

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Melissa Cristina Tonelli

**MÉTODOS PERIÓDICOS APLICADOS À DETERMINAÇÃO E ANÁLISE DE  
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ELÁSTICAS EM PEROVISKITAS DO TIPO  
 $\text{BaZrO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$**

**BAURU  
2006**

**Melissa Cristina Tonelli**

**MÉTODOS PERIÓDICOS APLICADOS À DETERMINAÇÃO E ANÁLISE DE  
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ELÁSTICAS EM PEROVISKITAS DO TIPO  
 $\text{BaZrO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Modelagem e Simulação em Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza e co-orientação do Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano.

**BAURU**

**2006**

**DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO  
UNESP – BAURU**

Tonelli, Melissa Cristina.

Métodos periódicos aplicados à determinação e análise de propriedades eletrônicas e elásticas em peroviskitas do tipo BaZrO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub> / Melissa Cristina Tonelli, 2006.

81 f.

Orientador: Aguinaldo Robinson de Souza.

Co-Orientador: Julio Ricardo Sambrano.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2006.

Dedico este trabalho aos meus dois grandes  
tesouros: meu querido filho Ítalo e ao meu sobrinho Igor.

**AGRADECIMENTOS**

Ao Professor e Orientador, prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza, pela orientação, pela oportunidade e pelas valiosas discussões científicas durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor e Co-Orientador, prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano, pelo apoio e pela paciência e também pelo decisivo estímulo, sem os quais a realização deste trabalho jamais se realizaria.

Aos meus pais, Antonio Carlos e Sueli, pelos ensinamentos de vida, dedicação e exemplo de perseverança e otimismo.

Aos meus irmãos Junior e Pop, pelo carinho, pelo valioso apoio e pelo incentivo nas horas mais difíceis.

Aos meus queridos avôs José (*in memórian*) e Ercília (*in memórian*) por todo carinho e exemplo de vida.

Ao Fabrício, pelo apoio, amor e compreensão.

Ao pessoal do Grupo de Simulação Molecular: Prescilla, Naiara e Prof. Dr. Luis Antonio Vasconcellos pela valiosa ajuda.

**TONELLI, M.C. Métodos Periódicos Aplicados à Determinação e Análise de Propriedades Eletrônicas e Elásticas em Peroviskitas do tipo BaZrO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub>.**

2006. 81f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2006.

## RESUMO

Neste trabalho foram realizados cálculos mecânico-quânticos periódicos, efetuados em nível *ab initio* e utilizando-se a teoria do funcional da densidade, combinada com dois diferentes funcionais híbridos: B3LYP e B3PW para dois tipos de peroviskitas de grande interesse tecnológico: BaZrO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub>. A simulação de modelos periódicos foi empregada para fazer um estudo sistemático das propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas com a finalidade de validar a metodologia aplicada, assim como o modelo proposto que inclui o nível de teoria aplicado e o conjunto de funções de base que descrevem matematicamente através de funções os orbitais atômicos. Com o objetivo de confrontar os resultados obtidos a partir da implementação do modelo com outros estudos teóricos e experimentais, foram analisadas as densidades de estados, estrutura de bandas e diagrama de energia. Esse estudo teórico possibilitou a identificação dos átomos que mais contribuem para as bandas de energia e também as energias na região entre os limites superiores da banda de valência e inferiores da banda de condução.

**Palavras-chave:** DFT; Peroviskitas; BaTiO<sub>3</sub>; BaZrO<sub>3</sub>; Funcional da Densidade; Propriedades Eletrônicas; Propriedades Elásticas.

TONELLI, M.C. **Periodic Methods Applied to the Determination and Analysis of Electronic and Elastic Properties of BaZrO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> Perovskites.** 2006. 81f.

Master Dissertation (M.Sc. Science and Materials Technology). UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru.

## **ABSTRACT**

We used quantum-mechanical calculations at the Density Functional Theory level, applying periodical models with the B3LYP and B3PW methods to study two systems of technological interest: BaZrO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>. The simulation of periodical models was used to perform a systematical study of the structural, electronic and mechanical properties of those materials with the aim to validate the applied methodology, the proposed model, the level of theory and the base functions that described the atomic orbital mathematically. The objective was to compare the results obtained using the methodology of the present work with the others methodologies utilized in another experimental as theoretical studies. We analyzed the density of states and the band structures and compared with results of others methodologies of study. From the results obtained in the present work we could identify whose atoms can make the major contribution to the energy bands near the Fermi level and close to conduction band.

**Keywords:** DFT, Perovskites, BaTiO<sub>3</sub>; BaZrO<sub>3</sub>, Density Functional, Electronic Properties, Elastic Properties.

## **LISTA DE FIGURAS**

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Sistema Cúbico de Corpo Centrado (esquerda), Sistema Cúbico de Face Centrada (direita).....            | 30 |
| Figura 2: Cella unitária para a perovskita $ABO_3$ .....                                                         | 33 |
| Figura 3: Estrutura Cristalina (esquerda) e Estrutura Amorfa (direita).....                                      | 37 |
| Figura 4: Estrutura cúbica do $BaZrO_3$ .....                                                                    | 39 |
| Figura 5: Estrutura cúbica do $BaTiO_3$ .....                                                                    | 39 |
| Figura 6: Pontos Simétricos da Zona de Brillouin.....                                                            | 40 |
| Figura 7: Estrutura de Bandas.....                                                                               | 41 |
| Figura 8: Bandas de Energia Permitidas e Proibida.....                                                           | 43 |
| Figura 9: Estrutura de Bandas $BaZrO_3$ (B3LYP).....                                                             | 52 |
| Figura 10: Estrutura de Bandas $BaZrO_3$ (B3PW).....                                                             | 53 |
| Figura 11: Estrutura de Bandas $BaTiO_3$ (B3LYP).....                                                            | 55 |
| Figura 12: Estrutura de Bandas $BaTiO_3$ (B3PW).....                                                             | 55 |
| Figura 13: $BaZrO_3$ Projeção da densidade de estados (unid. arb.) com o funcional B3LYP.....                    | 59 |
| Figura 14: $BaZrO_3$ Projeção da densidade de estados (unid. arb.) com o funcional B3PW.....                     | 60 |
| Figura 15: $BaTiO_3$ Projeção da densidade de estados (unid. arb.) com o funcional B3LYP.....                    | 62 |
| Figura 16: $BaTiO_3$ Projeção da densidade de estados (unid. arb.) com o funcional B3PW.....                     | 63 |
| Figura 17: Gráfico da Energia em função de $\delta$ plotado a partir dos dados da Tabela 8 .....                 | 75 |
| Figura 18: $BaZrO_3$ (B3LYP): Gráfico da Energia em função de $\delta$ ajustada para um polinômio de grau 3..... | 76 |
| Figura 19: Gráfico da Energia em função de $\delta$ plotado a partir dos dados da Tabela 10.....                 | 77 |
| Figura 20: $BaZrO_3$ (B3PW): Gráfico da Energia em função de $\delta$ ajustada para um polinômio de grau 3.....  | 78 |
| Figura 21: $C_{11}$ Gráfico da Energia em função de $\delta$ ajustada por um polinômio de grau 3.....            | 79 |
| Figura 22: $C_{11}$ - $C_{12}$ Gráfico da Energia em função de $\delta$ ajustada por um polinômio de grau 2..... | 80 |
| Figura 23: $C_{44}$ Gráfico da Energia em função de $\delta$ ajustada por um polinômio de grau 2.....            | 81 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Valores dos parâmetros de rede (em Å) experimentais e teóricos.....                                                                                                                                                                    | 51 |
| Tabela 2: BaZrO <sub>3</sub> : Energia (eV) associada aos pontos simétricos da zona de Brillouin representadas nas Figuras 9 e 10.....                                                                                                           | 54 |
| Tabela 3: BaTiO <sub>3</sub> : Energia (eV) associada aos pontos simétricos da zona de Brillouin representadas nas Figuras 11 e 12.....                                                                                                          | 56 |
| Tabela 4: Energia do Gap calculada com os funcionais B3LYP e B3PW para os sistemas BaZrO <sub>3</sub> e BaTiO <sub>3</sub> e comparada com outros resultados teóricos e experimentais.....                                                       | 57 |
| Tabela 5 BaZrO <sub>3</sub> : Parâmetro de rede $a$ ( em Å) e os coeficientes elásticos $C_{11}$ , $C_{12}$ e $C_{44}$ ( em GPa).....                                                                                                            | 64 |
| Tabela 6 BaZrO <sub>3</sub> : Volume da cela unitária $V$ (em Å <sup>3</sup> ), Bulk Modulus $B$ (em GPa), Módulo de Cisalhamento $G$ (em GPa), Módulo de Young $E$ (em GPa).....                                                                | 64 |
| Tabela 7: BaTiO <sub>3</sub> Volume da cela unitária $V$ (em Å <sup>3</sup> ), Bulk Modulus $B$ (em GPa), Coeficientes elásticos $C_{11}$ , $C_{12}$ e $C_{44}$ (em GPa), Módulo de Cisalhamento $G$ (em GPa), Módulo de Young $E$ (em GPa)..... | 65 |
| Tabela 8: BaZrO <sub>3</sub> : Energia (em hartree) para para diferentes valores de $\delta$ , calculadas com o funcional B3LYP.....                                                                                                             | 75 |
| Tabela 9: BaZrO <sub>3</sub> (B3LYP): Valores do coeficiente de segundo grau (b) para diferentes graus de aproximações polinomiais (P).....                                                                                                      | 76 |
| Tabela 10: BaZrO <sub>3</sub> : Energia (em hartree) para para diferentes valores de $\delta$ , calculadas com o funcional B3PW.....                                                                                                             | 77 |
| Tabela 11: BaZrO <sub>3</sub> (B3PW): Valores do coeficiente de segundo grau (b) para diferentes graus de aproximações polinomiais (P).....                                                                                                      | 78 |
| Tabela 12: BaZrO <sub>3</sub> Valores do coeficiente de segundo grau (b) para diferentes aproximações polinomiais (P) na determinação do coeficiente microscópico $C_{11}$ .....                                                                 | 79 |
| Tabela 13: BaZrO <sub>3</sub> Valores do coeficiente de segundo grau (b) para diferentes aproximações polinomiais (P) na determinação da diferença dos coeficientes microscópicos $C_{11}$ - $C_{12}$ .....                                      | 80 |
| Tabela 14: BaZrO <sub>3</sub> Valores do coeficiente de segundo grau (b) para diferentes aproximações polinomiais (P) na determinação do coeficiente microscópico $C_{44}$ .....                                                                 | 81 |

|                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 INTRODUÇÃO.....                                                                                                                      | 11 |
| 2 O MODELO QUÂNTICO: ASPECTOS TEÓRICOS.....                                                                                            | 14 |
| 2.1 Introdução.....                                                                                                                    | 14 |
| 2.2 Contrastes entre a Mecânica Quântica e a Mecânica Clássica.....                                                                    | 15 |
| 2.3 Postulados da Mecânica Quântica.....                                                                                               | 17 |
| 2.4 A Equação de Schrödinger independente do tempo.....                                                                                | 19 |
| 2.5 Restrições sobre a Função de Onda.....                                                                                             | 20 |
| 2.6 Teoria do Funcional da Densidade.....                                                                                              | 21 |
| 2.7 Funcionais da Densidade.....                                                                                                       | 23 |
| 3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE MÉTODOS PERIÓDICOS APLICADOS A DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS EM PEROVSKITAS..... | 27 |
| 3.1 Introdução.....                                                                                                                    | 27 |
| 3.2 Teorema de Bloch.....                                                                                                              | 29 |
| 3.3 Método Periódico.....                                                                                                              | 30 |
| 3.4 O Programa <i>CRYSTAL</i> .....                                                                                                    | 31 |
| 3.5 A Estrutura Perovskita.....                                                                                                        | 32 |
| 4 MODELO E MÉTODO.....                                                                                                                 | 35 |
| 4.1 Introdução.....                                                                                                                    | 35 |
| 4.2 Otimização do Parâmetro de Rede.....                                                                                               | 38 |
| 4.2.1 Zirconato de Bário.....                                                                                                          | 38 |
| 4.2.2 Titanato de Bário.....                                                                                                           | 39 |
| 4.3 Estrutura de Bandas.....                                                                                                           | 40 |
| 4.4 Densidade de estados.....                                                                                                          | 44 |
| 4.5 Coeficientes elásticos.....                                                                                                        | 45 |
| 4.5.1 Cálculo do $C_{11}$ .....                                                                                                        | 46 |
| 4.5.2 Cálculo do $C_{11}-C_{12}$ .....                                                                                                 | 47 |
| 4.5.3 Cálculo do $C_{44}$ .....                                                                                                        | 48 |
| 4.5.4 <i>Bulk Modulus</i> .....                                                                                                        | 48 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                                                                          | 50 |
| 5.1 Otimização do parâmetro de rede.....                                                                                               | 50 |
| 5.2 Estrutura de Bandas do $BaZrO_3$ .....                                                                                             | 52 |
| 5.3 Estrutura de Bandas do $BaTiO_3$ .....                                                                                             | 54 |
| 5.4 Densidade de Estados do $BaZrO_3$ .....                                                                                            | 58 |
| 5.5 Densidade de Estados do $BaTiO_3$ .....                                                                                            | 61 |
| 5.6 Propriedades Elásticas.....                                                                                                        | 64 |
| 6 CONCLUSÕES.....                                                                                                                      | 67 |
| REFERÊNCIAS.....                                                                                                                       | 69 |

|                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| APÊNDICE A – Aproximações polinomiais da curva de energia em função de $\delta$ para o cálculo do <i>bulk modulus</i> com o funcional B3LYP.....                                                              | 75 |
| APÊNDICE B – Aproximações polinomiais da curva de energia em função de $\delta$ para o cálculo do <i>bulk modulus</i> com o funcional B3PW.....                                                               | 77 |
| APÊNDICE C – Aproximações polinomiais da curva de energia em função de $\delta$ para o cálculo do coeficientes microscópico $C_{11}$ do $\text{BaZrO}_3$ com o funcional B3LYP.....                           | 79 |
| APÊNDICE D – Aproximações polinomiais da curva de energia em função de $\delta$ para o cálculo da diferença dos coeficientes microscópicos $C_{11}$ – $C_{12}$ do $\text{BaZrO}_3$ com o funcional B3LYP..... | 80 |
| APÊNDICE E – Aproximações polinomiais da curva de energia em função de $\delta$ para o cálculo do coeficiente microscópico $C_{44}$ do $\text{BaZrO}_3$ com o funcional B3LYP.....                            | 81 |

## 1 INTRODUÇÃO

Prever propriedades moleculares quantitativamente ou tendências qualitativas dessas propriedades e explicar a natureza da ligação química estão entre os principais objetivos da Química Quântica. Considerando-se estes interesses, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) emergiu como uma alternativa aos tradicionais métodos semi-empíricos no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares.

A necessidade de incluir a correlação eletrônica em cálculos de sistemas de grande porte e a descoberta de novas aproximações para a energia de correlação têm contribuído para um aumento na popularidade da teoria DFT. Esta teoria apresenta vantagens computacionais em relação à teoria Hartree Fock (HF) como ganho em velocidade computacional e espaço em memória, como também a previsão de propriedades de interesse tecnológico.

A Teoria do Funcional da Densidade é equivalente à solução da equação de Schrödinger, e por isso é uma teoria para a descrição da estrutura eletrônica e de propriedades dos materiais. Uma importante diferença entre as metodologias são as quantidades de interesse, que na DFT a densidade eletrônica é observada, diferentemente da HF. A vantagem computacional da Teoria do Funcional da Densidade origina-se no fato que a densidade eletrônica possui três coordenadas espaciais, independente do número de elétrons do sistema químico. Assim, a DFT permite o cálculo de estruturas e propriedades moleculares com uma grande quantidade de átomos, o que não é possível para métodos que incluam a HF (BARTOLOTTI e FLURCHICK, 1996).

Um dos materiais que têm chamado a atenção da comunidade científica são as peroviskitas (GALASSO, 1990). As peroviskitas apresentam importantes aplicações tecnológicas como no desenvolvimento de capacitores, células solares, sensores de gases, memórias de computadores entre outras. Recentemente estes materiais têm sido utilizados como barreiras térmicas (*TBC – thermal barrier coatings*) em aviões supersônicos e também no estudo de materiais fissionáveis (TERKI et al., 2005). Nos materiais nucleares irradiados, vários elementos podem ser produzidos na fissão afetando o desempenho do combustível. Alguns dos precipitados metálicos são compostos de ligas de Mo-Tc-Ru-Rh-Pd e os óxidos precipitam com uma estrutura do tipo peroviskitas (YAMANAKA et al., 2005).

Cálculos detalhados das propriedades do *bulk* (interior) e da estrutura eletrônica da fase cúbica do  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{PbTiO}_3$  com conjuntos de funções de base otimizados, bem como os expoentes gaussianos e o coeficiente de contração para os íons dos metais: titânio, estrôncio, bário e chumbo foram discutidos por Piskunov e colaboradores (PISKUNOV et al., 2004), os quais compararam resultados experimentais aos teóricos obtidos utilizando os métodos HF e DFT combinados com seis diferentes funcionais de correlação eletrônica.

Segundo Piskunov e colaboradores (PISKUNOV et al., 2004), que fizeram uma comparação detalhada para o cálculo das constantes elásticas utilizando diferentes aproximações, as constantes elásticas  $C_{ij}$  têm um importante papel na área de materiais, e são caracterizadas pelo comportamento do cristal frente um campo de força; e embora a sua determinação não seja de tanto complexa via Primeiros Princípios (FP), poucos são os estudos *ab initio* que mencionam uma discussão para os cálculos das constantes elásticas.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar se a metodologia aplicada na descrição do modelo é válida e serve para confrontar outros trabalhos teóricos e experimentais.

Para tal estudo, foi utilizado o programa de simulação computacional CRYSTAL (DOVESI et al., 2003). Programa que permite calcular as propriedades de interesse para sistemas cristalinos baseados na aproximação LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbital*), onde cada orbital se expressa como uma combinação linear de funções de base. Permite também calcular as energias do interior do sólido (*Bulk*) e de camadas (*slab*), estrutura de bandas, densidade de estados eletrônicos, utilizando as metodologias HF, DFT.

## 2 O MODELO QUÂNTICO: ASPECTOS TEÓRICOS

### 2.1 Introdução

A Mecânica Clássica só é aplicada a partículas macroscópicas. Quando estudamos átomos ou moléculas se faz necessária a aplicação de um outro tipo de mecânica, que recebe o nome de Mecânica Quântica.

A Mecânica Quântica estuda e tenta compreender o comportamento da natureza no seu nível mais fundamental – o nível atômico.

A compreensão da natureza das propriedades de átomos, moléculas e sistemas mais complexos estão diretamente relacionados com a distribuição e o comportamento das partículas microscópicas que os constitui. Diversas evidências experimentais sugeriram que a estrutura de átomos e moléculas não poderia ser explicada por princípios baseados na mecânica clássica. Experimentos, tais como: a radiação do corpo negro, capacidade calorífica e espectros atômicos e moleculares, sugeriam que os processos de absorção ou emissão de energia só poderiam ser explicados admitindo-se que a energia envolvida nesses processos seria quantizada e não contínua, como prevê a mecânica clássica. A nova mecânica criada para conciliar os aspectos observados com a hipótese de quantizações de determinadas propriedades microscópicas foi denominada de Mecânica Quântica (CUSTODIO et al., 1998).

A lei básica que governa esta ciência é a Equação de Schrödinger, que descreve o estado de um sistema quântico por de uma função chamada função de

onda. Fazendo-se uso dessa equação, pode-se descrever fenômenos que estão longe de nossa experiência diária, devido ao fato de não poderem ser observados nem ao mesmo microscopicamente, tal qual a sua dimensão.

## 2.2 Contrastes entre a Mecânica Quântica e a Mecânica Clássica

Com o objetivo de observar alguns contrastes entre estas duas formas de mecânica, por simplicidade, vamos considerar um sistema constituído de uma única partícula em uma dimensão. Em Mecânica Clássica o movimento da partícula é governado pelo modelo determinístico:

$$F = m\ddot{x}(t) \quad (1)$$

Em que  $F$  é a força resultante sobre o sistema,  $m$  é a massa da partícula e  $\ddot{x}(t)$  é a derivada segunda da posição na variável temporal. A equação (1) em conjunto com as condições subsidiárias possui uma única solução, a qual prevê exatamente o movimento futuro da partícula. Em Mecânica Quântica devemos nos contentar com algo menos preciso que a previsão completa do movimento futuro exato. De fato, o Princípio da Incerteza, enunciado em 1927 por Heisenberg, demonstrou que não seria possível precisar simultaneamente a posição e a velocidade de uma partícula microscópica, de modo que não se podia prever o movimento futuro do sistema.

A palavra “estado” em Mecânica Clássica significa uma especificação completa da posição e da velocidade de cada partícula do sistema num dado instante  $t$ , além das forças atuantes sobre as partículas constituintes. Para se

especificar o estado de um sistema em Mecânica Quântica, deve-se postular a existência de uma função de onda  $\Psi$ . A equação (1) nos dá informação de um estado futuro de um sistema mecânico clássico, conhecido o estado presente. Para determinar o estado futuro de um sistema mecânico quântico, conhecido o estado presente, é necessário um modelo não determinístico que nos diz como varia em função do tempo a função de onda. A função de onda deverá conter toda informação possível do sistema, porém não se deve esperar que  $\Psi$  forneça uma especificação definida da posição, como faz o estado de um sistema mecânico clássico. Deve-se, pois determinar a probabilidade de encontrar o sistema, no tempo  $t$ , numa região do tipo  $r, r+dr$ . Desta forma pode-se dizer que a mecânica quântica é basicamente de natureza probabilística: conhecido o estado de um sistema, não é possível prever com certeza resultados; só é possível prever as probabilidades dos distintos resultados possíveis.

O conceito de função de onda e o modelo que descreve sua variação com o tempo foram propostas por volta de 1926 pelo físico austríaco Erwin Schrödinger, sendo que tal modelo constitui numa equação diferencial parcial (EDP). A solução da equação de Schrödinger para um sistema de interesse em química fornece muitas informações e propriedades consistentes com os axiomas da Mecânica Quântica, mas esta equação só pode ser resolvida analiticamente para o átomo de hidrogênio. No caso de problemas mais complexos, como é o caso de um sistema molecular, a solução exata é impossível de ser determinada e um certo número de aproximações é requerido (LEVINE, 1991).

A determinação de funções de onda multieletrônicas precisas para moléculas é uma tarefa muito complicada e em geral a literatura considera separadamente métodos *ab-initio* e semi-empíricos. Nos métodos *ab-initio*,

seleciona-se um modelo apropriado para a função de onda e então se executa cálculos sem mais aproximações. As aproximações afetam claramente a precisão destes cálculos. O cálculo de funções de onda multieletrônicas requer um esforço computacional muito grande e os métodos *ab-initio* atualmente são aplicáveis a um número relativamente limitado de problemas. Neste sentido, muitos esforços têm sido dirigidos com o objetivo de arquitetar esquemas computacionalmente eficientes para cálculos de estrutura eletrônica para uma variedade de sistemas. Muitos desses métodos envolvem informações experimentais e por isso, são denominados métodos semi-empíricos.

### 2.3 Postulados da Mecânica Quântica

O modelo de Schrödinger está fundamentado em seis postulados que são descritos a seguir:

**1°** - O estado de um sistema é descrito por uma função de onda  $\Psi$ , a qual depende das coordenada e do tempo. Esta função, chamada de função de onda ou função de estado, contém todas as informações possíveis do sistema. Ainda mais,  $\Psi$  assume valores simples, é contínua e quadraticamente integrável.

**2°** - A todo observável físico corresponde a um operador hermitiano linear.

**3°** - Os únicos valores possíveis que resultam da medida de um observável físico  $F$  são autovalores  $f_i$  da equação:

$$\hat{F}\phi_i = f_i\phi_i \quad (2)$$

Em que  $\hat{F}$  é o operador correspondente a propriedade F. É necessário que as funções  $\varphi_i$  sejam bem comportadas.

4° - Se  $\hat{F}$  é um operador hermitiano linear qualquer, representando um observável físico, então os autovalores  $\varphi_i$  da equação de autovalores  $\hat{F}\varphi_i = f_i\varphi_i$  formam um conjunto completo, isto é, se é possível desenvolver qualquer função g, bem comportada e com as mesmas condições de fronteira que  $\varphi_i$ , como combinação linear das  $\varphi_i$ ,

$$g = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \varphi_i \quad (3)$$

5° - Se  $\Psi(r,t)$  é uma função de onda normalizada de um sistema no tempo t, então o valor médio de um observável fixo F, no instante t, é dado por:

$$\langle F \rangle = \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\xi, \quad (4)$$

Onde  $\Psi^*$  é o complexo conjugado de  $\Psi$ .

6° - A evolução com o tempo do estado de um sistema não perturbado é dada pela equação de Schrödinger, dependente do tempo:

$$-\frac{\hbar}{i} \partial_t \Psi = \hat{H} \Psi, \quad (5)$$

Em que  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano do sistema,  $i$  é a unidade

imaginária e  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$  (CUSTODIO et al., 1998; LEVINE, 1991).

A equação de Schrödinger dependente do tempo é uma equação a derivadas parciais de primeira ordem na variável t de tal forma que, como na

Mecânica Clássica, o estado presente do sistema, não perturbado determina o estado futuro. No entanto, a diferença crucial com a Mecânica Clássica, o conhecimento futuro do estado em Mecânica Quântica implica somente o conhecimento das probabilidades dos diferentes resultados possível de uma grandeza mensurável.

## 2.4 A Equação de SCHRÖDINGER independente do tempo

No caso em que a energia potencial, presente no hamiltoniano,  $\hat{V}$  é independente de  $t$ , pode-se demonstrar que a equação de Schrödinger dependente do tempo é:

$$\Psi(x, t) = \exp\left\{\frac{-iEt}{\hbar}\right\} \cdot \varphi(r) \quad (6)$$

Em que  $E$  é uma constante. A função de onda (6) é complexa e a quantidade observável experimentalmente é a densidade de probabilidade:

$$|\Psi(r, t)|^2 = \Psi^*(r, t) \Psi(r, t) = |\varphi(r)|^2 \quad (7)$$

Assim para estados na forma (7) a densidade de probabilidade é dada por  $|\varphi(r)|^2$ , a qual não varia com o tempo. Estes estados são conhecidos como estados estacionários, já que a quantidade com significado físico é  $|\Psi(r, t)|^2 = |\varphi(r)|^2$ , a função

$|\varphi(r)|$  é também denominada função de onda ou função de estado, e a função de

onda completa é o produto de  $\varphi(r)$  por  $\exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right)$ .

Em geral, se está interessado nos estados de energia constante (estados estacionários). Por isso, geralmente trata-se os problemas usando a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\varphi(r) = E\varphi(r) \quad (8)$$

Em que  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano, um operador diferencial representando a energia potencial do estado, isto é, a energia relativa a um estado no quais as partículas constituintes (núcleos e elétrons) estão infinitamente separadas do universo.

O operador hamiltoniano, por sua vez, é descrito como a soma dos operadores de energia cinética ( $\hat{T}$ ) e o potencial ( $\hat{V}$ ):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (9)$$

Resolver a equação de Schrödinger corresponde a um trabalho sistemático de determinação da função de onda  $\Psi$  e da energia do sistema  $E$ . Conhecendo-se a função de onda é possível determinar diversas propriedades dos sistemas. O controle inicial sobre a equação de Schrödinger está na construção do operador hamiltoniano e na determinação das condições de contorno que caracterizam o sistema de interesse (CUSTODIO et al., 2002).

## 2.5 Restrições sobre a Função de Onda

A equação de Schrödinger contém duas incógnitas,  $\psi$  e  $E$ , e possui muitas soluções correspondentes a diferentes estados estacionários. O estado de menor energia é chamado de estado fundamental. A partir da informação que  $\int \psi^* \psi d\xi$  representa uma probabilidade, deve-se normalizar a função de onda, exigindo uma constante de normalização conveniente. Entretanto, isto só é possível se a integral definida e estendida a todo espaço possui a propriedade:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi d\xi < \infty \quad (10)$$

No caso de existência dessa integral, pode se dizer que  $\psi$  é quadraticamente integrável (propriedade fundamental).

A função de onda  $\psi$  dependente das coordenadas de spin, as quais podem assumir somente um número finito de valores correspondentes ao momento angular de spin numa particular direção. Além de se exigir que  $\psi$  seja contínua, geralmente também se impõe que todas as derivadas parciais sejam contínuas.

Uma outra restrição sobre  $\psi$  é que ela satisfaça o princípio de anti-simetria de Pauli, ou seja, somente as soluções da equação de Schrödinger que são fisicamente aceitáveis são aquelas com apropriada simetria.

## 2.6 Teoria do Funcional da Densidade

Longo e colaboradores (LONGO et al., 2004) utilizaram a DFT para estudar a estrutura eletrônica do  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  amorfo e discutiram as propriedades eletrônicas e a relevância dos resultados teóricos e experimentais no comportamento fotoluminescente do material.

Grinberg, Cooper e Rappe (GRINBERG; COOPER; RAPPE, 2004) fizeram cálculos DFT para uma variedade de supercelas  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  para compreender o relacionamento entre as propriedades de átomos constituintes, estrutura local, e transições de fase. Examinaram a resposta dos átomos individuais do Pb, dos cátions formadores de rede, e da estrutura octaédrica do oxigênio quanto à variação no arranjo de Zr/Ti e a composição.

Cálculos do *bulk* e de camadas para o sistema  $\text{PbTiO}_3$  também foi alvo de estudos para Lázaro, Longo, Béltran e Sambrano (LAZARO et al., 2004, 2005), que baseados na DFT aplicada a modelos periódicos puderam caracterizar as propriedades eletrônicas e estruturais do Titanato de Chumbo. Examinaram também as duas possíveis terminações  $\text{PbO}$  e  $\text{TiO}_2$  e discutiram os resultados em termos de estrutura de bandas, densidade de estados e distribuição de cargas.

A grande vantagem da metodologia do funcional da densidade sobre os métodos *ab-initio* padrões (metodologia HF), está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória. Em contraste com métodos semi-empíricos, o hamiltoniano da DFT é bem definido e suas características não são obscurecidas por freqüentes e injustificáveis aproximações no procedimento computacional (MORGON e CUSTODIO, 1995).

Nas derivações das equações do funcional da densidade, nenhum parâmetro necessita ser ajustado ou determinado empiricamente, sendo assim a DFT pode ser considerada uma teoria de natureza *ab-initio*.

A entidade fundamental da DFT é a densidade eletrônica  $\eta(r)$  que descreve a distribuição de carga em uma molécula. A energia total depende de um observável  $\eta(r)$  e da posição dos núcleos atômicos  $R$ , que possibilita uma formulação conceitual mais acessível em termos de química descritiva, contrariamente ao caráter abstrato da função de onda multieletrônica total que aparece nos outros métodos da química quântica quando da resolução da equação de Schrödinger.

$$E = E[\eta(r), R]. \quad (11)$$

A energia total se decompõe de maneira exata em:

$$E = T[\eta(r)] + V[\eta(r)] + E_{xc}[\eta(r)], \quad (12)$$

Em que  $T[\eta(r)]$  é a energia cinética,  $V[\eta(r)]$  é a energia de Coulomb e  $E_{xc}[\eta(r)]$  é a parte que inclui todas as correlações eletrônicas.

A DFT depende de um adequado conhecimento do funcional  $E_{xc}$  e quando este é obtido a energia total pode ser minimizada com relação a  $\eta$ .

## 2.7 Funcionais da Densidade

Hohenberg e Kohn (HOHENBERG e KOHN, 1964) baseados no modelo de gás uniforme de elétrons, mostraram que  $E_{xc}$  é diretamente determinada pela densidade eletrônica. A introdução do efeito de correlação nesse modelo leva a uma aproximação mais geral, conhecida por LDA (*Local Density Approximation*), que é uma representação simplificada do potencial de troca-correlação com caráter local.

$$E_{XC}^{LDA}(\eta) = \int \eta(r) \varepsilon_{XC}(\eta) dr \quad (13)$$

Esta representação apresenta tratamento exato para a energia cinética e é válida para sistemas onde a densidade de carga varia lentamente em uma escala atômica, isto é, cada região da molécula comporta-se como o gás uniforme de elétrons.

O funcional LDA apresenta sérios problemas quando aplicado a sistemas reais que não se comportam como gás homogêneo, por exemplo, superestima a energia de correlação em aproximadamente 100%. Assim, tentativas para melhorar a aproximação LDA têm sido feitas introduzindo-se as chamadas correlações não-locais, importantes, por exemplo, nas previsões energéticas de reações químicas. A não-homogeneidade da densidade eletrônica em um sistema finito pode ser medida através de seu gradiente. Existem expressões que, procurando manter essas características, têm contribuído para descrever mais realisticamente a representação dos funcionais energia de troca, energia de correlação e ou energia de troca-correlação (MORGON e CUSTÓDIO, 1995).

O método LDA baseado no modelo do gás uniforme de elétrons é apropriado para sistemas em que a variação da densidade é uniforme. A integração na equação (13) para o funcional  $E_{XC}^{LDA}$  é função somente de  $\eta$ .

Os funcionais que apresentam correções quanto à variação da densidade  $\eta$  com a posição podem ser representados incluindo o gradiente das densidades  $\eta^\alpha$  e  $\eta^\beta$  no integrando:

$$E_{XC}^{GGA}(\eta^\alpha, \eta^\beta) = \int f[\eta^\alpha(r), \eta^\beta(r), \nabla \eta^\alpha(r), \nabla \eta^\beta(r)] dr \quad (14)$$

Em que  $f$  é uma função da densidade de spin e do gradiente da densidade de spin. O termo “*Gradient-Corrected Functional*” é também

frequentemente usado. Este método é referido como sendo uma aproximação não-local. O funcional  $E_{XC}^{GGA}$  é usualmente dividido nas partes de correlação e troca, as quais são modeladas separadamente:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (15)$$

Os funcionais da energia de troca e correlação são descritos usando considerações teóricas do comportamento da densidade em várias situações extremas, e frequentemente algum parâmetro empírico é introduzido.

A forma explícita do funcional de troca de Becke (BECKE, 1988, 1992a, 1992b, 1993a, 1993b, 1996, 1997; SCHMIDER e BECKE, 1998) denotado por B é:

$$E_X^B = E_X^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha+\beta} \int \frac{(\eta^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} .dr \quad (16)$$

Onde:

$$\chi_\sigma \equiv \frac{|\nabla \eta^\sigma|}{(\eta^\sigma)^{4/3}} \quad (17)$$

E  $b$  é um parâmetro semi-empírico cujo valor de 0,0042 u.afoi ajustado usando a energia de troca de cálculos HF para vários átomos e

$$E_X^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int \left[ (\eta^\alpha)^{4/3} + (\eta^\beta)^{4/3} \right] .dr \quad (18)$$

Os funcionais de correlação corrigidos pelo gradiente de uso mais comum incluem o Lee-Yang-Parr (LYP) (LEE; YANG; PARR, 1988) e o funcional de correlação Perdew-Wang (PW) (PERDEW e WANG, 1992).

O programa *CRYSTAL* possui implementado estes funcionais, e o funcional de troca pode ser combinado com ambos os funcionais de correlação. Por exemplo, a notação B3LYP denota um cálculo a nível DFT feito com o funcional de

troca de Becke (o número 3 indica que esse funcional possui três parâmetros) combinado com o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (HERTWIG e KOCH, 1997).

Neste trabalho foram empregados os funcionais híbridos B3LYP e B3PW.

O funcional B3LYP é definido por:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_X)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_XE_X^B + (1 - a_C)E_C^{VWN} + a_CE_C^{LYP} \quad (19)$$

Onde o termo  $E_C^{VWN}$  denota o funcional de correlação desenvolvido por Vosko-Wilk-Nusair. Os valores das constantes obtidos pelo ajuste com os valores experimentais das energias de atomizações moleculares são:  $a_0 = 0.20$ ,  $a_X = 0.72$  e  $a_C = 0.71$ . O funcional híbrido B3PW substitui na equação (19) o funcional  $E_C^{LYP}$  pelo funcional  $E_C^{PW}$ , mas sem mudar as constantes de ajuste experimental.

Dentre os vários funcionais, o funcional híbrido B3LYP é o mais usado, e geralmente tem produzido bons resultados na análise de inúmeros problemas da química (HOLTHAUSEN; MOHR; KOCH, 1995; EL-AZHARY e SUTER, 1996; GALBRAITH e SCHAEFER, 1996; SAMBRANO et al., 1998).

### **3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE MÉTODOS PERIÓDICOS APLICADOS A DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS EM PEROVSKITAS.**

#### **3.1 Introdução**

Desde 1926, quando Schrödinger apresentou um modelo matemático para a função de onda, o conhecimento matemático teórico para a resolução de diversos problemas já era conhecido. Mas, somente a partir da década de 50 com o avanço da tecnologia dos computadores é que se tornou possível a solução computacional das complexas equações matemáticas propostas pelos teóricos.

O avanço da tecnologia dos computadores ocorrido nas últimas décadas fez com que estes se tornassem uma importante ferramenta de investigação dos problemas científicos.

A química computacional é metodologia que permite o estudo de vários fenômenos, permite aos cientistas fazerem coisas que anteriormente eram impossíveis devido à complexidade matemática ou ao grande número de cálculos envolvidos, ou possivelmente a combinação de ambos os fatores. Esta ciência possibilita também os cientistas construírem modelos, o qual os capacita a fazerem previsões sobre o que pode ocorrer no laboratório, ou talvez capacitá-los melhor

para fazerem boas observações ou entenderem mais rapidamente o que estão observando. Pode se também, por exemplo, usar as técnicas computacionais para simular experimentos que sejam muito caros ou que sejam perigosos para serem feitos.

É nesse contexto que a Química do estado sólido que é uma área da ciência onde se realizam estudos que procuram relacionar as propriedades, comportamentos, a síntese de materiais e suas aplicações, com a natureza microscópica dos mesmos, isto é, com a sua constituição atômica e molecular, tem fundamental importância em pesquisas de materiais.

Diversas abordagens podem ser utilizadas para entender essas relações, desde o ponto de vista empírico/experimental, ao tratamento teórico e computacional. Todas essas estratégias são validadas em modelos bem estabelecidos e ainda mais são complementares umas às outras.

O tratamento teórico e computacional aplicado a sistemas em fase condensada tem sido objeto de inúmeros estudos pela comunidade científica. Com os resultados obtidos nestes estudos, podemos confirmar, explicar, e até mesmo prever propriedades obtidas ou a serem obtidas experimentalmente, resultando em uma alta correlação entre os dados obtidos experimentalmente e os modelos teóricos e computacionais.

A vantagem da simulação computacional é que ela torna possível a análise da influência de cada fator isoladamente, o que nem sempre é possível de observar ou compreender num processo real. Problemas altamente complexos podem ser simulados computacionalmente utilizando modelos matemáticos que permitem incluir um número muito grande de variáveis.

### 3.2 Teorema de Bloch

As soluções da equação de Schrödinger independente do tempo são autofunções que têm a forma de onda progressiva:

$$\varphi(r) = Ae^{iKr} \quad (20)$$

Em que  $A$  é uma constante e  $K$  é o número de onda angular.

É exatamente nesta situação que o teorema de Bloch é aplicado. Este teorema afirma que a autofunção  $\varphi(r)$ , solução da equação de Schrödinger, deve ser uma onda plana modulada por uma função que tenha o mesmo período que o potencial  $V(r)$ , fazendo com que as soluções admitam a forma:

$$\varphi_K(r) = u_K(r)e^{iKr} \quad (21)$$

com

$$u_K(r) = u_K(r + a) \quad (22)$$

Em que  $a$  é a periodicidade espacial da rede.

Uma outra forma de expressar as condições do teorema de Bloch para as funções de onda pode ser:

$$\varphi_K(r + a) = \varphi_K(r)e^{iKr} \quad (23)$$

O efeito da periodicidade é então de modular de forma periódica a amplitude da solução (EISBERG e RESNICK, 1979).

### 3.3 Método Periódico

O chamado Método Periódico tem sido empregado para descrever as propriedades físicas e químicas do estado sólido. Neste método o cristal é definido como um sistema de infinitos pontos regularmente arranjados em todo o espaço, constituindo a chamada rede de Bravais. Dos pontos da rede de Bravais é permitido separar um conjunto mínimo de tal maneira que forme um espaço. Então, uma rede de Bravais possui simetria de translação, ou seja, um ponto é geometricamente equivalente a outro por uma operação de translação nos pontos dessa rede (FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2004).

As operações de simetria de um cristal são translações, rotações próprias ou impróprias, inversões e reflexões. Devido à condição de contorno periódica imposta pela simetria translacional, o cristal torna-se finito por meio da cela unitária, e o conjunto das operações de simetria constitui um grupo finito. Na Figura 1 tem-se as redes de Bravais para os sistemas cúbicos de corpo centrado e de face centrada, com suas respectivas celas unitárias.

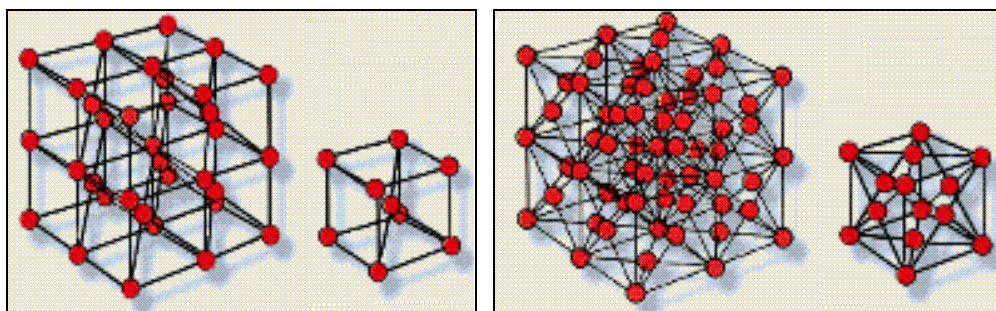


Figura 1: Sistema Cúbico de Corpo Centrado (esquerda), Sistema Cúbico de Face Centrada (direita).

As propriedades que dependem explicitamente da periodicidade do cristal são descritas com o emprego de representações que exploram a simetria translacional do sólido como ocorre com a estrutura de bandas e a DOS (*Density of States*) que requerem o emprego de representações periódicas. No método periódico um requisito importante é escolher um conjunto de base adequado para o modelo. Em particular, a periodicidade do sólido propicia que os orbitais dos átomos sejam descritos pela combinação linear das funções de base, as quais são moldadas à simetria translacional do sistema na forma de funções de Bloch moduladas através da rede infinita do sólido (MURPHY; PHILIPP; FRIESNER, 2000; DOVESI et al., 2003).

O teorema de Bloch é interpretado como sendo uma condição de contorno das soluções da equação de Schrödinger para um sistema periódico (FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2004).

Representações periódicas têm sido extensivamente empregadas em importantes estudos teóricos por possibilitar uma análise sistemática das propriedades do estado sólido (BUGAEV et al., 1995; MÜNCH et al., 1997; CHEN et al., 2001; HEIFETS et al., 2001; HEIFETS et al., 2002; DARRIGAN et al., 2003).

### **3.4 O Programa CRYSTAL**

CRYSTAL é um dos programas mais populares para o estudo de sólidos cristalinos. Realiza cálculos *ab-initio* do estado de energia fundamental, função eletrônica de onda e estrutura eletrônica de sistemas periódicos utilizando a teoria

Hartree-Fock e Teoria do Funcional da Densidade. O programa pode ser utilizado para executar estudos consistentes da estrutura física, eletrônica e magnética das moléculas, dos polímeros, das superfícies e de sólidos cristalinos. O programa CRYSTAL permite trabalhar com a simetria espacial (230 grupos espaciais, 80 grupos planares, 99 grupos lineares e 45 grupos pontuais). O pacote permite a simulação de sistemas periódicos em: 0 (moléculas, 0D), 1 (polímeros, 1D), 2 (*slabs*, 2D) e 3 dimensões (cristais, 3D), além da distorção elástica dos parâmetros de rede ou a criação de um supercela com defeitos (DOVESI et al., 2003).

Em cada caso a aproximação fundamental feita é a expansão das funções simples de onda-partícula como uma combinação linear das funções de Bloch definidas em termos de funções locais.

As funções locais são, sucessivamente, combinações lineares das funções tipo Gaussiana cujos coeficientes e expoentes são definidos por entradas. Funções de simetria s, p e d podem ser usadas. São também avaliáveis as camadas sp, quando sua utilização pode resultar em um aumento considerável de economia em tempo de CPU.

Ferramentas de entrada permitem a geração de *slabs* ou *clusters* a partir de uma estrutura cristalina, a distorção elástica do retículo, a criação de supercelas e uma grande variedade de edição de estruturas.

### 3.5 A Estrutura Peroviskita

Um dos materiais que têm chamado à atenção da comunidade científica são as peroviskitas (GALASSO, 1990). Esta é uma importante classe de materiais que apresentam a fórmula geral  $ABO_3$ , em que A é um átomo carregado positivamente (um cátion, mono ou bivalente) denominado modificador de rede, e B é um átomo de um metal tetra ou pentavalente, chamado de formador de rede. A estrutura da peroviskita é composta de cubos simétricos, em que o átomo B ocupa o centro do cubo, os cátions A localizam-se nos vértices e os átomos de oxigênio ocupam os centros de cada face, formando uma estrutura octaédrica inscrita nesse cubo. Na Figura 2, é apresentado um diagrama esquemático da cela unitária para a peroviskita de fórmula geral  $ABO_3$ .

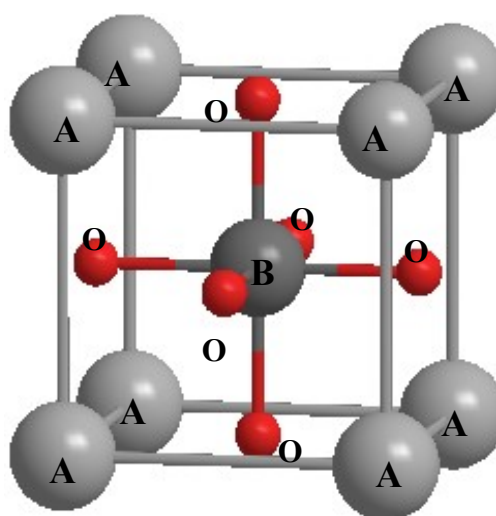


Figura 2: Cela unitária para a peroviskita  $ABO_3$ .

Quando adotamos para B o átomo de Ti, obtemos a classe dos titanatos, de fórmula geral  $ATiO_3$ , onde A pode ser representado por átomos de Ca, Sr, Ba ou Pb; os titanatos apresentam diferentes comportamentos ferroelétricos e paraelétricos (EGLITIS et al., 2003a). Além destas propriedades podemos destacar também as propriedades fotoluminescentes dos sólidos amorfos à temperatura ambiente. Esta propriedade aparece nestes materiais em decorrência de distorções da rede

causadas pelos seus modificadores (KCRMAR e FU, 2003; SENSATO et al., 2003; JUHAS et al., 2004; LAZARO et al., 2004; STACHIOTTI, 2004; XUE; WANG; ZHONG; 2004).

Recentemente, Eglitis e colaboradores (EGLITIS et al., 2003b) calcularam a estrutura eletrônica para diferentes superfícies de  $\text{SrTiO}_3$ . Tais cálculos foram feitos usando métodos *ab initio* Hartree-Fock com a inclusão de correlações eletrônicas via Teoria do Funcional da Densidade, obtendo uma previsão sobre a redução do “band-gap”, especificamente para a superfície do  $\text{TiO}_2$ .

A luminescência verde observada experimentalmente em algumas peroviskitas como  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  foi objeto de estudos, em que Eglitis e colaboradores (EGLITIS et al., 2003a) apresentaram um modelo, baseados em modelos teóricos para a emissão nessas estruturas desenvolvendo um conceito de vibração e excitação quando da transferência de cargas.

## 4 MODELO E MÉTODO

### 4.1 Introdução

Um modelo em química teórica é definido por uma estrutura molecular, um conjunto de funções de base e o nível de teoria a ser aplicado. Neste trabalho foi utilizado Teoria do Funcional da Densidade com os funcionais híbridos B3LYP e B3PW e o conjunto de funções de base 9763-311(d631)G para os átomos de bário, 86-411(d31)G para os átomos de zircônio, 6-31G para os átomos de titânio e 6-31G\* para os átomos de oxigênio.

Os métodos teóricos podem ser separados em dois grupos: semi-empíricos e *ab initio*. De uma maneira geral ambos têm a capacidade de predizer o estado eletrônico de uma molécula e podem determinar uma grande variedade de propriedades moleculares. Os métodos *ab initio* podem ser aplicados para qualquer elemento químico, fato que não ocorre para os métodos semi-empíricos, pois são limitados à parametrizações pré-estabelecidas para determinados átomos.

Os métodos *ab initio* oferecem a vantagem da flexibilidade que o usuário possui em melhorar o nível de cálculo, isto é, aperfeiçoar o conjunto de funções de base e assim refinar o nível de aproximação, e conseqüentemente, melhorarem a qualidade dos resultados obtidos. Em contrapartida, quanto maior for o nível de aproximação, maior a sofisticação exigida no desenvolvimento e manutenção da arquitetura dos computadores, como por exemplo, a construção de clusters com alto desempenho e uma grande capacidade de armazenamento de dados.

A Teoria Funcional da Densidade apresenta uma forma alternativa aos métodos *ab initio* convencionais. Nesta teoria, a energia do estado fundamental de um sistema pode ser encontrada a partir da densidade eletrônica, ao invés da função de onda. A DFT incorpora toda a energia de correlação eletrônica, fato que não ocorre na teoria HF. Os métodos baseados nessa teoria tornaram-se populares na última década, proporcionando resultados comparáveis, e até superiores aos métodos MP2.

Na construção de modelos, na fase condensada, podemos distinguir aqueles em que existe certa ordem de interação de longo alcance daqueles em que esta ordem não existe. No primeiro caso, encontram-se os diferentes tipos de sólidos e superfícies mais ou menos regulares, enquanto que os sólidos amorfos encontram-se na segunda categoria.

A rigidez da rede cristalina dos sólidos e de suas superfícies facilita a construção do modelo. Uma escolha imediata e natural consiste em reduzir o sólido a um pequeno número de átomos que represente através da cela unitária de modo adequado a região que se pretende estudar. Esta é a base dos modelos finitos, denominados de aglomerados ou modelos de *cluster*.

Os átomos em sólidos cristalinos estão posicionados em um padrão ordenado e repetido que está em contraste com a distribuição atômica aleatória e desordenada encontrada em materiais não-cristalinos.

Sólidos não-cristalinos são carentes de um arranjo atômico regular e sistemático ao longo de distâncias atômicas relativamente grandes. Este tipo de material também é chamado de amorfo, ou líquido super-resfriado, uma vez que sua estrutura atômica lembra as de um líquido (CALLISTER, 2002).

Uma condição amorfa é ilustrada na Figura 3 mediante a comparação de estrutura cristalina e não-cristalina.

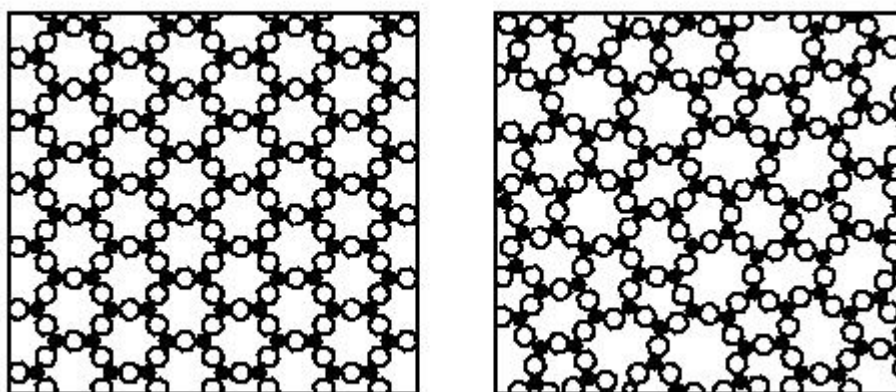


Figura 3: Estrutura Cristalina (esquerda) e Estrutura Amorfa (direita).

O cálculo da energia total mediante as técnicas descritas anteriormente, permite investigar um bom número de propriedades e fenômenos físicos. A propriedade mais direta é a geometria do cristal, ou seja, o valor ótimo dos parâmetros de rede e das coordenadas internas que definem o sistema. Outras propriedades podem ser estudadas a partir do cálculo da energia total, tais como a energia de formação, algumas equações de estado e transições de fase, coeficientes de compressibilidade e algumas propriedades estáticas.

O estudo da estrutura eletrônica, e das propriedades do sistema, só pode ser realizado mediante a utilização de modelos que representem de maneira

adequada o sistema real. Este é o principal problema no início de qualquer simulação.

Sendo assim, estudar e caracterizar teoricamente as propriedades das peroviskitas, citadas anteriormente, aplicando a já consagrada metodologia da Química Quântica, tem como objetivo racionalizar novas ferramentas e metodologias que permitem o aprimoramento e a compreensão das propriedades destes materiais.

As duas estruturas de interesse estudadas são formadas por átomos de Titânio, Bário, Zircônio e Oxigênio, que possuem fórmula  $\text{BaZrO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$  e são denominadas Zirconato de Bário e Titanato de Bário, respectivamente.

## 4.2 Otimização do Parâmetro de Rede

Apesar do  $\text{BaTiO}_3$  apresentar uma estrutura tetragonal à temperatura ambiente, é verificado que o espectro óptico da estrutura tetragonal não difere significativamente daquele da estrutura cúbica, possibilitando assim uma comparação com os resultados experimentais obtidos à temperatura ambiente (SAHA; SINHA; MOOKERJEE, 2000).

Embora tenha sido verificada a presença de uma fase ortorrômbica em certas peroviskitas como, por exemplo, em  $\text{CaTiO}_3$ , e que poucas possuem uma estrutura cúbica simples à temperatura ambiente, muitas delas assumem esta fase em altas temperaturas (GALASSO, 1990), como é o caso do  $\text{BaZrO}_3$  e do  $\text{BaTiO}_3$  que são termodinamicamente estáveis nestas condições.

#### 4.2.1 Zirconato de Bário

A fase cúbica do  $\text{BaZrO}_3$  possui um grupo de simetria espacial  $Pm3m$  (nº 221) e parâmetro de rede  $a = 4,192 \text{ \AA}$  (YAMANAKA et al., 2005). A cela unitária é definida por um átomo de zircônio (formador de rede) no centro do octaedro formado por seis átomos de oxigênio, localizados nas faces do cubo, com átomos de bário (modificador de rede) situados no vértice como mostra a Figura 4.

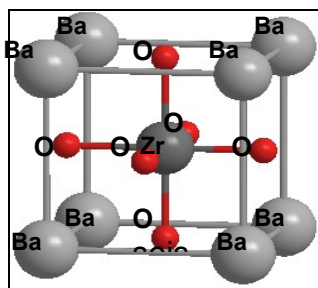


Figura 4: Estrutura cúbica do  $\text{BaZrO}_3$ .

#### 4.2.2 – Titanato de Bário

Assim como o  $\text{BaZrO}_3$ , o  $\text{BaTiO}_3$  também possui um grupo de simetria espacial  $Pm3m$  (nº 221), e parâmetro de rede  $a = 4,000 \text{ \AA}$  (HELLWEGE e HELLWEGE, 1969). Na Figura 5 é apresentada uma estrutura para a cela unitária do  $\text{BaTiO}_3$ , em que a cela unitária é definida por um átomo de titânio (formador de rede)

no centro do octaedro formado por seis átomos de oxigênio localizados nas faces do cubo, com átomos de bário (modificador de rede) situados no vértice.

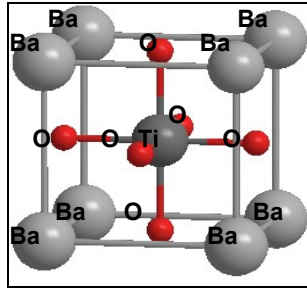


Figura 5: Estrutura cúbica do BaTiO<sub>3</sub>.

### 4.3 Estrutura de Bandas

Um conceito muito importante e de muita utilidade na análise da estrutura eletrônica de sistemas periódicos é a estrutura de bandas. A escolha da zona de Brillouin deve-se ao fato que esta representa a região que contém todos os pontos equivalentes no espaço recíproco com relação ao grupo de simetria utilizado.

A primeira zona de Brillouin é mostrada na Figura 6, onde os pontos simétricos  $\Gamma$  (0,0,0),  $X$  (1,0,0),  $M$  (1,1,0) e  $R$  (0,0,1) são indicados em unidades de

$\frac{\pi}{a}$  ao longo dos eixos coordenados.

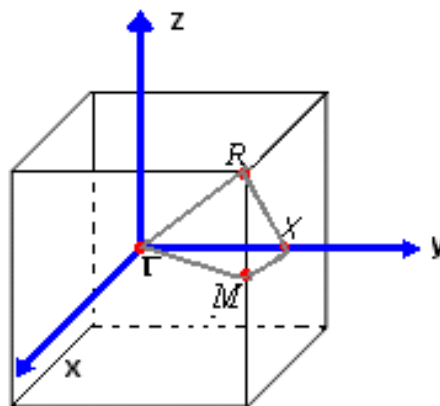


Figura 6: Pontos Simétricos da Zona de Brillouin

A estrutura eletrônica de bandas, ou simplesmente estrutura de bandas, refere-se à forma da relação entre a [energia](#) associada a cada ponto simétrico da Zona de Brillouin, como é mostrado na Figura 7. O estudo teórico dessa estrutura possibilita a identificação dos níveis eletrônicos na região entre os limites superiores da banda de valência (maior energia dos orbitais atômicos ocupados) que coincide com o a Energia de Fermi, e inferiores da banda de condução (menor energia dos orbitais atômicos desocupados).

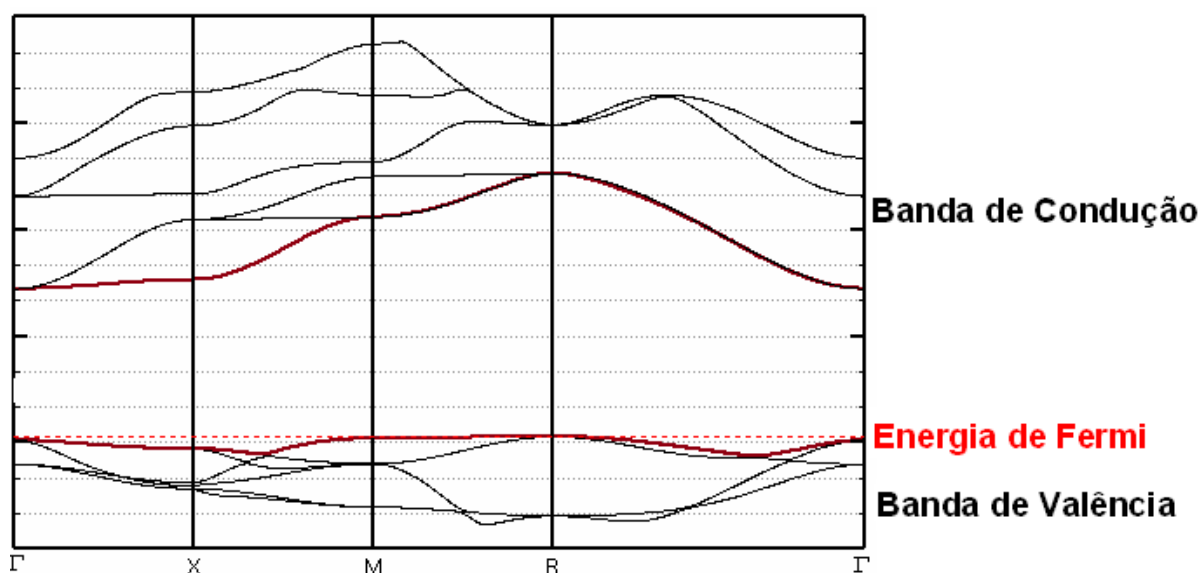


Figura 7: Estrutura de Bandas

Figura 6: Estrutura de Bandas

Para a visualização e obtenção das configurações das estruturas de bandas foi utilizado o programa gráfico XCrySDen (KOKALJ, 1999).

As propriedades ópticas e elétricas das substâncias no estado sólido são tratadas baseando-se no modelo de bandas. Segundo esta teoria, a presença de infinitos átomos ou íons nos retículos cristalinos, característicos de um sólido, faz com que os orbitais destas espécies interajam entre si, formando conjuntos de níveis de energia que recebem o nome de "bandas".

Cada banda possui um determinado número de estados eletrônicos, ou seja, certa capacidade de armazenamento de elétrons. Esse número está determinado basicamente pelo princípio de exclusão de Pauli que proíbe que dois elétrons quaisquer de um sistema físico possuam simultaneamente o mesmo conjunto de números quânticos. Essa capacidade de elétrons é fortemente influenciada pelo grupo espacial da rede. Assim, poderemos ter bandas cheias, parcialmente cheias ou vazias.

A quantidade de elétrons a ser alocada nas bandas está determinada pela natureza do elemento que compõe o sólido (pelo seu número atômico  $Z$ ) e também pela geometria do sistema. Uma banda completamente cheia está “congelada”, ou seja, com ou sem a aplicação de um campo elétrico externo, os elétrons dessa banda não contribuem com corrente elétrica, porque os elétrons têm que ganhar energia e, por conseguinte mudar de estado quântico, eles precisam “subir” no eixo das energias. No entanto, os estados que seriam acessíveis numa banda cheia já estão ocupados e, portanto qualquer transição dentro da banda está proibida. Somente um ganho de energia grande, da ordem ou maior que 1 eV, poderia promover a transição de um elétron de uma banda cheia para uma banda vazia e aí sim, responder à aplicação de um campo elétrico.

Em contraste, os elétrons que estão em uma banda parcialmente ocupada respondem facilmente à aplicação de campos externos. Estes dispõem de estados quânticos vazios para os quais podem sofrer transições produzidas por um pequeno ganho de energia.

Os materiais cristalinos isolantes possuem bandas ou totalmente preenchidas ou vazias. Os materiais cristalinos condutores possuem a banda de maior energia (banda de condução) apenas parcialmente preenchida. Existe ainda

uma classe intermediária, os semicondutores, que possuem, à temperatura  $T = 0$ , uma estrutura de bandas como a dos isolantes, mas que, devido à pequena distância (gap de energia) entre a última banda cheia (banda de valência) e a primeira banda vazia (banda de condução), possuem, à  $T \neq 0$ , um pequeno preenchimento da banda de condução. A existência de elétrons na banda de condução quanto a de “buracos” (estados vazios deixados pelos elétrons que foram promovidos para outra banda) na banda de valência irão contribuir para que haja condução elétrica no material. Os buracos na banda de valência permitem que elétrons dessa banda (que estavam congelados) respondam a um pequeno ganho de energia. A condutividade de um material é fortemente influenciada pela quantidade de portadores livres presentes.

No caso dos metais, a banda de condução possui uma grande quantidade de elétrons prontos para responder à aplicação de um campo externo. O aumento da temperatura produz um aumento no número de colisões dos elétrons com imperfeições e deslocamentos térmicos dos íons da rede, piorando a condução. Nos isolantes um aumento da temperatura produzirá a promoção de alguns elétrons para a banda de condução. Como o gap é da ordem de 5 eV, esse aumento no número de portadores é pequeno. Haverá, portanto apenas um pequeno incremento na condutividade com o aumento da temperatura. O mesmo ocorre com os semicondutores, mas nesse caso, como o gap é pequeno, da ordem de 2,5 eV, o aumento na condutividade com a temperatura é bem maior que no caso dos isolantes.

A banda de maior energia ocupada por elétrons é conhecida como "banda de valência", e a banda vazia de menor energia é denominada "banda de condução". A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de

condução é chamada de "band gap" ou "banda proibida". A Figura 8 ilustra as bandas permitidas (Banda de Valência e Banda de Condução) e Banda Proibida.

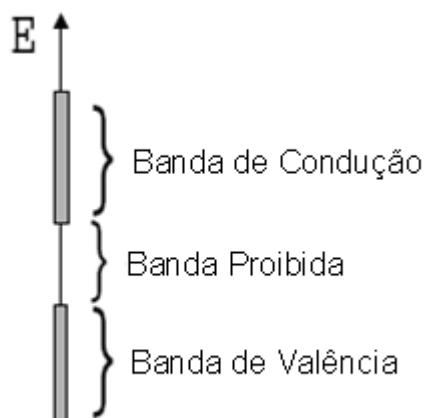


Figura 8: Bandas de Energia Permitidas e Proibida.

A condutividade eletrônica de um sólido é função da possibilidade de ocorrer transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução, onde esses elétrons poderão movimentar-se livremente. Esta transferência requer energia suficiente para que os elétrons passem pelo "band gap".

#### 4.4 Densidade de estados

Com a análise da densidade de estados (DOS) se torna possível a verificação e confirmação da contribuição de cada átomo para a banda de valência e para a banda de condução, e se necessário, através desta análise também é possível determinar quais são os orbitais atômicos que mais contribuem e influenciam em tais bandas. Sendo assim, a análise da densidade de estados é de extrema importância nos estudos de estrutura eletrônica.

O XCrySDen é um programa de visualização de cristais e estruturas moleculares. Ele facilita a observação de estruturas, superfícies, isosuperfícies, mapas da densidade eletrônica e contornos. Possui também algumas ferramentas para a análise das propriedades no espaço recíproco tal como a seleção interativa dos pontos  $K$  na zona de Brillouin para análise e confecção de gráficos da estrutura de bandas, densidade de estados além de permitir a visualização da superfície de Fermi.

#### 4.5 Coeficientes elásticos

Os coeficientes elásticos  $C_{ij}$  têm um importante papel na área de materiais, e são caracterizados pelo comportamento do cristal mediante um campo de força de compressão. Sahnoum e colaboradores (SAHNOUM et al., 2005), realizaram um estudo teórico nesse sentido, calculando teoricamente o parâmetro de rede, o *bulk modulus* e as constantes elásticas microscópicas para a peroviskita  $\text{KMgF}_3$  utilizando o programa computacional WIEN2K (BLAHA et al, 2002).

Embora a determinação desses coeficientes não seja de tanto complexa via Primeiros Princípios (FP), poucos são os estudos *ab initio* que mencionam uma discussão para os cálculos destes coeficientes (PISKUNOV et al., 2004).

Yamanaka e colaboradores (YAMANAKA et al., 2001; YAMANAKA et al., 2003; YAMANAKA et al., 2005) têm estudado sistematicamente as propriedades termoquímicas e termofísicas de peroviskitas. As propriedades de microdureza,

coeficiente de expansão térmica, temperatura de fusão, *bulk modulus*, capacidade calorífica e condutividade térmica foram estudadas para os seguintes compostos: BaUO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, BaCeO<sub>3</sub>, BaMoO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>, SrCeO<sub>3</sub>, SrHfO<sub>3</sub> e SrRuO<sub>3</sub>.

As propriedades elásticas estão relacionadas à dureza destes materiais e podem ser correlacionadas a alguns parâmetros macroscópicos como os módulos de cisalhamento  $G$  e o de Young  $E$ . Na determinação do *bulk modulus* é necessário conhecer a variação da energia como uma função da tensão da rede. Para o caso de uma rede cúbica, por exemplo, podemos escolher esta tensão de tal maneira que o volume da cela unitária seja preservado. Para um cristal cúbico isotrópico, o *bulk modulus* é dado pela equação:

$$B = 1/3 (C_{11} + 2C_{12}) \quad (24)$$

Onde  $C_{11}$  e  $C_{12}$  são os módulos elásticos microscópicos.

O módulo de cisalhamento e o módulo de Young estão relacionados aos módulos elásticos microscópicos através das equações (25) e (26) respectivamente:

$$G = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) / 5 \quad (25)$$

$$E = 9GB / (3B + G) \quad (26)$$

Para sistemas cúbicos, devido à simetria, existem apenas três coeficientes elásticos independentes:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{44}$  (DOVESI et al., 2003).

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix}$$

Com o objetivo de complementar os estudos realizados, partiu-se então para a determinação dos coeficientes elásticos  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{44}$ , que são de grande importância na obtenção de propriedades mecânicas já mencionadas acima.

#### 4.5.1 Cálculo do $C_{11}$

A matriz  $\varepsilon$  para o cálculo do coeficiente elástico  $C_{11}$  é dada por:

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

E a expressão da energia em função da tensão  $\delta$  :

$$E(\varepsilon_1) = E(0) + 1/2 \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_1^2} \delta^2 + \dots = a + b\delta^2 + c\delta^3 \dots \quad (27)$$

Onde  $a, b$  e  $c$  são os coeficientes polinomiais da curva  $E$  versus  $\delta$  .

Então,

$$C_{11} = 1/V \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_1^2} = \frac{2b}{V} \quad (28)$$

Em que  $V$  é o volume da cela unitária

#### 4.5.2 Cálculo do $C_{11} - C_{12}$

A matriz  $\varepsilon$  para o cálculo do coeficiente elástico  $C_{12}$ , a partir da combinação  $C_{11} - C_{12}$  é dada por:

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

E a expressão da energia em função da tensão  $\delta$  :

$$\begin{aligned} E(\varepsilon_1, \varepsilon_2) &= E(0,0) + 1/2 \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_1^2} \delta^2 + 1/2 \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_2^2} \delta^2 - \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_1 \partial \varepsilon_2} \delta^2 + \dots = a + b\delta^2 + \dots \\ &= E(0,0) + V(C_{11} - C_{12})\delta^2 + \dots = a + b\delta^2 + \dots \end{aligned} \quad (29)$$

Então,

$$C_{11} - C_{12} = \frac{b}{V}. \quad (30)$$

#### 4.5.3 Cálculo do $C_{44}$

A matriz  $\varepsilon$  do coeficiente elástico  $C_{44}$  para uma deformação monoclinica é dada por:

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \\ 0 & \delta & 0 \end{bmatrix}$$

E a expressão da energia em função da tensão  $\delta$  :

$$E(\varepsilon_4) = E(0) + 1/2 \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_4^2} (2\delta)^2 + \dots = a + b\delta^2 + \dots \quad (31)$$

Então,

$$C_{44} = \frac{b}{2V} \quad (32)$$

#### 4.5.4 Bulk Modulus

O *bulk modulus* (B) pode ser obtido através da variação do parâmetro de rede (em sistemas cúbicos) sem que seja necessária a utilização de uma matriz  $\varepsilon$ , através da curva de energia em função do volume.

No caso da utilização da matriz  $\varepsilon$ , a relação entre o *bulk modulus* e os coeficientes elásticos  $C_{ij}$  é dada por:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (33)$$

A matriz  $\varepsilon$  assume a forma:

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{bmatrix}$$

E a expressão de energia:

$$E(\varepsilon) = E(0) + 3/2 \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_1^2} \delta^2 + 3 \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_1 \partial \varepsilon_2} \delta^2 = E(0) + \frac{3V}{2} (C_{11} + 2C_{12}) \delta^2 \quad (34)$$

Então,

$$B = \frac{2}{9V} b \quad (35)$$

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Otimização do parâmetro de rede**

Inicialmente, foram realizados cálculos com o programa CRYSTAL03, aplicando a Teoria do Funcional da Densidade com os funcionais híbridos B3LYP e B3PW (LEE et al., 1988; PERDEW e WANG, 1992; BECKE, 1993) e o conjunto de funções de base 9763-311(d631)G para os átomos de bário, 86-411(d31)G para os átomos de zircônio, 6-31G para os átomos de titânio e 6-31G\* para os átomos de oxigênio. Minimizou-se a energia total da cela unitária em função do parâmetro de

rede, obtendo-se como parâmetro de rede teórico do  $\text{BaZrO}_3$   $a_{\text{B3LYP}} = 4,262 \text{ \AA}$  e  $a_{\text{B3PW}} = 4,225 \text{ \AA}$  para os funcionais híbridos B3LYP E B3PW respectivamente. No caso do  $\text{BaTiO}_3$  os resultados obtidos foram  $a_{\text{B3LYP}} = 4,006 \text{ \AA}$  e  $a_{\text{B3PW}} = 3,951 \text{ \AA}$  também para os funcionais híbridos B3LYP e B3PW.

Os resultados dos parâmetros de rede obtidos com os funcionais B3LYP e B3PW para o  $\text{BaZrO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$ , e outros valores teóricos e experimentais são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores dos parâmetros de rede (em  $\text{\AA}$ ) experimentais e teóricos.

|                          | B3LYP              | B3PW               | Experimental           | Teórico                |
|--------------------------|--------------------|--------------------|------------------------|------------------------|
| <b>BaZrO<sub>3</sub></b> | 4,262 $\text{\AA}$ | 4,225 $\text{\AA}$ | 4,192 $\text{\AA}$ (a) | 4,207 $\text{\AA}$ (b) |
|                          |                    |                    |                        | 4,148 $\text{\AA}$ (c) |
|                          |                    |                    |                        | 4,154 $\text{\AA}$ (d) |
| <b>BaTiO<sub>3</sub></b> | 4,006 $\text{\AA}$ | 3,951 $\text{\AA}$ | 4,000 $\text{\AA}$ (f) | 3,935 $\text{\AA}$ (c) |
|                          |                    |                    |                        | 3,940 $\text{\AA}$ (d) |
|                          |                    |                    |                        | 4,040 $\text{\AA}$ (e) |

(a) (YAMANAKA et al., 2005), (b) (TERKI et al., 2005), (c) (KHENATA et al., 2005), (d) (KING-SMITH e VANDERBILT, 1994), (e) (PISKUNOV et al., 2004), (f) (HELLWEGE e HELLWEGE; 1969).

A Tabela 1 fornece valores do parâmetro de rede do  $\text{BaTiO}_3$  menores do que para o  $\text{BaZrO}_3$ . Essa tendência é explicada por conta do tamanho do raio dos íons formadores de rede (Ti e Zr), quanto maior o raio iônico do formador de rede, maior o parâmetro de rede.

Estes resultados estão em uma faixa de concordância com estudos teóricos do parâmetro de rede do BaZrO<sub>3</sub> obtidos por Terki (TERKI et al., 2005), Khenata (KHENATA et al., 2005) e King-Smith (KING-SMITH e VANDERBILT, 1994), que são de 4,207 Å, 4,148 Å e 4,154 Å respectivamente. O valor experimental do parâmetro de rede foi obtido por Yamanaka e colaboradores (YAMANAKA et al., 2003) e é de 4,192 Å.

No caso do BaTiO<sub>3</sub> os resultados obtidos condizem com os valores teóricos de 3,935 Å (KHENATA et al., 2005), 3,940 Å (KING-SMITH e VANDERBILT, 1994), 4,040 Å (PISKUNOV et al., 2004), e com o experimental de 4,000 Å (HELLWEGE e HELLWEGE, 1969).

## **5.2 Estrutura de Bandas do BaZrO<sub>3</sub>**

Os cálculos da energia de bandas ao longo da simetria da zona de Brillouin obtidos com os funcionais B3LYP E B3PW para o BaZrO<sub>3</sub> são mostrados nas Figuras 9 e 10 respectivamente.

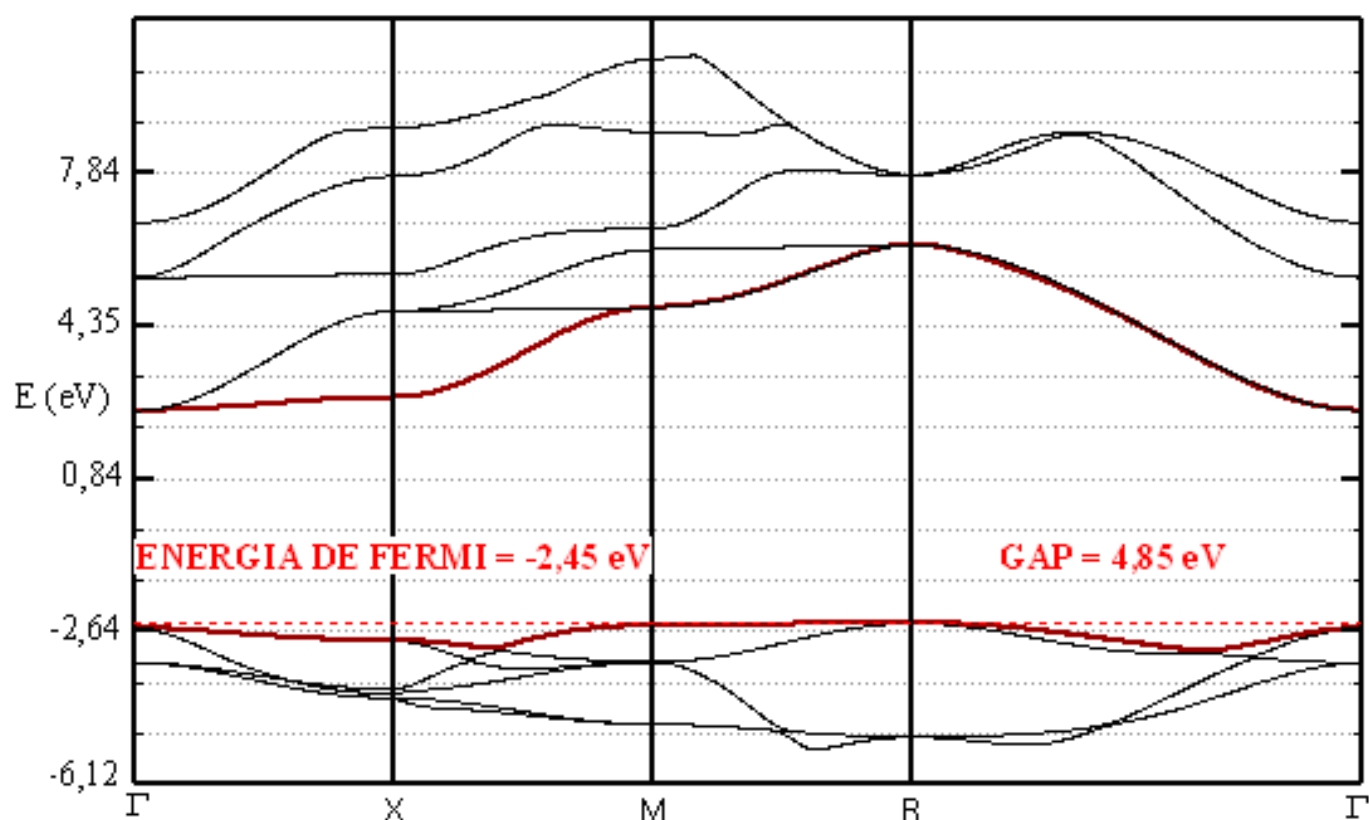


Figura 9: Estrutura de Bandas BaZrO<sub>3</sub> (B3LYP)

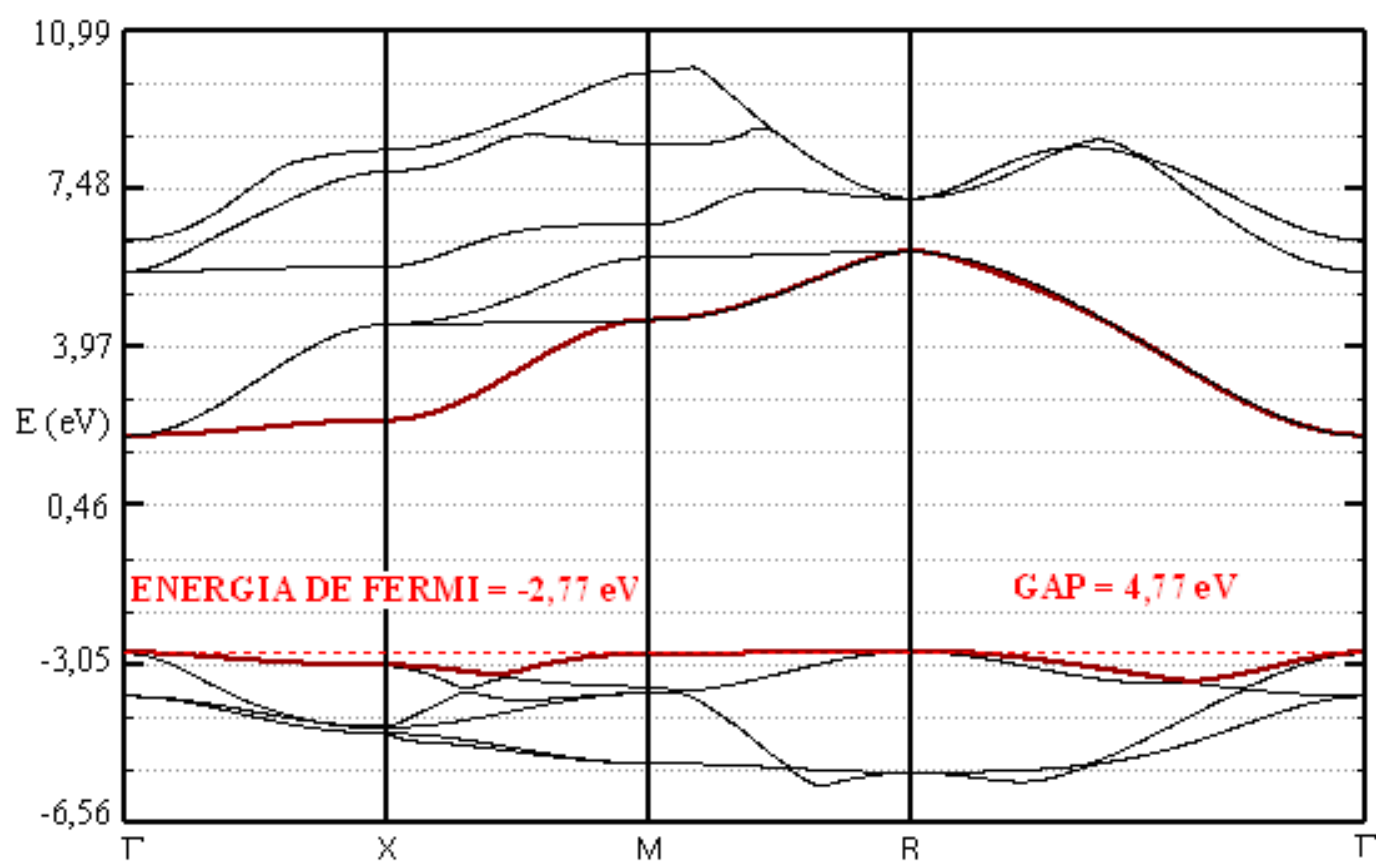


Figura 10: Estrutura de Bandas BaZrO<sub>3</sub> (B3PW)

Estas estruturas de bandas determinam o gap indireto. O BaZrO<sub>3</sub> possui a máxima energia na banda de valência (BV) no ponto R, e a mínima energia na banda de condução (BC) no ponto  $\Gamma$ . Sendo o gap igual a diferença entre as energias da BC e a BV, seu valor é 4,85 eV e 4,77 eV para os funcionais híbridos B3LYP e B3PW, respectivamente.

Terki e colaboradores (TERKI et al., 2005) realizaram um estudo teórico do gap do BaZrO<sub>3</sub>, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade implementada no programa computacional WIEN2K (BLAHA et al, 2002), encontrando um gap também indireto de 3,23 eV.

Tais valores podem ser comparados a resultados experimentais que indicam um gap de 5.33 eV (ROBERTSON, 2000).

A Tabela 2 fornece a energia (em eV) dos pontos simétricos da zona de Brillouin:

Tabela 2: BaZrO<sub>3</sub> Energia (eV) associada aos pontos simétricos da zona de Brillouin representadas nas Figuras 9 e 10.

|          | B3LYP         |              | B3PW          |              |
|----------|---------------|--------------|---------------|--------------|
|          | BV            | BC           | BV            | BC           |
| $\Gamma$ | -2,571        | <b>2,403</b> | -2,801        | <b>2,001</b> |
| <b>X</b> | -2,856        | 2,699        | -3,087        | 2,338        |
| <b>M</b> | -2,515        | 4,763        | -2,838        | 4,566        |
| <b>R</b> | <b>-2,449</b> | 6,203        | <b>-2,770</b> | 6,093        |

Os dados da Tabela 2 confirmam a energia máxima da Banda de Valência no ponto R, e a mínima energia da Banda de Condução no ponto  $\Gamma$ . Este comportamento é verificado para os dois funcionais.

Embora as energias em cada ponto sejam diferentes para cada funcional, estas seguem um padrão: tanto no caso da Banda de Valência quanto na Banda de Condução a energia de cada ponto associado à zona de Brillouin é menor quando calculada com o funcional B3PW.

### 5.3 Estrutura de Bandas do BaTiO<sub>3</sub>

Os cálculos da energia de bandas ao longo da simetria da zona de Brillouin obtidos com os funcionais B3LYP E B3PW para o BaTiO<sub>3</sub> são mostrados nas Figuras 11 e 12 respectivamente.

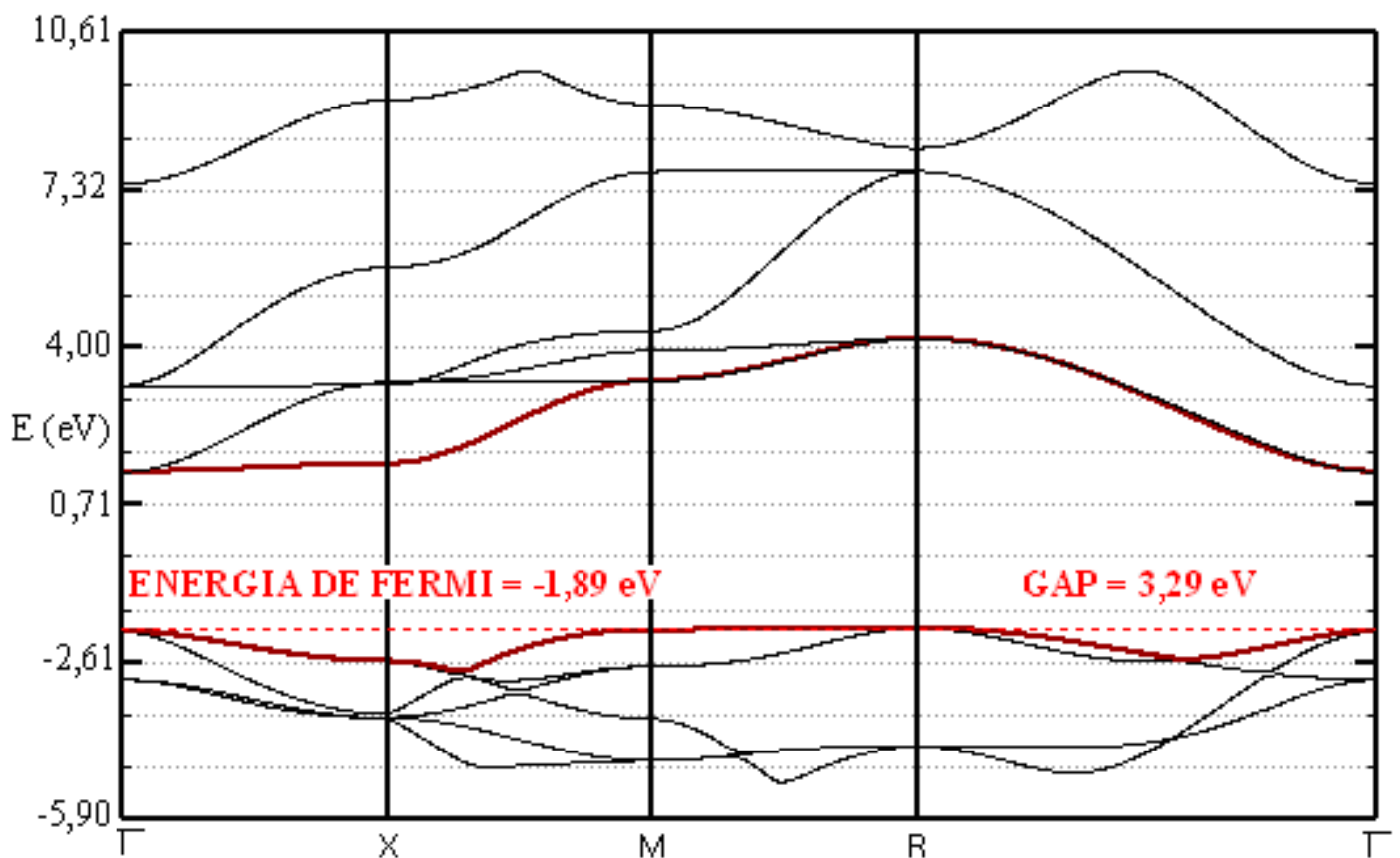


Figura 11: Estrutura de Bandas BaTiO<sub>3</sub> (B3LYP)

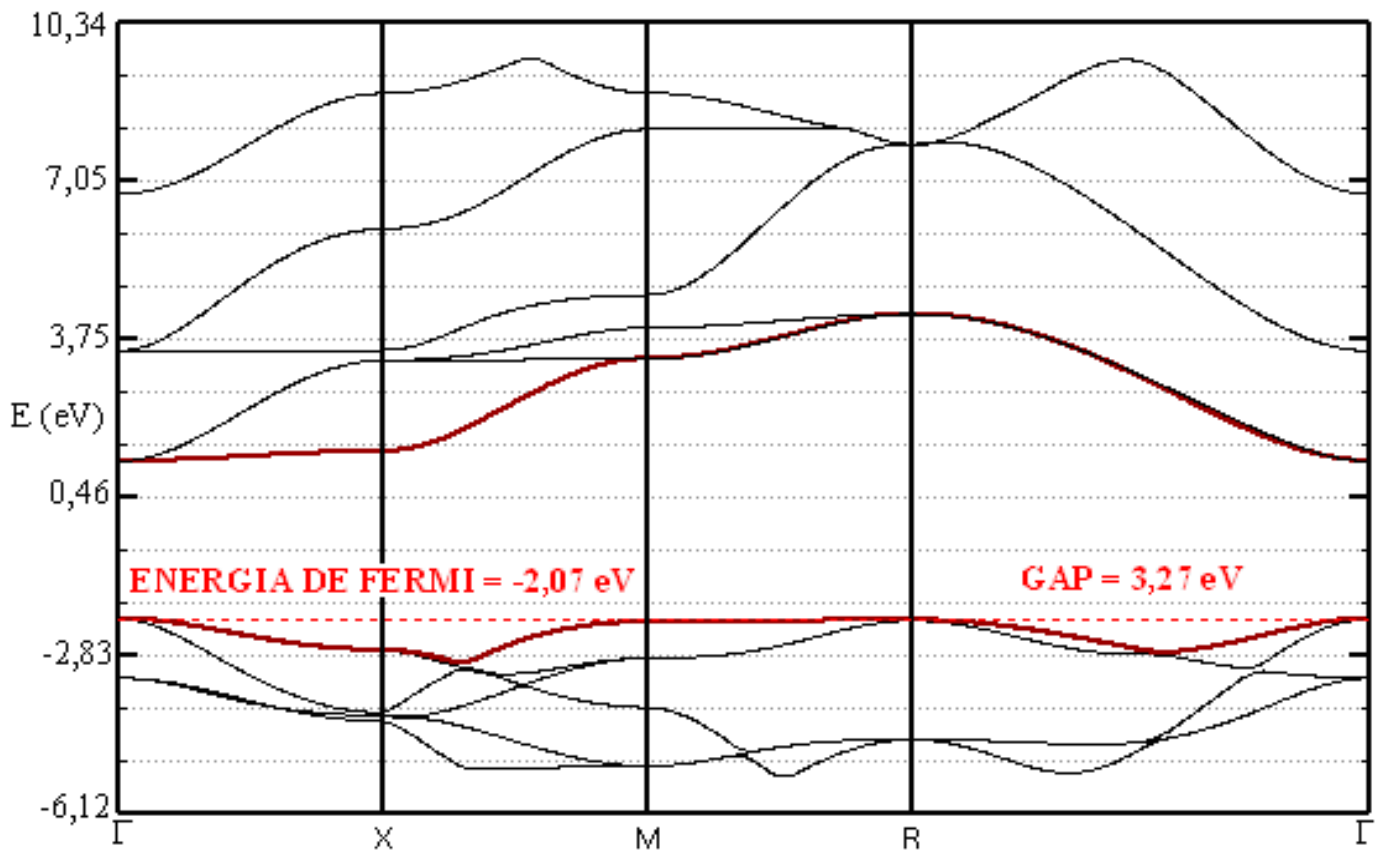


Figura 12: Estrutura de Bandas BaTiO<sub>3</sub> (B3PW)

Esta

a o funcional

B3LYP e um gap direto para o funcional B3PW. O BaTiO<sub>3</sub> possui a máxima energia na banda de valência (BV) no ponto R com o funcional B3LYP e no ponto  $\Gamma$  para o funcional B3PW. A mínima energia na banda de condução (BC) no ponto  $\Gamma$  para ambos os funcionais. Sendo o gap igual a diferença entre as energias da BC e a BV, seu valor é 3,29 eV e 3,27 eV para os funcionais B3LYP e B3PW, respectivamente.

A Tabela 3 fornece a energia (em eV) dos pontos simétricos da zona de Brillouin:

Tabela 3: BaTiO<sub>3</sub> Energia (eV) associada aos pontos simétricos da zona de Brillouin representadas nas Figuras 11 e 12.

|          | B3LYP  |              | B3PW           |              |
|----------|--------|--------------|----------------|--------------|
|          | BV     | BC           | BV             | BC           |
| $\Gamma$ | -2,154 | <b>1,398</b> | <b>- 2,071</b> | <b>1,203</b> |
| X        | -2,586 | 1,560        | -2,733         | 1,403        |

|          |               |       |        |       |
|----------|---------------|-------|--------|-------|
| <b>M</b> | -1,935        | 3,307 | -2,148 | 3,332 |
| <b>R</b> | <b>-1,890</b> | 4,182 | -2,106 | 4,269 |

Exceto no ponto  $\Gamma$ , o mesmo comportamento para o  $\text{BaZrO}_3$  acerca dos menores valores de energia calculados com o funcional B3PW, também é verificado para o  $\text{BaTiO}_3$ .

No ponto em questão, a menor energia da Banda de Valência foi calculada com o funcional B3LYP. Se a tendência do comportamento da energia (menores valores com o funcional B3PW) se mantivesse, o gap obtido com a utilização do funcional B3PW também seria indireto.

A energia mínima da banda de condução no ponto  $\Gamma$  e a configuração desta banda estão em concordância com resultados teóricos e experimentais (KHENATA et al., 2005; KCRMAR e FU, 2003; SAHA, SINHA, MOOKERJEE, 2000) e principalmente com o gap obtido experimentalmente por Wemple (WEMPLE, 1970) que é de 3,20 eV.

Khenata e Piskunov (KHENATA et al., 2005; PISKUNOV et al., 2004), através de cálculos DFT, encontraram o máximo da banda de valência no ponto R, determinando assim um gap indireto ( $R - \Gamma$ ) para o  $\text{BaTiO}_3$  de 1,83 eV e 3,42 eV respectivamente.

Todos esses resultados são comparados na Tabela 4 com resultados experimentais, como o obtido por XPS (espectroscopia fotoeletrônica de raio-X) por Battye e colaboradores (BATTYE; HÖCHST; GOLDMANN, 1976) que é de 3,20 eV, e também pelo obtido por Robertson (ROBERTSON, 2000) que é de 3,30 eV.

Tabela 4: Energia do Gap calculada com os funcionais B3LYP e B3PW para os sistemas  $\text{BaZrO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$  e comparada com outros resultados teóricos e experimentais

|                          | B3LYP   | B3PW    | Experimental               | Teórico                    |
|--------------------------|---------|---------|----------------------------|----------------------------|
| <b>BaZrO<sub>3</sub></b> | 4,85 eV | 4,77 eV | 5,33 eV (a)                | 3,23 eV (b)<br>3,20 eV (c) |
| <b>BaTiO<sub>3</sub></b> | 3,29 eV | 3,27 eV | 3,30 eV (a)<br>3,20 eV (d) | 1,83 eV (c)<br>3,42 eV (e) |

(a) (ROBERTSON, 2000), (b) (TERKI et al., 2005), (c) (KHENATA et al., 2005),  
(d) (BATTYE; HÖCHST; GOLDMANN, 1976), (e) (PISKUNOV et al., 2004)

Os valores teóricos obtidos para o gap dos dois sistemas são menores que os valores experimentais. É de conhecimento da comunidade científica que cálculos DFT realizados com aproximações locais e também não-locais costumam subestimar tais valores (KHENATA et al., 2005; TERKI et al., 2005; AHUJA; ERIKSSON; JOHANSSON, 2001; SAHA; SINHA; MOOKERJEE, 2000).

#### 5.4 Densidade de Estados do BaZrO<sub>3</sub>

Através da análise da Densidade de Estados Eletrônicos (DOS) para o BaZrO<sub>3</sub> nas Figuras 13 e 14, pode-se concluir que os átomos que mais contribuem para a Banda de Valência são os átomos Oxigênio, e para a Banda de Condução os átomos de Zircônio e Oxigênio, embora também exista uma contribuição pouco significativa dos átomos de Bário na a Banda de Condução.

Na análise numérica da densidade de estados também é possível determinar quais são os orbitais dos átomos que mais contribuem para tais bandas.

No caso do BaZrO<sub>3</sub>, a Banda de Valência é essencialmente dominada pelos orbitais O-2p, com uma pequena contribuição dos orbitais Zr-4d. Embora os orbitais s e p do Zr e s do Ba também contribuam, suas influências sobre a Banda de Valência são bem menores quando comparadas aos O-2p e Zr-4d. Na Banda de

Condução, a contribuição dos orbitais Zr-4d são superiores à dos O-2p, e foi verificada também uma discreta contribuição dos orbitais Ba-6s e Ba-5d

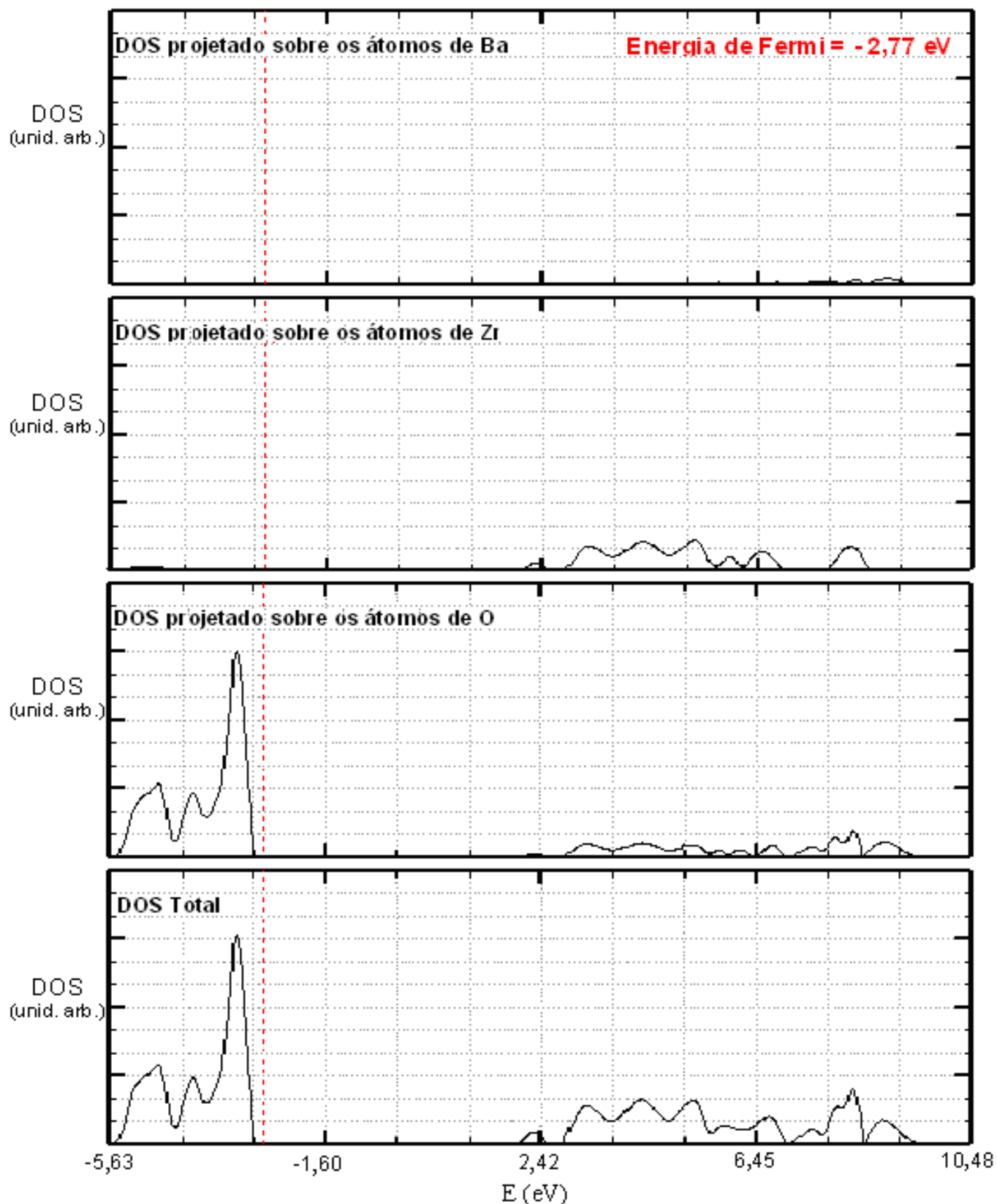


Figura 13: BaZrO<sub>3</sub> Projeção da densidade de estados (unid. arb.) com o funcional B3LYP

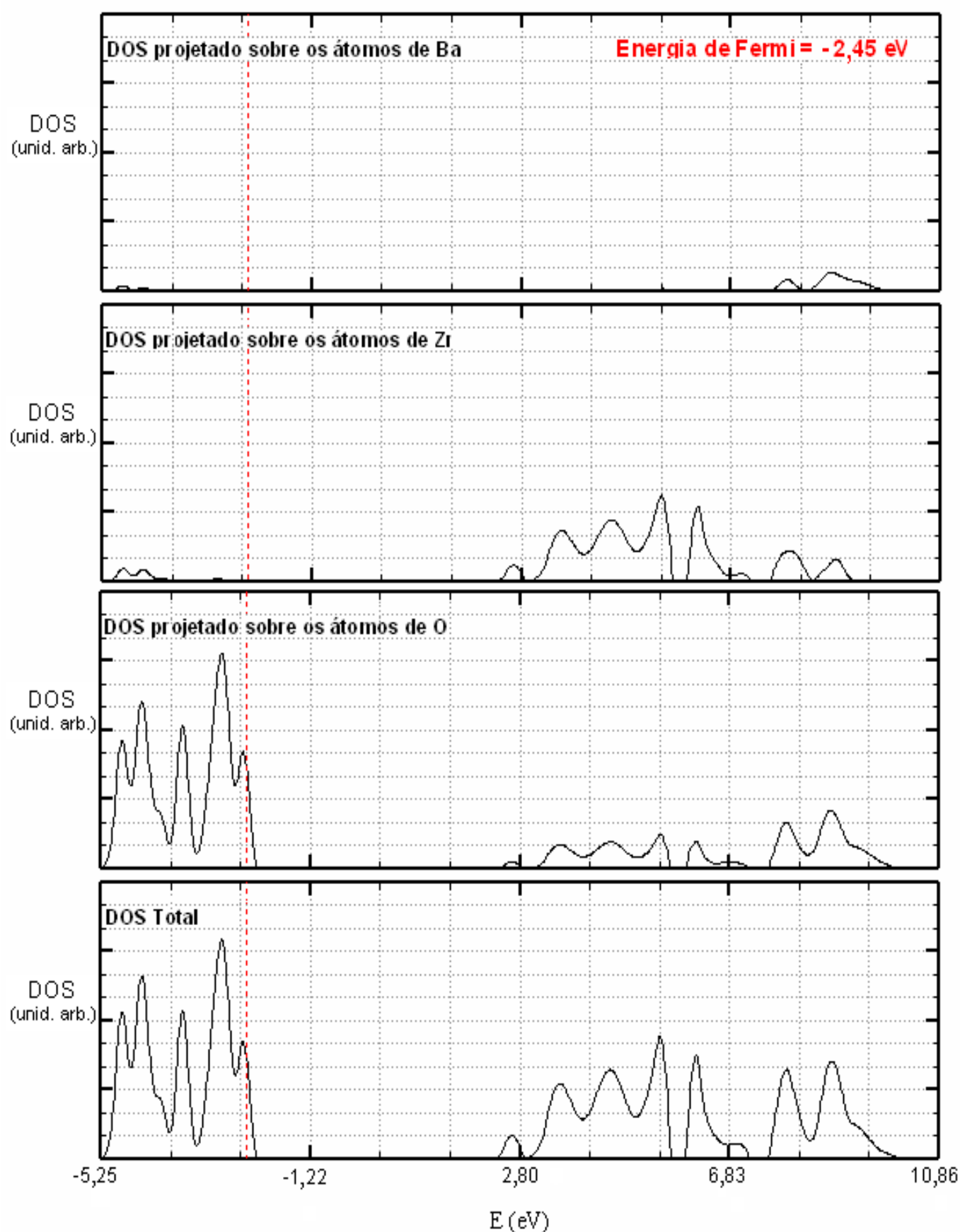


Figura 14: BaZrO<sub>3</sub> Projeção da densidade de estados (unid. arb.) com o funcional B3PW

Figura 13: Densidade de Estados BaZrO<sub>3</sub> - B3LYP (esquerda) e B3PW (direita).

### 5.5 Densidade de Estados do BaTiO<sub>3</sub>

De maneira análoga ao BaZrO<sub>3</sub>, a análise da Densidade de Estados Eletrônicos do BaTiO<sub>3</sub> realizada a partir das Figuras 15 e 16, mostra que os átomos que mais contribuem para a Banda Valência são os de Oxigênio, e para a Banda de Condução os átomos de Titânio e Oxigênio, sendo mais significativa a contribuição dos átomos de Titânio. Embora também exista uma contribuição pouco significativa dos átomos de bário para a Banda de Condução.

A Banda de Valência do BaTiO<sub>3</sub> é majoritariamente influenciada pelos orbitais O-2p, e com uma pequena contribuição dos orbitais Ti-3d. Já na Banda de Condução, a contribuição dos orbitais Ti-3d superam a contribuição dos orbitais O-2p.

A contribuição dos orbitais Ti-3d é nula no Nível de Fermi, mas aumenta significativamente com o aumento da energia. Contrariamente, a contribuição dos orbitais O-2p diminui com o aumento da energia.

Foi verificada a tendência de que os zirconatos apresentarem um gap superior aos titanatos. Isso é explicado pelo fato do gap aumentar com o nível dos orbitais d, ou seja, substituindo metais 3d por metais 4d ou 5d.

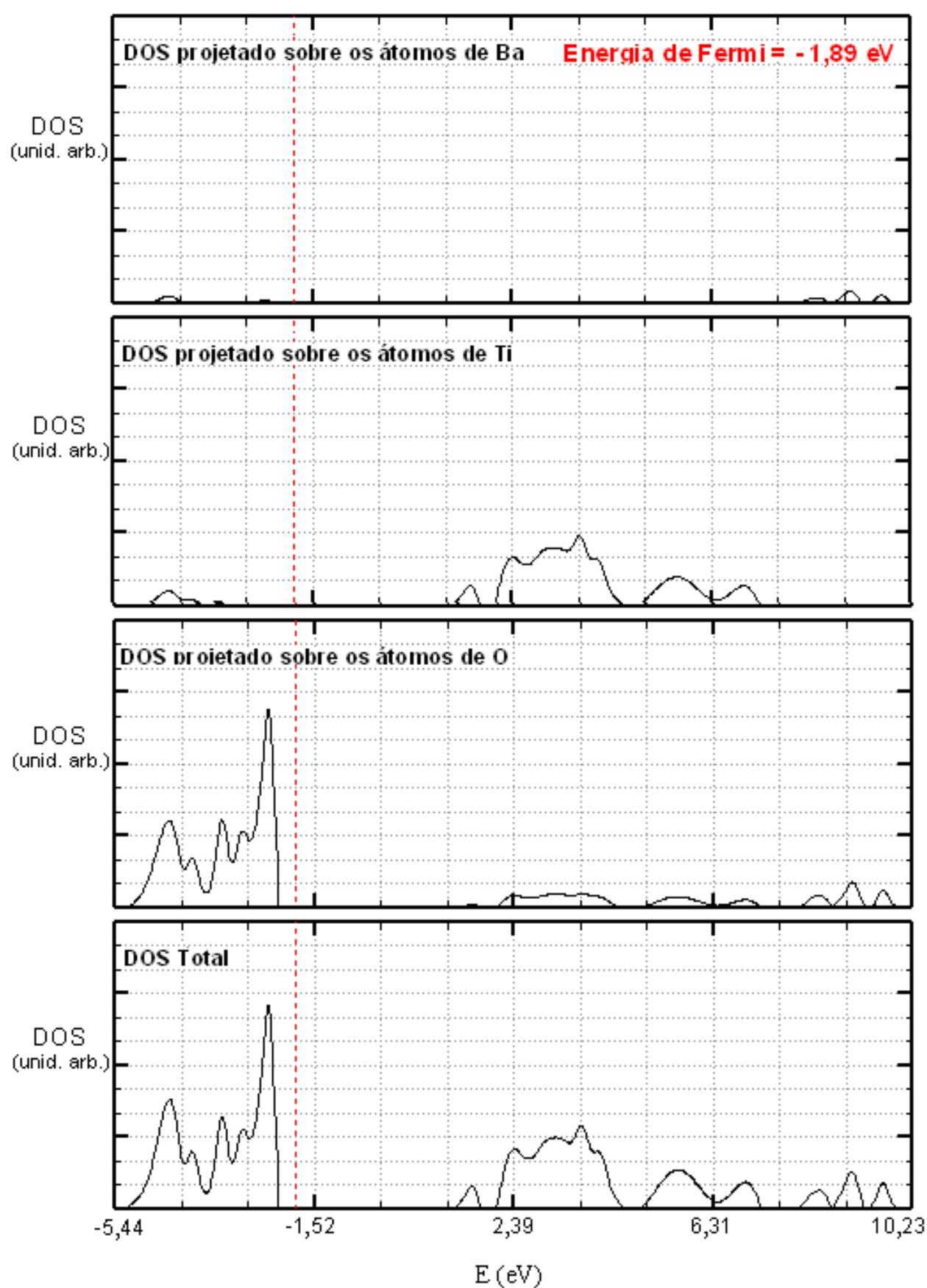


Figura 15: BaTiO<sub>3</sub> Projeção da densidade de estados (unid. arb.) com o funcional B3LYP

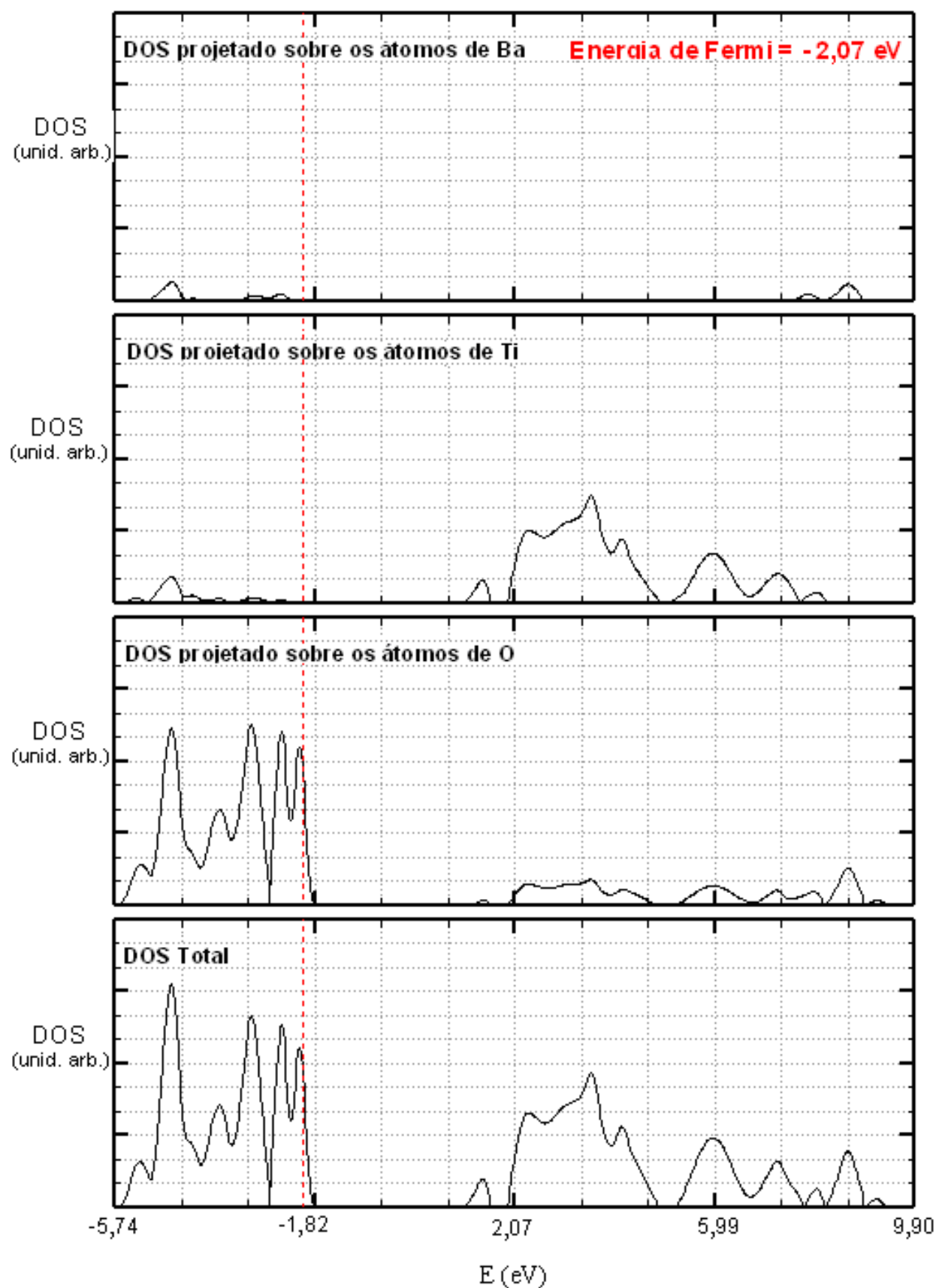


Figura 16: BaTiO<sub>3</sub> Projeção da densidade de estados (unid. arb.) com o funcional B3PW

Figura 14: Densidade de Estados BaTiO<sub>3</sub>- B3LYP (esquerda) e B3PW (direita).

## 5.6 Propriedades Elásticas

Resultados teóricos do cálculo dos coeficientes elásticos e do bulk *modulus* a partir das matrizes descritas anteriormente, bem como sua determinação a partir dos coeficientes elásticos e a comparação com outros resultados teóricos e experimentais seguem na Tabela 5 e Tabela 6 para o BaZrO<sub>3</sub>, e na Tabela 7 para o BaTiO<sub>3</sub>:

Tabela 5 BaZrO<sub>3</sub>: Parâmetro de rede  $a$  ( em Å) e os coeficientes elásticos  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{44}$  ( emGPa).

| $a$        | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{44}$ |
|------------|----------|----------|----------|
| 4,262      | 332,98   | 73,82    | 105,90   |
| B3LYP      |          |          |          |
| 4,225      | 395,96   | 111,71   | 113,74   |
| B3PW       |          |          |          |
| Teórico(a) | 322,50   | 79,00    | 70,00    |
| 4,207      |          |          |          |
| Teórico(b) | 336,00   | 95,00    | 89,50    |
| 4,154      |          |          |          |

(a) (TERKI et al., 2005), (b) (KING-SMITH et al.,1994)

Tabela 6 BaZrO<sub>3</sub>: Volume da cela unitária  $V$  (em Å<sup>3</sup>), *Bulk Modulus*  $B$  (em GPa), Módulo de Cisalhamento  $G$  (em GPa), Módulo de Young  $E$  (em GPa).



| $V$        | $B$                   | $G$    | $E$                   |
|------------|-----------------------|--------|-----------------------|
| B3LYP      | 154,14 <sup>(1)</sup> | 115,37 | 277,00 <sup>(1)</sup> |
| 77,42      | 160,21 <sup>(2)</sup> |        | 195,22 <sup>(2)</sup> |
| B3PW       | 159,77 <sup>(1)</sup> | 126,09 | 299,49 <sup>(1)</sup> |
| 75,42      | 206,46 <sup>(2)</sup> |        | 314,25 <sup>(2)</sup> |
| Teórico(a) | 157,00                | 91,00  | 229,00                |

|             |        |        |        |
|-------------|--------|--------|--------|
| 74,46       |        |        |        |
| Teórico(b)  | 175,30 | 102,00 | 256,00 |
| 71,68       |        |        |        |
| Teórico(c)  | 174,70 |        |        |
| 71,37       |        |        |        |
| Experim.(d) | 127,23 | 103,00 | 243,00 |
| 73,66       |        |        |        |

<sup>(1)</sup>a partir da matriz, <sup>(2)</sup>a partir dos coeficientes, (a) (TERKI et al., 2005), (b) (KING-SMITH & VANDERBIELT, 1994), (c) (KHENATA et al., 2005), (d) (YAMANAKA et al., 2005).

Tabela 7: BaTiO<sub>3</sub> Volume da cela unitária V (em Å<sup>3</sup>), *Bulk Modulus* B (em GPa), Coeficientes elásticos C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> e C<sub>44</sub> (em GPa), Módulo de Cisalhamento G (em GPa), Módulo de Young E (em GPa).

| V                       | B                     | C <sub>11</sub> | C <sub>12</sub> | C <sub>44</sub> | G      | E                     |
|-------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|-----------------------|
| B3LYP                   | 233,41 <sup>(1)</sup> | 437,00          | 114,03          | 210,47          | 190,88 | 449,98 <sup>(1)</sup> |
| 64,29                   | 221,69 <sup>(2)</sup> |                 |                 |                 |        | 444,94 <sup>(2)</sup> |
| Teórico <sup>(a)</sup>  | 172,00 <sup>(1)</sup> | 297,50          | 115,70          | 145,40          |        |                       |
| 65,94                   | 176,00 <sup>(2)</sup> |                 |                 |                 |        |                       |
| Teórico <sup>(b)</sup>  | 200,00 <sup>(2)</sup> | 351,00          | 125,00          | 139,00          |        |                       |
| 61,16                   |                       |                 |                 |                 |        |                       |
| Experim. <sup>(c)</sup> | 162,00 <sup>(2)</sup> | 206,00          | 140,00          | 126,00          |        |                       |
| 64,00                   |                       |                 |                 |                 |        |                       |

<sup>(1)</sup>a partir da matriz, <sup>(2)</sup>a partir dos coeficientes, <sup>(a)</sup>(PISKUNOV et al., 2004),

<sup>(b)</sup>(KING-SMITH e VANDERBILT, 1994), <sup>(c)</sup>(HELLWEGE e HELLWEGE, 1969).

No caso do BaTiO<sub>3</sub> os cálculos das constantes elásticas com o funcional B3PW não convergem.

Os valores do *bulk modulus* estão intimamente relacionados com o parâmetro de rede, conseqüentemente com o raio dos íons formadores de rede. Quanto maior o parâmetro de rede, menor o valor do *bulk modulus*.

As medidas experimentais dos coeficientes elásticos são feitas a partir de cristais que apresentam defeitos e também porosidade, enquanto que os cálculos teóricos assumem cristais perfeitos. Uma comparação entre os valores calculados e teóricos deve levar em conta estas diferenças.

Os valores do módulo de cisalhamento (G), módulo de Young (E) e *bulk modulus* obtidos a partir das matrizes são mais precisos do que os obtidos a partir dos coeficientes. Isso se deve ao fato de haver acumulação de erros quando os valores são determinados a partir dos coeficientes.

## 6 CONCLUSÕES

Os modelos periódicos e método mecânico-quântico periódico empregados neste trabalho permitiram a realização da análise das propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas dos materiais investigados: BaZrO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub>. A partir dos resultados realizados neste trabalho, podemos chegar as seguintes conclusões:

O parâmetro de rede  $a$  otimizado para a estrutura cúbica do BaZrO<sub>3</sub> é  $a_{\text{B3LYP}} = 4.262 \text{ \AA}$  e  $a_{\text{B3PW}} = 4.225 \text{ \AA}$ , e para a estrutura cúbica do BaTiO<sub>3</sub> é  $a_{\text{B3LYP}} = 4.006 \text{ \AA}$  e  $a_{\text{B3PW}} = 3.951 \text{ \AA}$  para os funcionais híbridos B3LYP E B3PW respectivamente. Tais valores estão em ótima concordância a resultados experimentais e teóricos disponíveis na literatura.

Os parâmetros elásticos como o *bulk modulus* e as constantes elásticas obtidos para o BaZrO<sub>3</sub>, apresentam uma melhor concordância com resultados disponíveis na literatura quando são calculados utilizando o funcional híbrido B3LYP.

A configuração da estrutura de bandas e o gap obtido para os dois sistemas estão em boa concordância com resultados teóricos e experimentais.

As análises da densidade de estados para as duas peroviskitas confirmam o domínio dos átomos de oxigênio na Banda de Valência e dos cátions na Banda de Condução.

Os cálculos de todas as propriedades estudadas são sensíveis ao funcional aplicado como também ao conjunto de funções de base usados para a descrição dos orbitais atômicos.

O funcional híbrido B3PW associado aos conjuntos de funções de base não reproduziu satisfatoriamente os resultados esperados, sugerindo, portanto, a

utilização de outros conjuntos de funções de base ou mesmo a otimização dos coeficientes gaussianos de tais funções.

## REFERÊNCIAS

AHUJA, R.; ERIKSSON, O.; JOHANSSON, B. Electronic and optical properties of  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$ . **Journal of Applied Physics**, v.90, n.4, p.1854-1859, 2001.

BLAHA, P. et al. **WIEN2K**, Viena University of Technology, Austria, 2002.

BARTOLOTTI, L.J.; FLURCHICK, K. An Introduction to Density Functional Theory. In: LIPKOWITZ, K.B; BOYD, D.B; **Reviews in Computational Chemistry**; New York: VCH Publishers, 1996. v.7, cap.4, p.187-216.

BATTYE, F.L.; HÖCHST, H.; GOLDMANN, A. Photoelectron studies of the  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$  valence states. **Solid State Communications**. v.19, p.269-271, 1976.

BECKE, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v.38, p. 3098-3100, 1988.

BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. **The Journal of Chemical Physics**, v.96, p.2155-2160, 1992a.

BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew–Wang generalized-gradient correlation correction **The Journal of Chemical Physics**, v. 97, p.9173-9177, 1992b.

BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v.98, p.5648-5652, 1993a.

BECKE, A.D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories **The Journal of Chemical Physics**, v.98, p.1372-1377, 1993b.

BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. **The Journal of Chemical Physics**, v.104, p.1040-1046, 1996.

BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v.107, p.8554-8560, 1997.

BUGAEV, L.A. et al. The experimental and theoretical study of Zr K-XAS in  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{BaZrO}_3$ . **Physica B**, v. 208, p.169-170, 1995.

CALLISTER JR, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2002.

CHEN, Z. et al. Theoretical investigation on  $\text{BaTiO}_3$  with periodic density functional theory BLYP method. **Chemical Physics**, v.270, p.253-261, 2001.

CUSTODIO, R. et al. **Tópicos de Química Quântica**, 1998. Disponível em [http://www.chemkeys.com/bra/md/tdqq\\_4/pdmq\\_2/pdmq\\_2.htm](http://www.chemkeys.com/bra/md/tdqq_4/pdmq_2/pdmq_2.htm). Acesso em: 20 fevereiro 2005.

CUSTODIO, R. et al. Quatro alternativas para resolver a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. **Química Nova**, v.25, n.1, p.159-170, 2002.

DARRIGAN, C. et al. Implementation of the Finite Field Perturbation Method in the CRYSTAL Program for Calculating the Dielectric Constant of Periodic Systems. **Journal of Computational Chemistry**, v.24, n.11, p.1305-1312, 2003.

DOVESI, R. et al. **CRYSTAL03 User's Manual**, University of Torino, Torino, 2003.

EGLITIS, R.I. et al. Quantum chemical modelling of 'green' luminescence in self activated perovskite-type oxides. **Solid State Communications**, v.126, p.301-304, 2003a.

EGLITIS, R.I. et al. First-principles calculation of perovskite thin films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.5, p.129-134, 2003b.

EISBERG, R; RESNICK, R. **Física Quântica** Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas, Rio de Janeiro: Editora Campus Ltda, 1979, 13ª edição, cap.13, p. 578-583.

EL-AZHARY, A.A.; SUTER, H.U. "Comparison between optimized geometries and vibrational frequencies calculated by the DFT methods." **Journal of Physical Chemistry**, v.100, n.37, p.15056-15063, 1996.

FAZZIO, A.; CANUTO, S.; VIANNA, J.D. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**. Editora Livraria da Física, 2004.

GALASSO, F.S. **Perovskite and High Tc Superconductors**. New York: Gordon and Breach Science Publisher, 1990.

GALBRAITH, J. M; SCHAEFER, H.F. Concerning the applicability of density functional methods to atomic and molecular negative ions. **Chemical Physics Letters**, v.105, p.862-864, 1996.

GRINBERG, I.; COOPER, V.R.; RAPPE, A.M. Oxide chemistry and local structure of  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  studied by density-functional theory supercell calculations. **Physical Review B**, v.69, p.144118-1-14118-17, 2004.

HEIFETS, E. et al. *Ab initio* modeling of surface structure for  $\text{SrTiO}_3$  perovskite crystal. **Physical Review B**, v.64, p.235417-1-235417-5, 2001.

HEIFETS, E. et al. First-principles calculation for  $\text{SrTiO}_3$  (1 0 0) surface structure. **Surface Science**, v.513, p.211-220, 2002.

HELLWEGE, K.H.; HELLWEGE, A.M. **Ferroelectrics and Related Substances**, Berlin: Landolt-Bornstein Springer Verlag, New Series, v.3, 1969.

HERTWIG, R.H.; KOCH, W. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP?. [Chemical Physics Letters](#), v.268, n.5, p.345-351, 1997.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v.136, p. 864-841, 1964.

HOLTHAUSEN, M.C.; MOHR, M.; KOCH, W. The performance of density functional Hartree-Fock hybrid methods the bonding in cationic first-row transition metal methylene complexes. **Chemical Physics Letters**, v.240, p.245-252, 1995.

JUHAS, P. et al. Correlation between the structure and dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Sc}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ti/Zr})\text{O}_3$  relaxors. **Physical Review B**, v.69, p.214101-1-214101-13, 2004.

KCRMAR, M.; FU, C.L. Structural and electronic properties of  $\text{BaTiO}_3$  slabs: Mechanism for surface conduction. **Physical Review B**, v 68, p.115404-1-11504-7, 2003.

KING-SMITH, R.D.; VANDERBILT, D. First-principles investigation of ferroelectric in perovskite compounds. **Physical Review B**, v.49, n.9, p.5828-5844, 1994.

KHENATA, R. et al. First-principle calculation of structural, electronic and optical properties of BaTiO<sub>3</sub> and BaZrO<sub>3</sub> under hydrostatic pressure. **Solid State Communication**, v.136, p.120-125, 2005.

KOKALJ, A. XCrySDen-a new program for displaying crystalline structures and electron densities. [Journal Molecular Graphics Modelling](#), v.17, p.176-179, 1999.

LAZARO, S. et al. Structural and electronic properties of PbTiO<sub>3</sub> slabs: a DFT periodic study. **Surface Science**, v.552, p.149-159, 2004.

LAZARO, S. et al. Propriedades eletrônicas e estruturais do PbTiO<sub>3</sub>: Teoria do Funcional de Densidade Aplicada a Modelos Periódicos. **Química Nova**, v.28, n.1, p.10-18, 2005.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v.37, p.785-789, 1988.

LEVINE, I.N. **Quantum Chemistry**, 4 ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1991.

LONGO, E. et al. Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>: Photoluminescent properties and structural disorder. **Physical Review B**, v.69, p.125115-1-125115-7, 2004.

MORGON, N.H.; CUSTODIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova**, v.18, p.44-54, 1995.

MÜNCH, W. et al. A quantum molecular dynamics study of the cubic phase of BaTiO<sub>3</sub> and BaZrO<sub>3</sub>. **Solid State Ionics**, v.97, p.39-44, 1997.

MURPHY, R.B.; PHILIPP, D.M.; FRIESNER, R.A. Frozen orbital QM/MM methods for density functional theory. **Chemical Physics Letters**, v.1-2, n.321, p. 113-120, 2000.  
PERDEW, J.P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v.45, p.13244-13249, 1992.

PISKUNOV, S. et al. Bulk properties and electronic structure of  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  perovskites: an *ab initio* HF/DFT study. **Computational Materials Science**, v. 29, p.165-178, 2004.

ROBERTSON, J. Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v.18, p.1785-1781, 2000.

SAHA, S.; SINHA, T. P.; MOOKERJEE, A. Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric  $\text{BaTiO}_3$ . **Physical Review B**, v.62, n.13, p.8828-8834, 2000.

SAHNOUM, M. et al. Full potential calculation of structural, electronic and optical properties of  $\text{KMgO}_3$ . **Materials Chemistry and Physics**, v.91, p.185-191, 2005.

SAMBRANO, J.R; et al. "A theoretical analysis on intramolecular proton transfer of  $\alpha$  - alanine in aqueous medium". **Chemical Physics Letters**, v.294 p.1-1, 1998.

SCHMIDER, L.; BECKE, A.D. Optimized density functionals from the extended G2 test set. **The Journal of Chemical Physics**, v.108, p.9624-9631, 1998.

SENSATO, F.R. et al. Electronic and structural properties of  $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  solid solutions: a periodic DFT study. **Catalysis Today**, v.85, n.2-4, p.145-152, 2003.

STACHIOTTI, M.G. Ferroelectricity in  $\text{BaTiO}_3$  nanoscopic structures. **Applied Physics Letters**. v.84, p.251-253, 2004.

TERKI, R. et al. Full potential calculation of structural, elastic and electronic properties of  $\text{BaZrO}_3$  and  $\text{SrZrO}_3$ . **Physica Status Solid B**, v. 242, n.5, p.1054-1062, 2005.

YAMANAKA, S. et al. Thermophysical properties of  $\text{BaUO}_3$ . [Journal of Nuclear Materials](#), v.294, n.1, p.99-103, 2001.

YAMANAKA, S. et al. Thermophysical properties of  $\text{BaZrO}_3$  and  $\text{BaCeO}_3$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v.359, p.109-113, 2003.

YAMANAKA, S. et al. Thermochemical and thermophysical properties of alkaline-earth perovskites. **Journal of Nuclear Materials**, v.344, p.61-66, 2005.

WEMPLE, S.H. Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in  $\text{BaTiO}_3$ . **Physical Review B**, v.2, p. 2679–2689, 1970.

XUE, X.Y.; WANG, C.L.; ZHONG, W.L. The atomic and electronic structure of the  $\text{TiO}^{2-}$ - and  $\text{BaO}$ -terminated  $\text{BaTiO}_3(001)$  surfaces in a paraelectric phase. **Surface Science**. v.550, p.73-80, 2004.

## APROXIMAÇÕES POLINOMIAIS DA CURVA DE ENERGIA EM FUNÇÃO DE $\delta$ PARA O CÁLCULO DO *BULK MODULUS* COM O FUNCIONAL B3LYP.

Para o cálculo do *bulk modulus* B e das constantes foram necessárias aproximações polinomiais. A seguir seguem os valores das energias (em hartree) em função de  $\delta$  na Tabela 8 obtidos com o funcional B3LYP para o sistema BaZrO<sub>3</sub>.

Tabela 8: BaZrO<sub>3</sub>: Energia (em hartree) para para diferentes valores de  $\delta$ , calculadas com o funcional B3LYP.

| $\delta$ | Energia             |
|----------|---------------------|
| -0,060   | -11653,054996110000 |
| -0,050   | -11653,072723192000 |
| -0,035   | -11653,082903469000 |
| -0,030   | -11653,088220843000 |
| -0,025   | -11653,093274864000 |
| -0,020   | -11653,097554752000 |
| -0,015   | -11653,096843002000 |
| -0,010   | -11653,100643989000 |
| -0,005   | -11653,104697571000 |
| 0,000    | -11653,104855997000 |
| 0,005    | -11653,104227378000 |
| 0,010    | -11653,103558808000 |
| 0,015    | -11653,102543437000 |
| 0,020    | -11653,10000943     |
| 0,025    | -11653,09753046     |
| 0,030    | -11653,095122180000 |
| 0,035    | -11653,0930550000   |
| 0,050    | -11653,0949338000   |
| 0,060    | -11653,064403563000 |

Plotando a curva da energia em função de  $\delta$  obteve-se o gráfico da Figura 17, e com as aproximações polinomiais em função do grau do polinômio P, os valores do coeficiente de segundo grau (b) dos polinômios seguem na Tabela 9, juntamente com os respectivos erros.

Tabela 9: BaZrO<sub>3</sub> (B3LYP): Valores do coeficiente de segundo grau (b) para diferentes graus de aproximações polinomiais (P).

|       | 3                   | 4        | 5        | 6        | 7        |
|-------|---------------------|----------|----------|----------|----------|
| 0,030 | -11653,095122180000 |          |          |          |          |
| 0,035 | -11653,0930550000   | 12,31686 |          |          |          |
| 0,050 | -11653,0949338000   | 11,65377 | 11,37484 | 13,48298 | 15,52513 |
| 0,060 | -11653,064403563000 | 0,84077  | 0,52153  | 0,86801  | 0,80674  |

O menor erro da aproximação polinomial de deve à aproximação de grau 3. Ajustando a curva para esse grau de polinômio e excluindo alguns pontos, a energia é representada pela função:

$$E = -11653,10447 - 0,02473\delta + 12,31686\delta^2 - 12,10437\delta^3$$

(36)

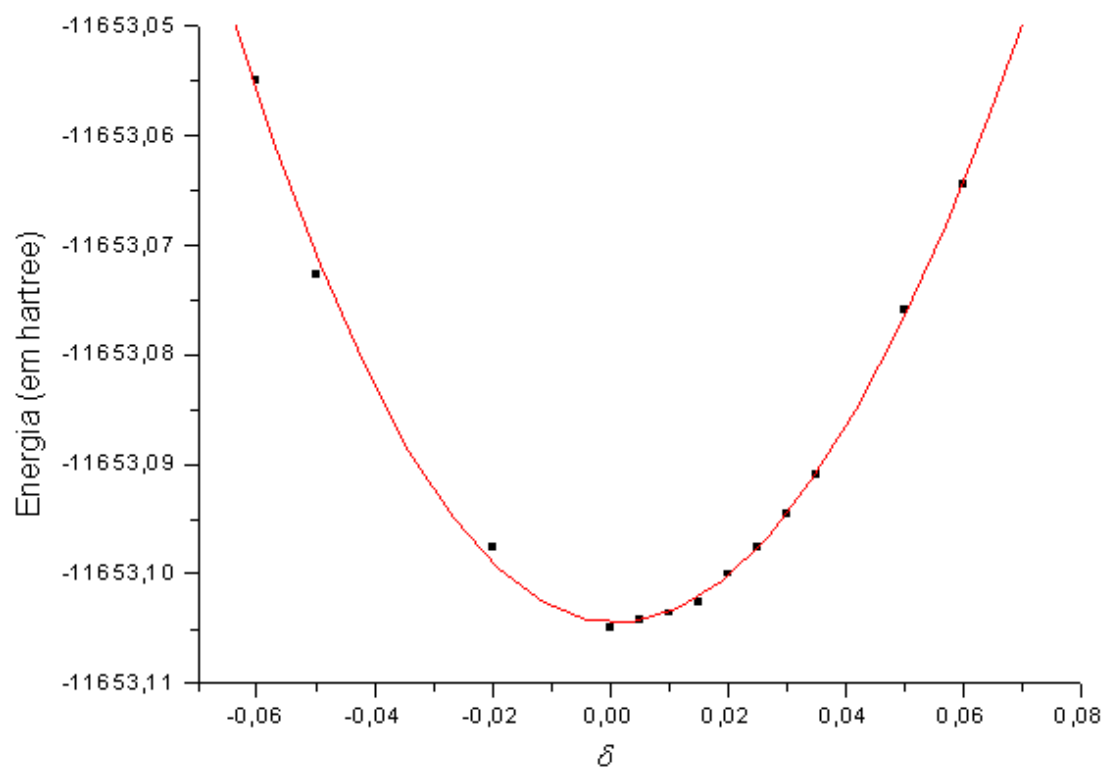


Figura 18: BaZrO<sub>3</sub> (B3LYP): Gráfico da Energia em função de  $\delta$  ajustada para um polinômio de grau 3.

**APROXIMAÇÕES POLINOMIAIS DA CURVA DE ENERGIA EM FUNÇÃO DE  $\delta$  PARA O CÁLCULO DO BULK MODULUS COM O FUNCIONAL B3PW.**

De maneira análoga com os resultados obtidos utilizando o funcional B3PW os dados da energia em função de  $\delta$  seguem na Tabela 10 e na Figura 19.

Tabela 10: BaZrO<sub>3</sub>: Energia (em hartree) para para diferentes valores de  $\delta$  , calculadas com o funcional B3PW.

$\delta$

Energia

|        |                     |
|--------|---------------------|
| -0,060 | -11653,562673995000 |
| -0,050 | -11653,580949887000 |
| -0,035 | -11653,601255257000 |
| -0,031 | -11653,595567779000 |
| -0,026 | -11653,599924330000 |
| -0,022 | -11653,603509010000 |
| -0,018 | -11653,607158341000 |
| -0,013 | -11653,610129388000 |
| -0,009 | -11653,608056139000 |
| -0,004 | -11653,610659263000 |
| 0,000  | -11653,615261299000 |
| 0,004  | -11653,61486803     |
| 0,009  | -11653,61410757     |
| 0,013  | -11653,612726900000 |
| 0,018  | -11653,611495290000 |
| 0,022  | -11653,609296291000 |
| 0,026  | -11653,607257853000 |
| 0,031  | -11653,604585343000 |
| 0,035  | -11653,601605462000 |
| 0,050  | -11653,588650423000 |
| 0,060  | -11653,576011421000 |

A curva da energia em função de  $\delta$  é mostrada na Figura 19. As aproximações polinomiais em função do grau do polinômio P, os valores do coeficiente de segundo grau (b), dos polinômios seguem na Tabela 11, juntamente com os respectivos erros.

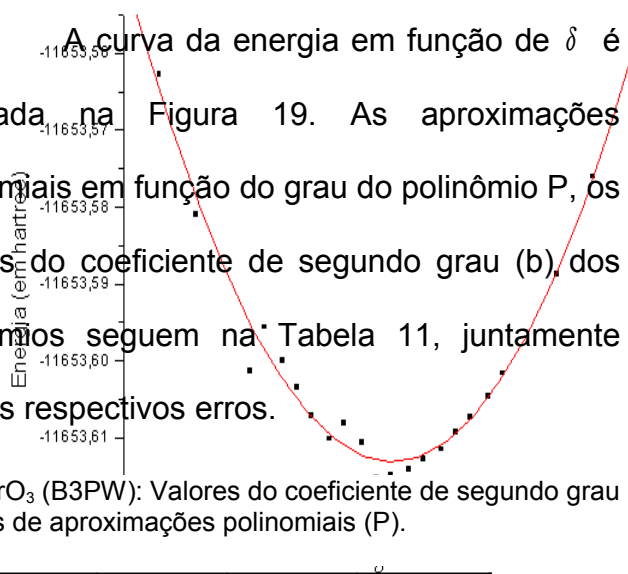


Tabela 11: BaZrO<sub>3</sub> (B3PW): Valores do coeficiente de segundo grau (b) para diferentes graus de aproximações polinomiais (P).

| P                   | 2        | 3        | 4       |
|---------------------|----------|----------|---------|
| -11653,612726900000 | 12,43729 | 13,30026 | 0,98346 |
| -11653,611495290000 | 0,89991  | 0,86626  | 0,72548 |

Figura 19: Gráfico da Energia em função de  $\delta$  plotado a partir dos dados da Tabela 10.

O menor erro da aproximação polinomial, também como no caso do funcional B3LYP, se deve à aproximação de grau 3.

Ajustando a curva para esse grau de polinômio e excluindo alguns pontos, a energia é representada pela função abaixo e pelo gráfico da Figura 20.

$$E = -11653,61419 - 0,06335\delta + 12,43729\delta^2 - 13,89468\delta^3 \quad (37)$$

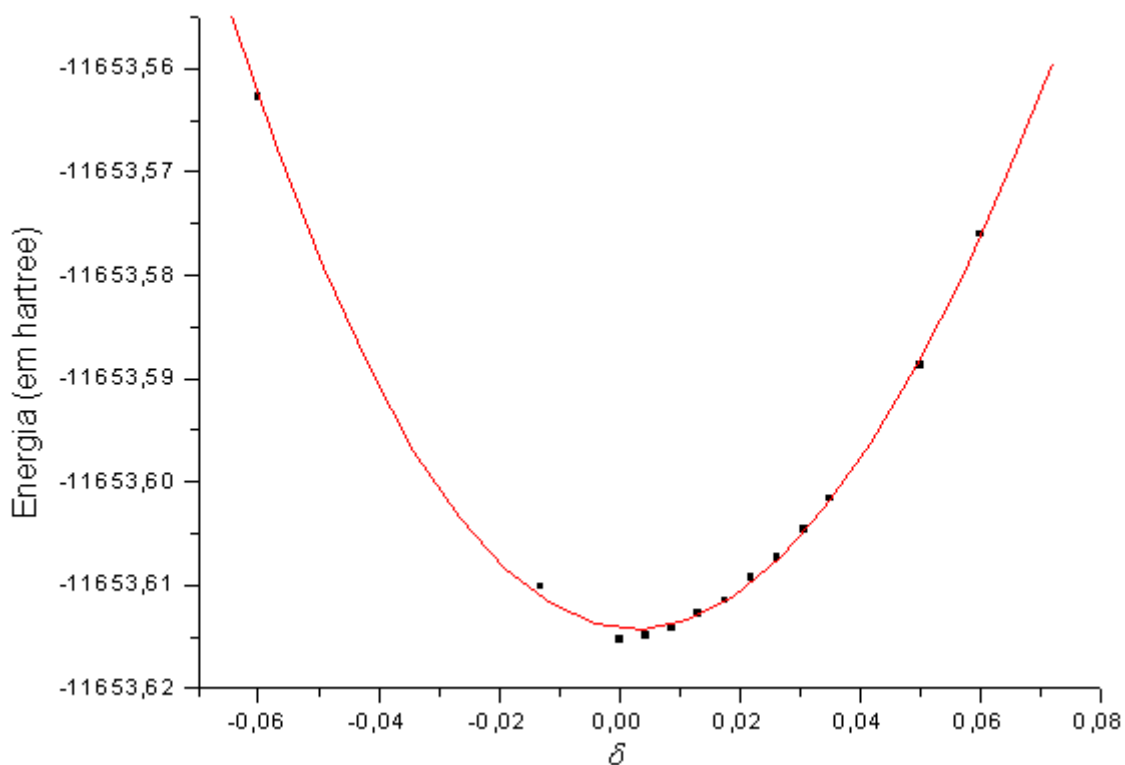


Figura 20:  $\text{BaZrO}_3$  (B3PW): Gráfico da Energia em função de  $\delta$  ajustada para um polinômio de grau 3.

### APROXIMAÇÕES POLINOMIAIS DA CURVA DE ENERGIA EM FUNÇÃO DE $\delta$ PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE MICROSCÓPICO $C_{11}$ DO $\text{BaZrO}_3$ COM O FUNCIONAL B3LYP.

Tabela 12:  $\text{BaZrO}_3$  Valores do coeficiente de segundo grau (b) para diferentes aproximações polinomiais (P) na determinação do coeficiente microscópico  $C_{11}$ .

| P    | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| b    | 3,41317 | 3,42486 | 3,94043 | 3,93964 | 4,62244 | 4,72751 |
| erro | 0,14895 | 0,06373 | 0,20628 | 0,23057 | 0,35454 | 0,37725 |

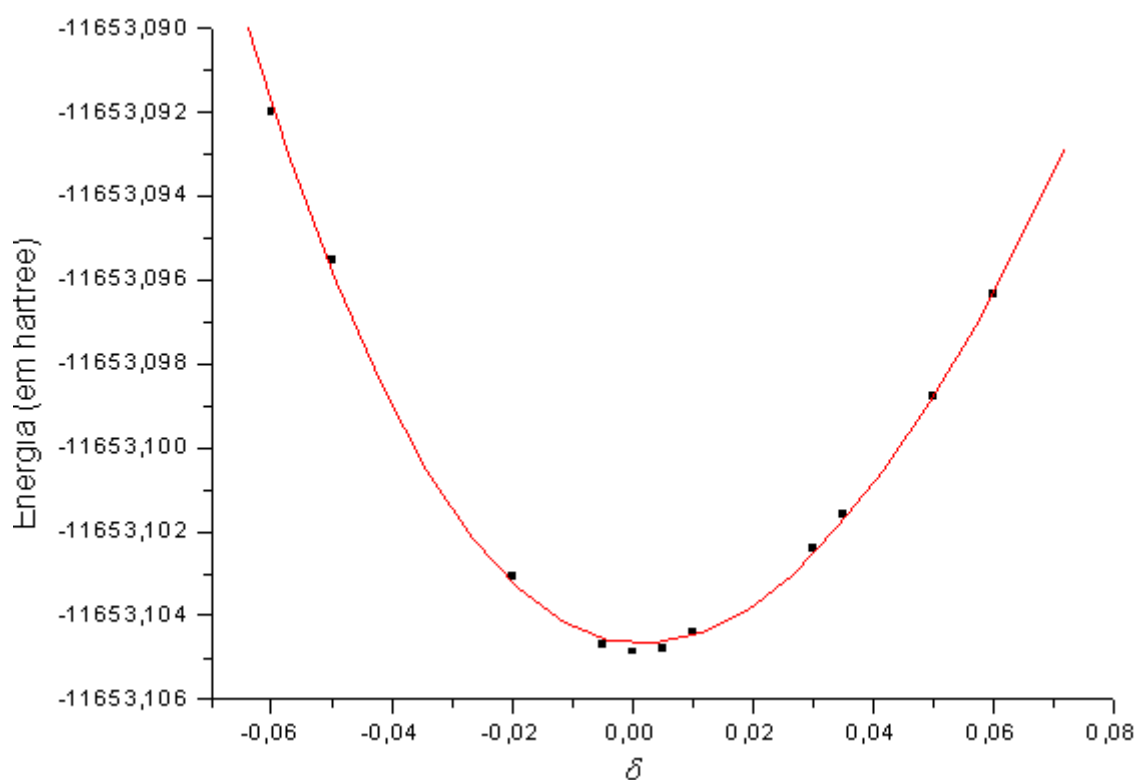


Figura 21:  $C_{11}$  Gráfico da Energia em função de  $\delta$  ajustada por um polinômio de grau 3.

## APÊNDICE D

### APROXIMAÇÕES POLINOMIAIS DA CURVA DE ENERGIA EM FUNÇÃO DE $\delta$ PARA O CÁLCULO DA DIFERENÇA DOS COEFICIENTES $C_{11}$ – $C_{12}$ DO $\text{BaZrO}_3$ COM O FUNCIONAL B3LYP.

Tabela 13:  $\text{BaZrO}_3$  Valores do coeficiente de segundo grau (b) para diferentes aproximações polinomiais (P) na determinação da diferença dos coeficientes microscópicos  $C_{11}$ – $C_{12}$ .

| P    |  | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       |
|------|--|---------|---------|---------|---------|---------|
| b    |  | 4,91719 | 4,91719 | 5,49239 | 5,49239 | 6,88642 |
| erro |  | 0,08621 | 0,09216 | 0,35032 | 0,38376 | 0,32210 |

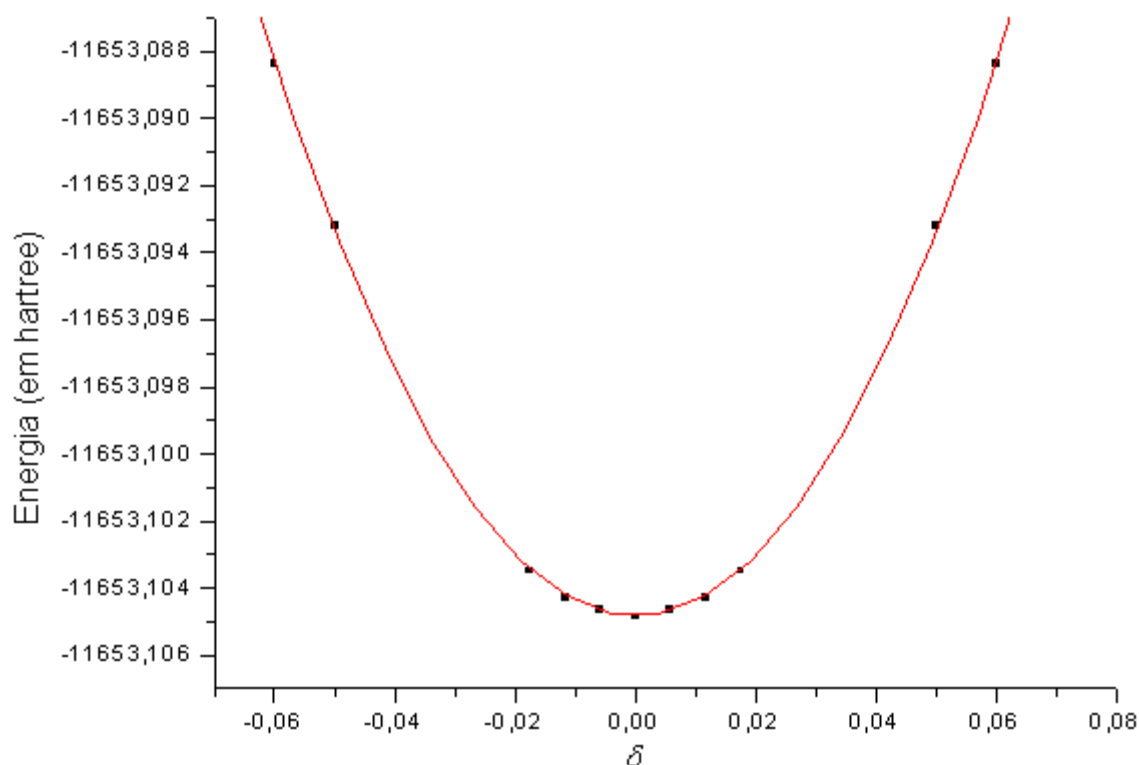


Figura 22: C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub> Gráfico da Energia em função de  $\delta$  ajustada por um polinômio de grau 2.

## APÊNDICE E

### APROXIMAÇÕES POLINOMIAIS DA CURVA DE ENERGIA EM FUNÇÃO DE $\delta$ PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE MICROSCÓPICO C<sub>44</sub> DO BaZrO<sub>3</sub> COM O FUNCIONAL B3LYP.

Tabela 14: BaZrO<sub>3</sub> Valores do coeficiente de segundo grau (b) para diferentes aproximações polinomiais (P) na determinação do coeficiente microscópico C<sub>44</sub>.

| P    | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|
| b    | 3,93522 | 3,93522 | 3,96065 | 3,96065 | 5,12429 |
| erro | 0,07473 | 0,07989 | 0,35300 | 0,38669 | 0,90967 |

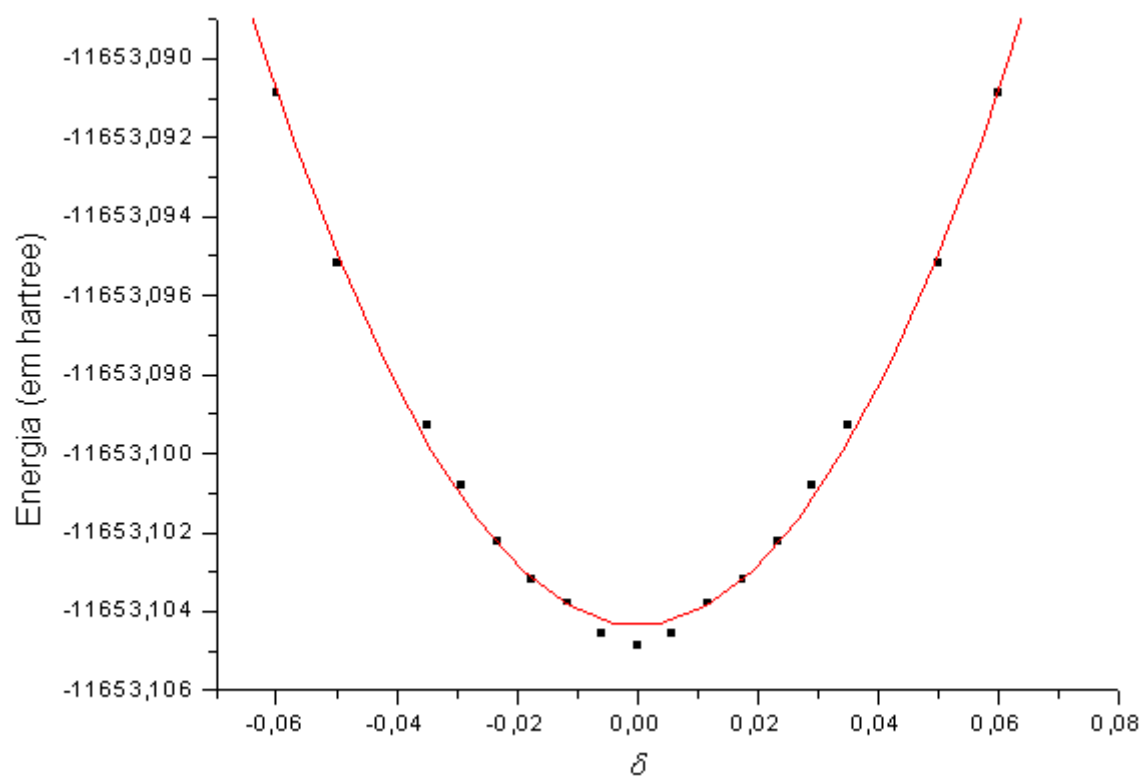


Figura 23: C<sub>44</sub> Gráfico da Energia em função de  $\delta$  ajustada por um polinômio de grau 2.