedades Estruturais e Eletrônicas do GaN e do Semicondutor Magnético Ga_{1-x} Mn_x N no Bulk e na Superfície, tese, 2011, 164 f.
35. Callister Jr., W.D.: Ciência e Engenharia dos Materiais, uma Introdução, 7ª Edição, Ed. Guanabara, 2008.
36. Askeland, D. R., Phulé, P.P.: Ciência e Engenharia dos Materiais, 1ª Edição, Ed. Cengage Learning, 2008.
37. Micha, D.: Sólidos Inorgânicos Simples. 2013. Disponível em: <http://www.if.ufrj.br/~micha/ensino/Disciplinas/QG/Textos/solidos_UFPA.pdf> . Acesso em: 01 mar. 2015.
38. Lázaro, S. R.; Leite, E. R.; Longo, E.; Beltrán, A. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, ISSN 0366-3175, Vol. 43, Nº. 3, 2004 (Ejemplar dedicado a: Electrocerámica, VI Reunión Nacional (Castellón, 19-21 junio 2003)), págs. 644-648.