

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
CAMPUS DE BAURU**

NÉLIO HENRIQUE NICOLETI

MODELAGEM COMPUTACIONAL DE ÓXIDOS DA FAMÍLIA DAS PEROVSKITAS

Bauru

2011

NÉLIO HENRIQUE NICOLETI

MODELAGEM COMPUTACIONAL DE ÓXIDOS DA FAMÍLIA DAS PEROVSKITAS

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor 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. Júlio Ricardo Sambrano.

Orientador: Prof. Dr. Júlio Ricardo Sambrano.

Bauru

2011

A minha esposa, por todo amor, compreensão e amizade... sem você nada seria possível. A minha família, por todo apoio e ajuda, muito obrigado. À memória da senhora Augusta e do senhor Ary, pessoas maravilhosas que tive em minha vida e cujas palavras jamais esquecerei, fiquem com Deus.

AGRADECIMENTOS

A meu orientador Prof. Dr. Júlio Ricardo Sambrano, obrigado pela oportunidade, pelo apoio, pelas ideias e dedicação durante esta jornada.

Ao Prof. Dr. Norge Cruz Hernández, obrigado pela ajuda, pelas discussões e também pelas risadas.

A José Sanchez Mariscal e família, obrigado pelos seus ensinamentos, amizade e pelas conversas durante o café.

À Universidade Estadual Paulista (UNESP) e à Universidad de Sevilla (US).

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais (POSMAT).

Ao Departamento de Matemática da UNESP/Bauru-Br e Departamento de Física Aplicada I da US/Sevilha-Es .

À Secretaria de Educação do Estado de São Paulo e à E. E. Cônego Francisco Ferreira Delgado Júnior, pelo apoio.

Ao Grupo de Modelagem e Simulação Computacional (GMSC), em especial a Prescila, Naiara, Melânia, Amanda e Gustavo.

Ao grupo do LIEC, em especial a Valéria.

ÀO GRID da UNESP pelos equipamentos e à CAPES, FAPESP, CNPq, MAEC e AECID pela ajuda financeira e equipamentos.

Aos amigos de sempre Thiago, Ivan, Fernando, Mateus e Fabiano.

E a todos aqueles que, de alguma forma estiveram, ao meu lado, muito obrigado.

Não leve essa aula muito a sério... apenas relaxe e desfrute dela. Vou contar para vocês como a natureza se comporta. Se você admitir simplesmente que ela tem esse comportamento, você a considerará encantadora e cativante. Não fique dizendo para si próprio: “Mas como ela pode ser assim?” porque, nesse caso, você entrará em um beco sem saída do qual ninguém escapou ainda. Ninguém sabe como a natureza pode ser assim.

Richard Feynman

RESUMO

Neste trabalho, aplicamos cálculos mecânicos-quânticos em sistemas periódicos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) na descrição das propriedades estruturais e eletrônicas de óxidos metálicos tipo perovskitas: PbTiO_3 , $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, PbZrO_3 e $\text{LaAl}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{2,875}$. Esse estudo possibilitou a identificação dos átomos que mais contribuem para a estrutura de bandas e também as energias na região entre a banda de valência e a banda de condução (*band gap*). Além de permitir a identificação de possíveis transições de fase no $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ e do mecanismo de condução iônica no $\text{LaAl}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{2,875}$. Os resultados são comparados com dados experimentais disponíveis na literatura e discutidos em termos da densidade de estados (DOS), estruturas de banda (EB), densidade de carga e parâmetros estruturais.

Palavras-chave: Perovskitas, DFT, Estrutura Eletrônica, Transição de fase, Condutividade Iônica.

ABSTRACT

In this work, we apply quantum-mechanical calculations in periodic system, using the Density Functional Theory (DFT), to the description of structural and electronic properties of metal oxides type perovskites: PbTiO_3 , $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, PbZrO_3 and $\text{LaAl}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{2,875}$. This study enabled the identification of the atoms that contribute most to the structure bands and also the energies in the region between the valence band and the conduction band (band gap). Allowing the identification of possible phase transitions in $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ and the mechanism of ion conduction in $\text{LaAl}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{2,875}$. The results are compared with experimental data available in literature and discussed in terms of density of states (DOS), band structures (EB), charge density and structural parameter.

Key Words: Perovskites, DFT, Electronic Structure, Phase transition, ionic conductivity.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Fluxograma para a otimização de geometria	55
Figura 2.2: Primeira zona de Brillouin de uma rede FCC, ilustrando os pontos de alta simetria	60
Figura 2.3: Representação das interações entre as partículas de um sistema. Raio de corte r_c e r_l (dado por: $r_l = r_c + \Delta r$), definem a faixa para as listas de vizinhos de Verlet	79
Figura 2.4: Representação para a condução eletrônica: a) material condutor, b) isolante e c) semicondutor	83
Figura 3.1: Representação da estrutura ABO_3 cúbica de uma perovskita ideal	86
Figura 3.2: Representação da estrutura ABO_3 cúbica de uma perovskita ideal, considerando uma visão a partir do octaedro formado ao redor do cátion B	87
Figura 3.3: Diagrama de fase do PZT apresentado por Jaffe	90
Figura 3.4: Diagrama de fase para o PZT apresentado por Noheda e colaboradores, variação da temperatura (T(K)) em função da concentração de Titânio (% Ti) no $PbZrO_3$	91
Figura 3.5: Esquema de funcionamento de uma célula combustível do tipo óxido sólido	93
Figura 4.1: Representação da célula unitária para o PT e PZ, onde X é substituído por Ti no $PbTiO_3$ e Zr no $PbZrO_3$. Sendo que: a) estrutura tetragonal e b) estrutura cúbica	96
Figura 4.2: Representação da supercélula 2x2x2 para o PZT. Em destaque a unidade da célula unitária (fundo azul), sendo que: a) esquema utilizado para a estrutura cúbica e tetragonal e b) esquema utilizado para a estrutura monoclinica	97

Figura 4.3: Representação da supercélula 2x2x2 para o LAM, a esfera azul claro (V) indica a vacância de oxigênio	101
Figura 4.4: Conformações obtidas pela troca de Al por Mg (na proporção 4/1) e a criação de vacâncias pela retirada de átomos de oxigênio (para cada 2 átomos de Mg retiramos 1 de oxigênio mantendo a eletroneutralidade)	102
Figura 4.5: Representação de uma possível condução de oxigênio da posição A até a vacância B	103
Figura 5.1: Pontos de alta simetria da zona de Brillouin: a) Pontos $\Gamma = (0; 0; 0)$, $A = (\frac{1}{2}; 0; 0)$, $Y = (0; \frac{1}{2}; 0)$, $M = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$, $Y' = (0; 0; \frac{1}{2})$, $M' = (\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2})$, $A' = (0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$, $R = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ para a fase monoclinica do PZT; b) Pontos $\Gamma = (0; 0; 0)$, $X = (\frac{1}{2}; 0; 0)$, $M = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$ e $R = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ para a fase tetragonal do PT, PZT e PZ; c) Pontos $\Gamma = (0; 0; 0)$, $X = (\frac{1}{2}; 0; 0)$, $M = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$, $Z = (0; 0; \frac{1}{2})$, $A = (\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2})$ e $R = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ para a fase cúbica do PT, PZT e PZ	110
Figura 5.2: EB e DOS total para o PT nas fases: a) tetragonal (PT_T) e b) cúbica (PT_C). O zero da escala de energia foi ajustado segundo a energia de Fermi	112
Figura 5.3: EB e DOS total para o PZT nas fases: a) monoclinica (PZT_M), b) tetragonal (PZT_T) e c) cúbica (PZT_C). O zero da escala de energia foi ajustado segundo a energia de Fermi	113
Figura 5.4: EB e DOS total para o PZ nas fases: a) tetragonal (PZ_T) e b) cúbica (PZ_C). O zero da escala de energia foi ajustado segundo a energia de Fermi	115
Figura 5.5: Variação do gap teórico em função do teor de zircônio em $PbZr_xTi_{(1-x)}O_3$	116
Figura 5.6: DOS projetado sobre os orbitais dos átomos de: a) PT_T e b) PT_C	117
Figura 5.7: DOS projetado sobre os orbitais dos átomos de: a) PZT_M , b) PZT_T e c) PZT_C	118

Figura 5.8: DOS projetado sobre os orbitais dos átomos de: a) PZ_T e b) PZ_C	119
Figura 5.9: Mapa da densidade de carga para as fases tetragonal e cúbica do PT	120
Figura 5.10: Mapa da densidade de carga para as 3 fases do PZT	121
Figura 5.11: Mapa da densidade de carga para as fases tetragonal e monoclinica do PZT	122
Figura 5.12: Variação dos parâmetros de rede teóricos ($\text{\AA}$) em função da pressão (GPa), calculada com a equação do estado de Birch-Murnaghan	124
Figura 5.13: Energia (eV) em função do volume ($\text{\AA}^3$), gráfico mostra a coexistência da fase monoclinica e tetragonal para o volume de $61 \text{\AA}^3$	124
Figura 5.14: Variação da entalpia (KJ/mol) em função da pressão (GPa)	125
Figura 5.15: Representação esquemática da passagem de S_1V_1 para S_1V_2 utilizando uma trajetória retilínea. Setas verdes indicam a posição da vacância, seta preta o sentido da passagem	128
Figura 5.16: Cálculo da energia total da célula em função do deslocamento do átomo de oxigênio, fornecendo a barreira energética	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Sistema cristalino, classificação obtida através do comprimento do eixo e dos ângulos	57
Tabela 2.2: Sistemas cristalinos e seus respectivos retículos de Bravais	58
Tabela 5.1: Parâmetros estruturais teóricos e experimentais para o PT	107
Tabela 5.2: Parâmetros estruturais teóricos e experimentais para o PZT	108
Tabela 5.3: Parâmetros estruturais teóricos e experimentais para o PZ	108
Tabela 5.4: Valores do <i>gap</i> (eV) direto e indireto para o PT	110
Tabela 5.5: Valores do <i>gap</i> (eV) direto e indireto para o PZT	111
Tabela 5.6: Valores do <i>gap</i> (eV) direto e indireto para o PZ	111
Tabela 5.7: Diferença da energia total das possíveis estruturas em relação a mais estável	127

LISTA DE ABREVIATURAS

ABO	–	Aproximação Born-Oppenheimer
AH	–	Aproximação de Hartree
BC	–	Banda de Condução
BE	–	Barreira Energética
BV	–	Banda de Valência
CI	–	Interação de Configurações
DFT	–	Teoria do Funcional da Densidade
DM	–	Dinâmica Molecular
DOS	–	Densidade de Estados
DS	–	Determinantes de Slater
EB	–	Estrutura de Banda
E_g	–	Energia do <i>Gap</i> Teórico
E_{HF}	–	Energia de Hartree-Fock
EHF	–	Equações de Hartree-Fock
ERH	–	Equação de Roothaan-Hall
ES	–	Equação de Schrödinger
ESIT	–	Equação de Schrödinger Independente do Tempo
$ESIT_{elet}$	–	Equação de Schrödinger Independente do Tempo Eletrônica
Exp	–	Valores Experimentais
FH	–	Funcionais Híbridos
GC	–	Método dos Gradientes Conjugados
GGA	–	Aproximação do Gradiente Generalizado
H_{elet}	–	Hamiltoniano Eletrônico
HF	–	Método Hartree-Fock
HFR	–	Método Hartree-Fock-Roothaan
HFRH	–	Método Hartree-Fock-Roothaan-Hall
HK-1	–	Teorema Hohenberg-Kohn-1
HK-2	–	Teorema Hohenberg-Kohn-2
H_{nucl}	–	Hamiltoniano Nuclear
HSC	–	<i>Norm-conserving</i>
KS	–	Método de Kohn e Sham

LAM	–	$\text{LaAl}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{2,875}$
LCAO	–	Combinação Linear de Orbitais Atômicos
LDA	–	Aproximação da Densidade Local
MPB	–	Contorno de Fase Morfotrópico
MPPT	–	Teoria de Perturbações de Moller-Pleset
PAW	–	<i>Projected Augmented Wave</i>
PEP	–	Princípio de Exclusão de Pauli
PT	–	PbTiO_3
PZ	–	PbZrO_3
PZT	–	$\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$
r_c	–	Raio curto
SCF	–	Campo-Autoconsistente
SOFC	–	<i>Solid Oxide Fuel Cells</i>
TE	–	Todos os Elétrons
TF	–	Transição de Fase
UA	–	Unidades Arbitrárias
UP	–	<i>Ultrasoft-Pseudopotentials</i>
XC	–	Funcional de Troca-Correlação
ZB	–	Zona de Brillouin

SUMÁRIO

1	Introdução	19
1.1	Objetivos	24
2	Métodos Teóricos	29
2.1	A equação de Schrödinger	30
2.2	Aproximação Born-Oppenheimer	33
2.3	Aproximações de Hartree e de Hartree-Fock	35
2.4	Método Hartree-Fock-Roothaan-Hall	41
2.5	Teoria do funcional da densidade	44
2.5.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	45
2.5.1.1	Teorema Hohenberg-Kohn-1 (HK-1)	46
2.5.1.2	Teorema Hohenberg-Kohn-2 (HK-2)	48
2.5.2	Equações de Kohn e Sham	50
2.5.3	O funcional de troca-correlação	52
2.6	Teoria do funcional da densidade em sistemas periódicos	55
2.6.1	Modelos finitos e periódicos	56
2.6.2	Espaço real e recíproco	58
2.6.3	Teorema de Bloch e funções de base	60
2.6.4	Pseudopotenciais	62
2.6.5	Equações do SCF	66
2.6.6	Convergência	69
2.7	Dinâmica molecular	70
2.7.1	Equações de movimento	70

2.7.2 Interação entre partículas	72
2.7.3 Condições periódicas	75
2.7.4 Soma de Ewald	76
2.7.5 Soluções das equações de movimento	77
2.7.6 Listas de vizinhos	79
2.7.7 Simulações e propriedades em dinâmica molecular	80
2.8 Teoria de bandas	82
3 Perovskitas	85
3.1 Perovskitas: PbTiO_3 , $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ e PbZrO_3	88
3.2 Perovskita: $\text{LaAl}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{2,875}$	92
4 Métodos Teóricos e Modelos	96
4.1 Métodos teóricos e modelo para o PbTiO_3 , $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ e PbZrO_3	96
4.2 Métodos teóricos e modelo para o $\text{LaAl}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{2,875}$	100
5 Resultados e Discussões	106
5.1 Propriedades estruturais e eletrônicas do PbTiO_3 , $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ e PbZrO_3	106
5.2 Estudo do efeito da pressão sobre a estrutura do $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$	123
5.3 Análise da difusão do oxigênio no $\text{LaAl}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{2,875}$	126
6 Conclusões	132
7 Perspectivas futuras	136

8 Referências	137
Apêndice - A: PROGRAMA CRYSTAL	149
Apêndice - B: PROGRAMA GIBBS	151
Apêndice - C: PROGRAMA VASP	153
Apêndice - D: PROGRAMA: ANA-DOS e ANA-BAND	157

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Quando um sistema é analisado, sob um ponto de vista atômico, pode-se elaborar uma série de perguntas quanto às propriedades físicas e químicas, como por exemplo, em relação à natureza das ligações, à distribuição das cargas, à existência ou não de transições de fase, etc. As informações obtidas com a resolução destas incógnitas podem auxiliar na descrição e no desenvolvimento de novos materiais ou no aprimoramento dos existentes.

Um ferramental de vital importância para o entendimento dessas questões (principalmente por sua natureza atômica) é a interpretação teórica destes fenômenos utilizando a modelagem e simulação computacional. Aplicando esses métodos é possível obter informações que muitas vezes não podem ser observadas experimentalmente, como exemplo, podemos citar a modelagem computacional de uma reação química, onde os observáveis são apenas os pontos estacionários. Na maioria das vezes o procedimento consiste em elaborar um modelo que represente a estrutura de mínima energia do sistema, para depois obter previsões das propriedades estruturais e eletrônicas.

Ao utilizar um modelo, este deve ser capaz de reproduzir as informações apresentadas pelo seu correspondente real, ou seja, os resultados teóricos devem coincidir (ou serem aproximados) aos experimentais. Essa é uma maneira de garantir a validade do modelo, que por sua vez, será aplicado na predição e análise de diferentes características dos sistemas. Convém ressaltar que a simples concordância entre os resultados teóricos e experimentais não conduz diretamente a uma descrição fiel do sistema, outra forma de avaliar os resultados teóricos é sofisticar o nível da teoria e verificar que estes são comparáveis com o anterior.

De uma maneira geral pode-se destacar três pontos na definição de um modelo em estado sólido:

1. Escolher adequadamente o tamanho do modelo, obviamente quanto maior e mais refinado é o sistema, mais próximo estará de reproduzir as características reais. No entanto, tem-se que adequar seu tamanho às condições e capacidades computacionais disponíveis.
2. Estudar as "condições de contorno", que para o caso dos sólidos, os átomos da fronteira podem ter camada de valência incompleta ou estarem carregados. Algumas vezes pode-se saturar estes átomos a fim de envolver o *cluster* e poder representar os efeitos do seu entorno. De uma maneira geral utilizam-se átomos de hidrogênio ou cargas pontuais.
3. Escolha da metodologia, que em determinados problemas pode acarretar em resultados diferentes para o mesmo modelo. Em geral, quanto mais informações os métodos aportarem ao modelo, mais próximo do sistema real ele estará.

Nesse campo do conhecimento, o desenvolvimento da mecânica quântica e das técnicas computacionais no século XX foram fundamentais para a criação da chamada Química Teórica e Computacional, um ramo da Físico-Química que utiliza modelos teóricos para resolver problemas químicos. Uma área de investigação onde aplica-se uma grande variedade de metodologias para descrever a distribuição espacial dos átomos e os níveis de energia dos elétrons de um sistema, o qual pode variar desde átomos isolados até sólidos extensos.

Nas últimas décadas, a Química Teórica e Computacional vem ganhando prestígio e credibilidade na análise teórica dos mais variados sistemas, para tanto, o

uso de técnicas computacionais tornou-se uma peça fundamental. Os avanços e o crescente uso dos computadores pessoais, super computadores e dos grandes centros de informática bem como o desenvolvimento de programas e equipamentos, propiciam que os cálculos teóricos sejam aplicados a sistemas de médio e grande porte, com boa qualidade e precisão.

Dentre as metodologias mais utilizadas destaca-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*), que constitui um dos instrumentos mais importantes da atualidade para o estudo do estado sólido. Esta teoria possibilita o cálculo de parâmetros estruturais e eletrônicos dos mais variados materiais, com a finalidade de analisar ou mesmo prever certas características como a estrutura fundamental (a de menor energia) e as propriedades Físico-Químicas. Esses resultados podem ser aplicados para explanação de diferentes dados experimentais de natureza quântica, como por exemplo, na explicação de fenômenos de absorção e emissão de luz ou na adsorção de moléculas.

Atualmente, esta metodologia é de suma importância para o desenvolvimento de novos materiais, sendo um instrumento fundamental em áreas como a nanotecnologia e a biotecnologia. Muito do conhecimento sobre as propriedades estruturais, elétricas, óticas e magnéticas do estado sólido tem sido analisadas com êxito por cálculos baseados nessa metodologia, que utiliza a densidade eletrônica como variável básica para obter informações do sistema, ao invés da função de onda. Em 1998, o Comitê Nobel reconheceu a importância dos trabalhos nessa área, atribuindo o Prêmio Nobel de Química a Walter Kohn e John A. Pople [1], pelas contribuições no desenvolvimento da DFT e dos métodos computacionais em Química Quântica.

Nesta tese, apresenta-se os resultados obtidos por meio de estudos teóricos realizados com a DFT em modelos periódicos de materiais cerâmicos da família das Perovskitas. Investigando-se as propriedades estruturais e eletrônicas do PbTiO_3 (PT) nas fases tetragonal e cúbica, do $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ (PZT) nas fases monoclinica, tetragonal e cúbica, bem como para o PbZrO_3 (PZ) nas fases tetragonal e cúbica. Também averiguando a difusão do oxigênio na fase cúbica do $\text{LaAl}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{2,875}$ (LAM).

Esses óxidos possuem a forma geral ABO_3 e importantes propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas, estimulando sua utilização em diversos ramos da indústria, tendo em vista que esses materiais suprem vários anseios no crescente avanço tecnológico. Mais recentemente, pesquisas apontam que estes materiais como excelentes candidatos para a próxima geração de memória para computadores, substituindo a atual tecnologia baseada no silício.

Além desta possibilidade, estes materiais possuem as mais variadas aplicações tecnológicas, principalmente no campo da eletroeletrônica, sendo utilizados na construção de: capacitores, células solares, sensores de pressão, sensores de gases, isolantes térmicos, células combustíveis, transdutores ultrassônicos, dispositivos ópticos, tais como: moduladores, osciladores, telas de cristal líquido, leds, entre outros [2-9].

Todos os cálculos de otimização da geometria e da estrutura eletrônica para o PT, PZT e PZ, foram realizados com o programa CRYSTAL06 [10] (Apêndice - A) e para a análise do efeito da pressão sobre o PZT utilizou-se o programa GIBBS [11] (Apêndice - B). No LAM os cálculos de otimização de geometria e análise da difusão do oxigênio foram executados com o programa VASP [12] (Apêndice - C). Para a confecção das figuras das células unitárias e das supercélulas, bem como nos

gráficos do mapa de densidade de carga utiliza-se o programa XCRYSDEN [13], para os gráficos de densidade de estado e estrutura de banda emprega-se o programa ANA-DOS [14] e ANA-BAND [15] (Apêndice - D), respectivamente.

Os códigos computacionais ANA-DOS e ANA-BAND são escritos em *Shell-script* utilizando o interpretador *Bash*. Desenvolvidos com o intuito de extrair as informações dos arquivos de saída (*output*) de diferentes versões do programa CRYSTAL, auxiliando na organização dos dados e na construção dos gráficos, imprescindíveis para interpretação dos resultados.

O conceito para o desenvolvimento destes códigos surgiu devido à carência de programas para a interpretação dos resultados gerados pelo CRYSTAL. Em geral, utiliza-se o programa XCRYSDEN na análise da estrutura eletrônica e para a construção de gráficos, como por exemplo, de estrutura de bandas e densidade de estados. Uma dificuldade encontrada no uso desta ferramenta é a falta de possibilidade de modificações e adaptações destes gráficos por parte do usuário.

Neste sentido, tanto o ANA-DOS como o ANA-BAND, possibilitam maior interação do usuário com o programa CRYSTAL bem como facilitam a coleta de dados e confecção dos gráficos de estrutura de bandas e densidade de estados projetados sobre átomos e orbitais. Atualmente o programa ANA-DOS encontra-se sobre o registro Nº 018100048367 e o programa ANA-BAND está em processo de registro, ambos formam parte dos resultados obtidos neste trabalho, sendo de acesso livre e seus direitos reservados a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Esta tese foi organizada de maneira que no Capítulo 2 tem-se um resumo das principais metodologias da Química Quântica. No Capítulo 3 apresenta-se a família das Perovskitas, em particular o PT, PZ, PZT e o LAM. O Capítulo 4 é destinado à

descrição dos modelos computacionais e metodologia aplicada. Os resultados e discussões são apresentados no Capítulo 5, finalizando com as conclusões no Capítulo 6 e perspectivas futuras no Capítulo 7.

1.1 Objetivos

Como comentado anteriormente, os objetivos gerais desta tese envolvem a determinação e análise das propriedades estruturais e eletrônicas de materiais cerâmicos da família das perovskitas. Especificamente, as pesquisas abrangem 3 campos, sendo eles, a investigação da estrutura cristalina e eletrônica, o comportamento da estrutura cristalina sobre o efeito da pressão e o estudo dos processos de difusão. Dentro dos quais, temos a finalidade de:

1. Na investigação da estrutura cristalina e eletrônica, objetivou-se elaborar um modelo consistente com as observações experimentais para o PT, PZT, PZ e LAM. Esta etapa é fundamental, pois esses modelos serão a “base” para os demais estudos e simulações, assim, realizou-se otimizações de geometria com o programa CRYSTAL06 para cada uma das fases do PT (cúbica e tetragonal), PZT (cúbica, tetragonal e monoclinica) e PZ (cúbica e tetragonal). Neste processo utilizou-se os funcionais híbridos B3LYP e B3PW em conjunto com diferentes funções de bases, o intuito deste procedimento foi de determinar qual combinação (de funcionais com funções de base) fornece os parâmetros estruturais teóricos mais próximos aos dos experimentais. Para tanto, empregou-se todas as funções de base disponíveis para o CRYSTAL, em cada átomo componente dos materiais analisados, ou seja, para o PT, têm-se 2

funções de base para o chumbo, 3 para o titânio e 7 para o oxigênio, totalizando 42 combinações. Para o PZT têm-se além daquelas apresentadas pelo PT, mais 2 funções de base para o zircônio, totalizando 84 combinações. E para o PZ, têm-se 2 funções de base para o chumbo, duas para o zircônio e sete para o oxigênio, totalizando 28 combinações. Deste modo, ao levar-se em consideração todas as possibilidades (número de fases do material, de funcionais híbridos e funções de bases) para às 3 concentrações (PT, PZT e PZ), têm-se um total de 784 modelos para esse grupo, dos quais: 168 do PT, 504 do PZT e 112 do PZ. No caso do LAM as otimizações da geometria foram realizadas com o programa VASP, para todas as possíveis conformações deste material, totalizando 11 modelos. Assim, nesta tese foram otimizadas 795 geometrias, dentre as quais optamos por aquelas que apresentaram menor energia total, para cada um dos materiais e fases analisadas, ou seja, selecionamos 18 modelos (2 para o PT, 3 para o PZT, 2 para o PZ e 11 para o LAM) que foram utilizados nos estudos de estrutura eletrônica, mobilidade iônica e transição de fase induzida pelo efeito da pressão. Em seguida, com os modelos das estruturas do PT, PZT e PZ, realizou-se uma análise da estrutura eletrônica, determinando a estrutura de bandas, densidade de estados e de cargas desses materiais. Nesta etapa da pesquisa o objetivo foi descrever e analisar as bandas de energia, o valor do *band gap*, os principais átomos e orbitais que contribuem para formação dessas bandas, a distribuição de carga e a variação desses resultados com a adição do Zr na estrutura $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (com x variando de 0 até 1).

2. Na análise do comportamento da estrutura cristalina sobre o efeito da pressão, estudou-se a compressibilidade do PZT, observando a estabilidade das estruturas e possíveis transições de fase decorrente do efeito da pressão. Esta área de pesquisa é um campo em evolução e de grande interesse na simulação de materiais, basicamente, para esses estudos, fixa-se o volume da célula unitária e otimiza-se o parâmetros estruturais restantes, esse processo é repetido para vários volumes da mesma célula. Nesta tese, para o estudo do efeito da pressão, foram elaborados 20 modelos para cada fase do PZT (totalizando 60 modelos), os quais tiveram os volumes fixados e as coordenadas internas dos átomos otimizadas. Ao final, representa-se a energia de cada célula em função do volume e ajusta-se a curva com uma equação de estado (expressões que relacionam grandezas físicas como: pressão, temperatura, volume, etc...), assim, pode-se obter informações sobre a energia e o volume em função da pressão. Além disso, nas aproximações adotadas a temperatura é de 0 K e não são considerados efeitos vibracionais, assim a energia interna se iguala à energia eletrônica do sistema, a energia livre de Gibbs (G) iguala-se a entalpia (H) e determina-se a função $H(P)$. Toda a análise envolvendo o efeito de pressão sobre o PZT e a sua relação com o volume foi realizado com o programa GIBBS.
3. No estudo dos processos de difusão, fenômeno do movimento de átomos, íons ou moléculas no interior de um material, avaliam-se os mecanismo para a mobilidade de oxigênio na estrutura cúbica do LAM, esse estudo foi realizado em duas etapas, ambas realizadas com o programa VASP.

Primeiramente, analisando as barreiras energéticas observou-se o provável trajeto realizado pelo oxigênio em seu deslocamento e a possível estrutura formada após esse movimento. Para tanto, fez-se uma análise utilizando as estruturas otimizadas do LAM (11 no total), quantificando o valor da energia necessária para deslocar um determinado átomo de oxigênio, de maneira que, este saia de sua posição de equilíbrio em uma das 11 configurações mais estáveis, mudando-se para uma posição diferente que resulte em uma das outras 11 estruturas de menor energia. Por exemplo, após criar a vacância na “estrutura de menor energia 1”, desloca-se um oxigênio que esta ao redor em sua direção. Desta forma, a vacância é preenchida por este oxigênio, resultando na “estrutura de menor energia 2”, durante este movimento obtêm-se a barreira energética que devemos superar para que o deslocamento aconteça. Este procedimento é repetido para todos os átomos de oxigênio que se encontram em volta da vacância, desde que, ao final resultem em uma das 11 estruturas otimizadas, nesta análise, seguindo está condição, observou-se 25 possíveis trajetos para o oxigênio. Após esse estudo determinou-se a menor barreira de energética para a difusão dos átomos de oxigênio neste material. Na segunda etapa aplicou-se dinâmica molecular, com a finalidade de avaliar a tendência do sistema em manter o mesmo movimento de difusão observado no cálculo anterior.

CAPÍTULO 2

MÉTODOS TEÓRICOS

2. MÉTODOS TEÓRICOS

É possível observar na literatura especializada as importantes contribuições das pesquisas teóricas na ciência do estado sólido, seja pela interpretação de resultados experimentais ou pela na elaboração ou proposição de novos materiais [16,17]. A metodologia empregada nesses estudos é variada e a escolha do método adequado depende de distintos fatores, como por exemplo, o átomo analisado, o tipo de material modelado, o tamanho do sistema ou a reação que simulamos.

Em geral, pode-se classificar esses métodos em dois grupos: os baseados na mecânica clássica (Mecânica Molecular, Dinâmica Molecular Clássica) e os classificados como métodos quânticos que podem ser divididos em semiempíricos (que faz uso de informações experimentais para substituir as integrais monoelétrônicas e bielettrônicas) e *ab initio* (que calcula todas as integrais sem introduzir parâmetros experimentais) [18].

Em ambos grupos, o que se pretende é obter informações sobre o sistema estudado. No caso dos métodos quânticos, os cálculos utilizados para fornecer os dados sobre as propriedades atômicas/moleculares são um dos problemas centrais da física e da química teórica, sendo que, para esclarecer qualquer questão envolvendo a estrutura eletrônica não relativística, necessita-se solucionar a equação de Schrödinger (ES) [19]:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(\vec{r}, t), \quad (2.1)$$

sendo: $\hat{H}$ é o Hamiltoniano do sistema (composto pela soma dos operadores energia cinética ($\hat{T}$) e potencial ($\hat{V}$)); Ψ é a função de onda do sistema (que depende da

posição da partícula ($\vec{r}$) e do tempo (t)); i é a unidade imaginária; $\hbar$ é a constante de Planck (h) dividida por 2π .

Neste capítulo, introduz-se, de maneira concisa, as principais hipóteses que formam a base que tornou possível o advento da química quântica. Iniciando com uma explanação sobre a ES, destacando as teorias e aproximações utilizadas para a sua elucidação. Abordando o método Hartree-Fock-Roothaan e a Teoria do Funcional de Densidade, duas teorias onde baseiam-se as principais técnicas de cálculos de estrutura eletrônica. Finalmente, apresenta-se os modelos utilizados na elaboração das estruturas cristalinas analisadas nesta tese.

2.1 A equação de Schrödinger

A equação 2.1 é uma equação diferencial que pode ser utilizada para descrever o estado quântico de um sistema atômico. Infelizmente, na grande maioria das vezes, não é possível resolver a ES exatamente, nesses casos, empregam-se métodos numéricos que fornecem uma solução aproximada para a equação [20-26].

Uma maneira de simplificar a complexa resolução da ES é decompô-la em duas equações diferenciais ordinárias, uma dependente exclusivamente da posição e outra, do tempo. Isto é possível desde que a função energia potencial, que descreve as interações entre as partículas do sistema, dependa exclusivamente da posição.

Para estes sistemas, podemos dividir a função de onda em duas partes independentes e supor que as soluções da ES possam ser expressas como o produto dessas partes:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\varphi(t), \quad (2.2)$$

sendo: $\psi(\vec{r})$ a função de onda dependente exclusivamente da posição $\vec{r}$ e $\varphi(t)$ dependente exclusivamente do tempo t .

Substituindo a equação 2.2 em 2.1, obtemos duas expressões, a primeira dependente do tempo:

$$\varphi(t) = e^{-iEt/\hbar}, \quad (2.3)$$

e a segunda dependente da posição, esta chamada de equação de Schrödinger independente do tempo (ESIT):

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.4)$$

sendo que: E representa a energia total do sistema.

A ESIT também pode ser expressa para sistemas envolvendo muitos corpos, para tanto, devemos ajustar o hamiltoniano para as novas proposições. Lembrando que: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ e considerando que tratamos com um sistema atômico composto por np partículas, cuja função energia potencial dependente exclusivamente da posição, podemos escrever o hamiltoniano como:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{np} \hat{T}_i + \hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{np}), \quad \text{sendo: } \hat{T}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2, \quad (2.5)$$

Sendo as np partículas compostas por N núcleos e n elétrons, torna-se conveniente expressarmos a contribuição de cada elemento para o $\hat{H}$, considerando energia cinética dos núcleos, dos elétrons e a energia potencial da interação entre eles. Deste modo, a equação 2.5 passa a ser representada, em unidades atômicas¹, como:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.6)$$

sendo que: M_A é a razão entre a massa do núcleo A e a massa do elétron i ; r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j ; r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A ; R_{AB} é a distância entre os núcleos A e B ; Z_A e Z_B representam respectivamente o número atômico do núcleo A e B ; ∇_i^2 é o Laplaciano que atua sobre as coordenadas do elétron i e ∇_A^2 é o Laplaciano que atua sobre as coordenadas do núcleo A .

Na equação 2.6, os dois primeiros termos do lado direito representam, respectivamente, as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, o terceiro, a interação coulombiana entre os núcleos e os elétrons do sistema, o quarto termo representa a repulsão coulombiana entre os elétrons e o quinto, a repulsão entre os núcleos.

¹Adotando: A constante de Planck reduzida igual a 1 ($\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$), o raio de Bohr aproximado a $0,520\text{\AA}$ ($a_0 \approx 0,520\text{\AA}$) e a energia em Hartree com valor aproximado de $27,2116\text{ eV}$ ($E_h \approx 27,2116\text{ eV}$).

2.2 Aproximação Born-Oppenheimer

Um método comumente empregado para auxiliar na resolução da equação 2.4 é dissociar o movimento eletrônico do nuclear. Como a massa do núcleo é várias vezes superior a do elétron, no intervalo de tempo Δt , as variações das posições dos N núcleos tornam-se desprezíveis quando comparadas com as dos n elétrons. Pode-se considerar os elétrons se movendo entre núcleos fixos, assim, não é necessário resolver a ES para todas as partículas, simultaneamente, limitando a resolvê-la para os elétrons no campo gerado pelos núcleos num arranjo em particular. Esta simplificação ficou conhecida como Aproximação Born-Oppenheimer (ABO) [27].

Ao aplicar os conceitos da ABO, temos que o segundo termo da equação 2.6 se anulava e o quinto termo seria considerado uma constante, o que nos leva ao chamado hamiltoniano eletrônico ($\hat{H}_{elet}$):

$$\hat{H}_{elet} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.7)$$

O $\hat{H}_{elet}$ depende das posições dos elétrons e parametricamente das posições dos núcleos. Esta aproximação permite que a função de onda do sistema ($\psi(\vec{r})$) seja separada em duas componentes, uma dependente das coordenadas dos elétrons (parametrizada com as dos núcleos) e outra, dependente exclusivamente das coordenadas do núcleo. Assim, negligenciando o *spin*, a $\psi(\vec{r})$ é aproximada como:

$$\psi(\vec{R}_A, \vec{r}_i) = \psi_{elet}(\vec{R}_A, \vec{r}_i) \psi_{nucl}(\vec{R}_A), \quad (2.8)$$

sendo: $\psi_{elet}(\vec{R}_A, \vec{r}_i)$ é a função de onda eletrônica e depende explicitamente de suas posições ($\vec{r}_i$) e parametricamente das posições dos núcleos ($\vec{R}_A$); $\psi_{nucl}(\vec{R}_A)$ é a função de onda do núcleo e depende exclusivamente das posições dos núcleos.

Assim, para conhecer o estado eletrônico do sistema, necessita-se agora da solução da ESIT eletrônica ($ESIT_{elet}$), dada por:

$$\hat{H}_{elet}\psi_{elet}(\vec{R}_A, \vec{r}_i) = E_{elet}\psi_{elet}(\vec{R}_A, \vec{r}_i), \quad (2.9)$$

em que: E_{elet} é a energia eletrônica do sistema.

A equação 2.9 deve ser resolvida para todas as possíveis configurações nucleares, fornecendo para cada uma a função de onda eletrônica e sua respectiva energia. Sendo que, para uma posição fixa dos núcleos, o hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{elet} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.10)$$

E a energia total do sistema passa a ser obtida pela soma da E_{elet} com a contribuição relativa de uma determinada distribuição dos núcleos (a repulsão nuclear):

$$E = E_{elet} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.11)$$

Em relação ao movimento dos núcleos, o hamiltoniano nuclear ($\hat{H}_{nucl}$) é obtido pela composição da energia cinética dos núcleos com a energia potencial efetiva ($E(\vec{R})$), assim:

$$\hat{H}_{nucl} = \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E(\vec{R}) , \quad (2.12)$$

Sendo: $E(\vec{R}) = E$, calculada a partir da solução do problema eletrônico [28].

Dessa forma, obtém-se a ESIT para o movimento dos núcleos:

$$\hat{H}_{nucl} \psi_{nucl} = E_{nucl} \psi_{nucl} , \quad (2.13)$$

A partir deste ponto, é tratado somente o problema eletrônico e por esse motivo não será mais utilizado o subscrito *elet*.

2.3 Aproximações de Hartree e de Hartree-Fock

Em um sistema multieletrônico, existem um número n de elétrons, cada um deles sujeito a influências envolvendo momentos angulares, forças coulombianas atrativas dos núcleos e repulsivas dos demais elétrons. Uma forma de reduzir a complexidade deste problema é utilizando a ABO, porém, mesmo assim, encontrar soluções para a ESIT não é uma tarefa trivial, principalmente devido às interações elétrons-elétrons (vide terceiro termo da equação 2.7).

Para resolver essas dificuldades, em 1928, Hartree [29-31] introduz um modelo matemático conhecido como aproximação de Hartree (AH). Nesse método, o

hamiltoniano eletrônico do sistema de n elétrons passa a ser escrito como um somatório do hamiltoniano de cada um dos n elétrons:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i , \quad (2.14)$$

sendo que: $\hat{h}_i$ representa o hamiltoniano do elétron i operando sobre as funções de onda monoelétrônicas $\phi_i(\vec{r}_i)$.

Assim, para o elétron i , a ESIT é escrita como:

$$\hat{h}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i , \quad (2.15)$$

sendo: ε_i a energia do elétron i .

A equação 2.14 resulta em que a autofunção para $\hat{H}$ seja escrita como um produto das n autofunções de $\hat{h}_i$, chamada de produto de Hartree:

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n), \quad (2.16)$$

em que: $\phi_i(\vec{r}_i)$ com $i = 1, 2, 3 \dots n$; é a autofunção que representa o orbital do elétron i .

Nesse termos, a ESIT (para todos os elétrons) é então escrita como:

$$\hat{H}\Phi = E\Phi, \quad \text{onde: } E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \quad (2.17)$$

A função de onda total é aproximada por um produto de orbitais moleculares ortonormais que satisfazem a condição: $\int d\vec{r}_i |\phi_i(\vec{r}_i)|^2 = 1$ e obedecem a chamada equação de Hartree:

$$\hat{h}_i \phi_i(\vec{r}_i) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_H \right) \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i), \quad (2.18)$$

sendo que: V_H é o potencial de Hartree.

A AH assume que cada elétron se move dentro de sua órbita sofrendo influência do campo médio gerado por todos os outros elétrons. No entanto, deve-se observar que esta aproximação não considera o spin do elétron e que o produto de Hartree é uma função de onda não correlacionada.

Em 1930, Fock generaliza as equações de Hartree [32] ao adicionar uma função de onda assimétrica para representar a função spin e atender o Princípio de Exclusão de Pauli (PEP) [33]. Para tanto, é necessário introduzir funções de ondas ortonormais $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$ para representar o spin *up* e *down*, respectivamente [34]. A função de onda que descreve o elétron passa a ser dada por:

$$\psi_i(\vec{q}_i) = \begin{cases} \phi(\vec{r}_i) \alpha(\omega) \\ \phi(\vec{r}_i) \beta(\omega) \end{cases}, \quad (2.19)$$

em que: $\psi_i(\vec{q}_i)$ é a função de onda para o elétron i chamada de spin-orbital, construídas através de combinações lineares de funções de base [35].

Após incorporar as considerações sobre o spin, é necessário gerar funções de ondas antissimétricas com respeito à mudança de coordenada de qualquer par de elétrons, ou seja, a função de onda deve trocar de sinal toda vez que as coordenadas de dois elétrons quaisquer forem trocadas, garantindo que o PEP seja cumprido. Para tanto, Fock utilizou determinantes de Slater (DS) [36,37] para representar a função de onda e satisfazer o PEP.

Generaliza-se o DS para uma função de onda de um sistema de n elétrons como sendo:

$$\Phi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{q}_1) & \psi_2(\vec{q}_1) & \cdots & \psi_n(\vec{q}_1) \\ \psi_1(\vec{q}_2) & \psi_2(\vec{q}_2) & \cdots & \psi_n(\vec{q}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{q}_n) & \psi_2(\vec{q}_n) & \cdots & \psi_n(\vec{q}_n) \end{vmatrix}, \quad (2.20)$$

Descrever a função de onda por meio de um DS garante que o PEP seja obedecido, ou seja, a função de onda é antissimétrica em relação à troca de coordenadas de dois elétrons. Matematicamente, isso é representado pela troca de duas linhas na matriz, o que levaria a troca do sinal do determinante. O DS também garante que dois elétrons com o mesmo spin não ocupem o mesmo orbital ou *spin* - orbital, isso corresponderia a ter duas colunas iguais no determinante fazendo com que seu valor seja zero.

No entanto, a utilização do DS gera outro problema, como não se pode resolver uma expressão que descreva de maneira exata um sistema com mais de três corpos interagentes (em casos específicos é possível a resolução para 3 corpos), isto impossibilita determinar a solução algébrica para a função de onda de átomos multieletrônicos. Nesses casos, a resolução do problema deve ser mediante técnicas que levam a um valor aproximado da energia.

Para tanto, aplica-se o determinante de Slater como uma função tentativa do método variacional. A ideia base deste método é partir de uma função de onda tentativa (ψ) que dependa de certos parâmetros ajustáveis, os chamados parâmetros variacionais. Na prática, buscamos os valores ótimos desses parâmetros para os quais a ψ seja uma aproximação para a função de onda do estado fundamental (ψ_0) com uma energia mínima (E_0), isto é assegurado pelo princípio variacional [26].

O método variacional garante que o valor do hamiltoniano $\hat{H}$ operando em ψ (desde que não seja a real ψ_0), é sempre maior ou igual ao valor da energia exata. Assim, define-se o melhor DS, de maneira que o conjunto de funções que representa a solução aproximada, seja aquele que forneça o menor valor de energia [26]. A energia calculada é um funcional de spin-orbitais ($E[\{\psi_i(\vec{q}_i)\}]$), chamada energia de Hartree-Fock (E_{HF}).

Assim, partindo-se da ESIT, após empregar as propriedades de operadores hermitiano, utilizando os conceitos, princípios e as aproximações adequadas, temos o problema convertido em resolver o grupo de equações chamadas equações de Hartree-Fock (EHF), dadas na forma:

$$\hat{f}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i, \text{ com: } i = 1,2,3, \dots, n \quad (2.21)$$

A partir daqui usaremos a notação para a EHF adotando o elétron (1), assim reescreve-se 2.21 como:

$$\hat{f}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1), \quad (2.22)$$

em que: os autovalores ε_i podem ser interpretados como a energia dos orbitais eletrônicos, $\psi_i(1)$ representa a parte espacial e de spin do elétron 1 e $\hat{f}(1)$ é o operador de Fock operando sobre o elétron 1, definido como:

$$\hat{f}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} + V_{HF}, \quad (2.23)$$

sendo que os primeiros dois termos na equação (2.23) representam, respectivamente, a energia cinética e o potencial atrativo de interação elétron-núcleo (conhecidos como operador de uma partícula $\hat{h}(1)$) e V_{HF} é o potencial efetivo Hartree-Fock, que representa o potencial que existe entre o elétron i e os outros $(n - 1)$ elétrons, dada por:

$$V_{HF}(\vec{q}_i) = \sum_i^n (\hat{J}_j \psi_i(1) - \hat{K}_j \psi_i(1)), \quad (2.24)$$

em que: $\hat{J}_j \psi_i(1) = \left[\int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) dx_2 \right] \psi_i(1)$, representa o operador de Coulomb e $\hat{K}_j \psi_i(1) = \left[\int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) dx_2 \right] \psi_i(1)$, o operador de troca, atuando no spi-orbital $\psi_i(1)$.

Em suma, o método Hartree-Fock (HF) converte o problema de N corpos interagentes em N problemas de um corpo em um campo médio e combina o princípio variacional com a suposição de que a função de onda é descrita por um DS, garantindo o PEP e determinando as equações para os “melhores” spin-orbitais (aqueles que minimizem a energia). Estas equações são as EHF e este procedimento ficou conhecido como método Hartree-Fock. As EHF são um sistema

de equações não lineares, pois o operador de Fock depende das funções que devem ser a resposta do problema, assim, este sistema se resolve de forma iterativa.

Historicamente, o HF representa uma grande evolução na tentativa de solucionar o problema da separação das interações eletrônicas. Possibilitou a melhora no tratamento teórico de átomos e moléculas, tornou mais eficiente o cálculo de propriedades químicas através da teoria quântica e abriu caminho para outras aproximações mais sofisticadas.

Infortunadamente, o HF acarreta outras dificuldades, principalmente no tratamento de sistemas com grande número de átomos. Outro problema está no fato de as EHF formar um conjunto de equações íntegro-diferenciais de resolução complexa, o que torna mais conveniente escrevê-las na forma de um sistema de equações algébricas. Um dos procedimentos mais utilizado para resolver estas questões é o chamado método Hartree-Fock-Roothaan (HFR) ou método Hartree-Fock-Roothaan-Hall (HFRH).

2.4 Método Hartree-Fock-Roothaan-Hall

Em 1951, Roothaan [38] e Hall [39] desenvolveram de forma independente uma maneira mais fácil de representar os orbitais ψ_i , escrevendo-os como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO – *Linear Combinations Atomic Orbitals*) já conhecidos, denominados como funções de base e representados por θ_j . Assim, as equações íntegro-diferenciais passam a ser matriciais, sendo que os ψ_i passam a ser escritos como:

$$\psi_i = \sum_{j=1}^N c_{ji} \theta_j, \quad (2.25)$$

em que: N é o número de elétrons na base e o coeficiente c_{ji} indica a contribuição de θ_j na descrição de ψ_i .

Substituindo 2.25 em 2.22, temos:

$$\hat{f}(1) \sum_{j=1}^N c_{ji} \theta_j(1) = \varepsilon_i \sum_{j=1}^N c_{ji} \theta_j(1), \quad (2.26)$$

Multiplicando ambos os termos por θ_p^* e integrando, tem-se:

$$\sum_{j=1}^N c_{ji} \int \theta_p^*(1) \hat{f}(1) \theta_j(1) d\vec{r}_1 = \varepsilon_i \sum_{j=1}^N c_{ji} \int \theta_p^*(1) \theta_j(1) d\vec{r}_1, \quad (2.27)$$

Finalmente, obtemos a seguinte equação:

$$\sum_{j=1}^N F_{pj} c_{ji} = \varepsilon_i \sum_{j=1}^N S_{pj} c_{ji}, \quad (2.28)$$

Definindo assim duas matrizes, a primeira, denominada matriz sobreposição $\tilde{S}$, que fornece informações a respeito da dependência linear entre os elementos do conjunto de funções de base θ_p e θ_j :

$$\tilde{S}_{pj} = \int \theta_p^*(1) \theta_j(1) d\vec{r}_1, \quad (2.29)$$

E a segunda, denominada matriz de Fock $\tilde{F}$, que é a representação matricial do operador de Fock na base de funções θ_j .

$$\tilde{F}_{pj} = \int \theta_p^*(1) \hat{f}(1) \theta_j(1) d\vec{r}_1, \quad (2.30)$$

A equação 2.28 pode ser escrita numa forma matricial mais compacta, chamada equação de Roothaan-Hall (ERH):

$$\tilde{F} \tilde{c} = \tilde{\epsilon} \tilde{S} \tilde{c}, \quad (2.31)$$

sendo que $\tilde{c}$ é uma matriz N por N com elementos c_{ji} e $\tilde{\epsilon}$ é uma matriz diagonal, cujos elementos são as energias dos orbitais moleculares.

Na equação 2.31, $\tilde{F}$ depende dos coeficientes $\tilde{c}$, de maneira que esta equação matricial deve ser resolvida iterativamente, empregando-se o método de campo autoconsistente (SCF – *Self-Consistent-Field*).

Neste processo, primeiramente escolhe-se o conjunto de funções de base, na sequência, seleciona-se os coeficientes iniciais para cada função, em geral, essa seleção é feita aplicando um cálculo mais simples, como o método de Hückel [40-42]. Após sugerido os coeficientes iniciais, é feito o cálculo da energia, em seguida, varia-se os coeficientes das funções de base buscando diminuir a energia do sistema.

Caso ocorra uma redução na energia, o cálculo continua, sendo que este procedimento irá repetir-se até o momento em que as operações para redução da energia deixem de produzir alterações significativas dentro de uma faixa

pré-estabelecida. Quando isto ocorrer, a função de onda será considerada como a mais próxima possível da função de onda do estado fundamental para um determinado conjunto de bases.

É importante observar que o HFRH elimina a correlação entre as partículas, o que produz um valor de E_{HF} superior ao da energia real [23], no entanto, a utilização do método SCF acaba por fornecer resultados satisfatórios, mas “falhos” por não incluir a correlação. Atualmente, os métodos *ab initio* avançaram na tentativa de adicionar a contribuição da correlação eletrônica, vários métodos denominados métodos pós-Hartree-Fock, como por exemplo, interação de configurações (CI), Hartree-Fock multi-configuracional (MCSCF), teoria de perturbações de Moller-Plesset (MPPT), entre outros [43], consideram a correlação eletrônica em seus cálculos. Porém, tais procedimentos requerem um alto custo computacional e geralmente são utilizados em sistemas pequenos.

Uma opção a esses métodos é a chamada Teoria do Funcional da Densidade. O desenvolvimento computacional para realizar os cálculos em DFT leva a equações matemáticas semelhantes às encontradas no HFRH, porém, esta “nova” teoria possui conceitos baseados não na função de onda, mas na densidade eletrônica (ρ).

2.5 Teoria do funcional da densidade

A DFT pode ser vista como uma proposta de reformulação da mecânica quântica, uma alternativa aos métodos *ab initio*: HF e pós-HF [18]. Os conceitos empregados envolvem a utilização da densidade eletrônica ρ na descrição do

sistema. A ideia remonta aos trabalhos de Drude sobre a condução térmica e elétrica em metais, que propôs tratar os elétrons do sólido como um gás homogêneo [44,45].

Mas, foi somente em 1927 que Thomas e Fermi [46-48] desenvolveram, de maneira independente, o primeiro modelo DFT fundamentado na mecânica quântica. Neste, a densidade eletrônica é obtida considerando um gás uniforme de elétrons não interagentes, sendo a energia total do sistema um funcional desta densidade separada nas suas contribuições cinética e potencial. Em 1928, Dirac contribui para melhorar essa descrição incluindo o termo de troca de repulsão elétron-elétron, esse modelo é denominado de Thomas-Fermi-Dirac [49].

A partir dessas teorias se origina a DFT, atingindo seu formato atual a partir de dois teoremas. O primeiro, demonstrado em 1964 por Hohenberg e Kohn [50], estabelece que, assim como a função de onda, deve existir um único funcional da densidade eletrônica ($E[\rho(\vec{r})]$), que pode fornecer informações sobre a energia do estado fundamental do sistema, sendo que o $E[\rho(\vec{r})]$ do estado fundamental pode ser obtido variacionalmente. O segundo teorema surge um ano depois, em 1965, quando Kohn e Sham demonstram como aplicar as equações variacionais para chegar à $E[\rho(\vec{r})]$ do estado fundamental de forma autoconsistente, o chamado método de Kohn e Sham (KS) [51].

2.5.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A seguir, discuti-se os conceitos e teorias que levaram à elaboração da moderna DFT, para tanto, descreve-se brevemente as ideias originais contidas nos dois artigos de Kohn.

2.5.1.1 Teorema Hohenberg-Kohn-1 (HK-1)

Considerando a energia de um N-elétons, com função de onda ψ , dada por:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (2.32)$$

em que: $\hat{H}$ é o Hamiltoniano que descreve o comportamento desse sistema, sendo composto por:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_e + \hat{U}, \quad (2.33)$$

em que: $\hat{T}$ é a energia cinética, $\hat{V}_e$, o operador de repulsão elétron-elétron (o qual inclui a repulsão Coulombiana e todos os termos não clássicos de troca e correlação) e $\hat{U}$, o potencial externo referente aos elétrons gerados devido às cargas dos núcleos Z_A , dado como:

$$\hat{U} = \sum_i^N \sum_A^M -\frac{Z_A}{|R_A - r_i|} = \sum_i^N v(\vec{r}_i), \quad (2.34)$$

Usando o Hamiltoniano definido em 2.7, podemos demonstrar que a energia também pode ser calculada como:

$$E = \int \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) \right) \gamma_1(\vec{r}) d\vec{r} + \iint \frac{1}{r_{1,2}} \gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (2.35)$$

em que: $v(\vec{r})$ é o operador correspondente à interação com os núcleos; enquanto que $\gamma_1(\vec{r})$ e $\gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ são, respectivamente, os operadores de densidade de primeira e segunda ordem [52-54], sendo que $\gamma_1(\vec{r})$ é dado por:

$$\gamma_1(\vec{r}) = N \int \dots \int \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \vec{r}_N)^* \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N, \quad (2.36)$$

Um problema no cálculo da energia utilizando a equação 2.35 é a definição do operador de densidade de segunda ordem. Infelizmente, não é fácil propor uma forma para γ_2 . A principal dificuldade consiste em não sabermos com certeza que condições devemos cumprir para que ele seja N-representável. No entanto, para que γ_1 seja N-representável é necessário e suficiente que este seja escrito na forma [55]:

$$\gamma_1 = \sum_{i=1}^N \alpha_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i|, \quad \text{com: } 0 \leq \alpha_i \leq 1, \quad (2.37)$$

sendo que: ϕ_i é um conjunto de funções linearmente independentes.

O operador γ_1 é definido como a densidade eletrônica do sistema $\rho(\vec{r})$.

$$\rho(\vec{r}) = \gamma_1(\vec{r}) = N \int \dots \int \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \vec{r}_N)^* \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N, \quad (2.38)$$

sendo: $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots \vec{r}_N)$ a solução do estado fundamental do Hamiltoniano.

O potencial externo pode ser separado em um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental e nesse caso podemos escrever a energia total como:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.39)$$

O HK-1 estabelece que o potencial externo é um funcional único da densidade eletrônica, além de uma constante aditiva. Nos métodos dependentes do cálculo da função de onda, qualquer solução precisa do potencial. Conhecendo a função de onda sempre podemos determinar a densidade eletrônica, no entanto, a afirmação no sentido oposto não foi possível até o aparecimento deste teorema.

Do HK-1 vemos que existe uma relação unívoca entre o $\hat{U}$ e a $\rho(\vec{r})$, sendo possível utilizar o princípio variacional para resolver o problema, determinando a energia do estado fundamental de maneira semelhante ao que ocorre no HFRH, o que nos leva ao teorema 2.

2.5.1.2 Teorema Hohenberg-Kohn-2 (HK-2)

Para uma aproximação da densidade eletrônica $\tilde{\rho}(\vec{r})$ tal que, $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, a energia será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja:

$$E_v[\tilde{\rho}] \geq E_v[\rho] = E_0, \quad (2.40)$$

em que: E_0 é a energia do estado fundamental e $E[\rho]$, a energia do estado fundamental obtida através do funcional da densidade eletrônica.

Na expressão 2.40, $E_\nu[\tilde{\rho}]$ representa a energia, determinada por um funcional (uma função de uma função) de uma aproximação da densidade eletrônica, o índice ν indica a dependência com o potencial externo. Podendo ser escrita como:

$$E_\nu[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{v}(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.41)$$

no qual:

$$F[\tilde{\rho}] = \hat{T}[\tilde{\rho}] + \hat{V}_{ee}[\tilde{\rho}], \quad (2.42)$$

sendo: $\hat{T}[\tilde{\rho}]$ e $\hat{V}_{ee}[\tilde{\rho}]$ as energias cinéticas e de interação intereletrônica, respectivamente, e $F[\tilde{\rho}]$ um funcional independente do potencial $\tilde{v}(\vec{r})$,

É preciso observar que $\tilde{\rho}$ define seu próprio $\tilde{v}$ e, conseqüentemente, o Hamiltoniano $\tilde{H}$ e a função de onda $\tilde{\psi}$, sendo que, essa função de onda pode ser usada como uma função tentativa. Assim, de acordo com o princípio variacional, temos:

$$E_0 = E_\nu[\rho] = F[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \leq E_\nu[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{v}(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.43)$$

Qualquer função de onda sempre dará lugar a uma densidade eletrônica, mas mesmo conhecendo uma densidade não é possível saber de que função de onda provém, já que existem infinitas funções de onda que podem fornecer a mesma densidade eletrônica.

Para estabelecer a forma de $E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}]$, Levy [56] propôs uma pesquisa restrita (*Levy Constrained Search*) por todas as funções de onda que cumpram: $F[\tilde{\rho}] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle$, além de que: $\psi \rightarrow \rho_o$ (sendo ρ_o a densidade eletrônica do estado fundamental). E segundo Parr e Yang [24], temos que:

$$F[\tilde{\rho}] = \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \rangle = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle, \quad (2.44)$$

A procura restrita consiste em testar todas as densidades tentativas e para cada uma encontrar as funções de onda que minimizem $F[\tilde{\rho}]$. Finalmente, foi demonstrado que, ao escolher uma densidade eletrônica que seja N-representável, sempre encontraremos uma função universal $F[\tilde{\rho}]$, em que:

$$E_0 = F[\rho_0] + \int v(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.45)$$

Esses dois teoremas estabelecem o uso da densidade eletrônica como peça chave na determinação do estado fundamental de um sistema em um determinado potencial externo.

2.5.2 Equações de Kohn e Sham

Existem várias aproximações para a função universal $F[\tilde{\rho}]$, mas foi somente com a introdução dos orbitais de Kohn e Sham [51] que estabelecem-se medidas mais eficientes para a realização dos cálculos. O método KS propõe a representação da energia cinética para um sistema de elétrons “fictícios” não interagentes, mas que

encontram-se em uma densidade eletrônica igual à densidade do sistema original, sendo descrita por um grupo de orbitais ϕ_{si} :

$$\hat{T}_s[\tilde{\rho}] = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_{si} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_{si} \right\rangle, \quad (2.46)$$

Sendo a densidade eletrônica dada por:

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum |\phi_{si}(\vec{r}, \sigma)|, \quad (2.47)$$

A densidade escrita desta forma cumpre a exigência de ser N-representável expressa em 2.37 com os valores de α_i , iguais a 1 (para os orbitais ocupados) e iguais a 0 (para os orbitais desocupados).

Escolher que a densidade seja igual a de um sistema de férmions não interagentes nos obriga a introduzir novos termos no hamiltoniano para corrigir a aproximação e obter uma energia razoavelmente correta para o estado fundamental. O funcional generalizado deve ser de forma:

$$\hat{F}[\tilde{\rho}] = \hat{T}_s[\tilde{\rho}] + \hat{J}[\tilde{\rho}] + \hat{E}_{xc}[\tilde{\rho}], \quad (2.48)$$

em que: $\hat{J}[\tilde{\rho}]$ é a interação clássica eletrostática da nuvem eletrônica, $\hat{E}_{xc}[\tilde{\rho}]$ é o termo correspondente à energia de troca e correlação (termo de interação elétron-elétron não clássico), que inclui todos os termos não triviais da interação mais a parte residual da energia cinética.

Kohn e Sham estabeleceram as equações para o cálculo dos orbitais aplicando o teorema HK-2 à expressão da energia dada em 2.45 e usando 2.48 como funcional universal. Finalmente, chegamos ao sistema de equações de KS:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{effect}(\vec{r}) \right] \phi_{si} = \varepsilon_{si} \phi_{si}, \quad (2.49)$$

em que o potencial efetivo é dado por:

$$v_{effect}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}), \quad (2.50)$$

e $v_{xc}(\vec{r})$ é o potencial de troca e correlação, dado por:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\tilde{\rho}]}{\delta \tilde{\rho}}, \quad (2.51)$$

As equações de KS são muito parecidas com as de HFRH, sendo também equações não lineares que se resolvem iterativamente até alcançar a autoconsistência (pelo método SCF). Sendo que a parte mais difícil para resolver as equações de KS é determinar o funcional de troca-correlação (XC), claramente o problema tornou-se encontrar boas aproximações para este funcional.

2.5.3 O funcional de troca-correlação

O funcional de troca-correlação é aquele que contém toda a parte desconhecida do problema, sendo tratado de maneira aproximada. Muitos trabalhos

foram desenvolvidos buscando essas aproximações, gerando inúmeras variedades para esse funcional [57], cada qual adequando-se a um determinado sistema. A seguir, apresenta-se alguns dos funcionais mais utilizados, são eles: LDA, GGA e Híbridos (B3LYP e B3PW).

A aproximação de densidade local (LDA – *Local Density Approximation*), proposta por Kohn e Sham, foi o primeiro funcional de troca-correlação utilizado na DFT, é baseada no modelo de gás homogêneo, em que os elétrons se movimentam em um campo uniforme de cargas positivas. Considera o sistema com densidade $\rho(\vec{r})$ sob a ação de um potencial $v(\vec{r})$. Uma expressão geral para a energia de troca-correlação na aproximação LDA é:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.52)$$

em que: $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ é a energia de troca-correlação do gás homogêneo de elétrons de densidade $\rho(\vec{r})$.

Nesta aproximação, as equações de Kohn-Sham são simples de serem resolvidas e os resultados obtidos para os sistemas, em que $\rho(\vec{r})$ varia lentamente, apresentam boa qualidade, sendo que em alguns casos é possível obter precisão equivalente ao HF.

A aproximação do gradiente generalizado (GGA – *Generalized Gradient Approximation*), é um método que envolve o gradiente da densidade eletrônica ($\nabla\rho(\vec{r})$). De complexidade um pouco maior que a aproximação LDA, trata-se da inclusão da informação do $\nabla\rho(\vec{r})$, para levar em conta a não homogeneidade da verdadeira $\rho(\vec{r})$, descrevendo de forma mais exata o sistema

real. Uma expressão geral da energia de troca-correlação para a aproximação GGA pode ser dada por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.53)$$

sendo $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$, o termo que incorpora informações sobre $\rho(\vec{r})$ e o $\nabla\rho(\vec{r})$

Os diferentes tipos de aproximações GGA dependem do método utilizado na construção das funções $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$. Assim, por exemplo, pode-se ter um funcional mais específico como o BLYP, formado a partir de parâmetros testados para um determinado conjunto de moléculas ou um funcional mais geral como o PBE, formado a partir de características comuns a qualquer tipo de sistema.

Por último, destaca-se o uso mais recente dos funcionais híbridos (FH), nestes o funcional de troca-correlação pode ser decomposto em duas partes, uma contendo o DFT puro (E_{xc}^{DFT}) e a outra descrita pelo método HF (E_x^{HF}). Sendo a energia de troca-correlação expressa pela forma geral:

$$E_{xc}^{h\underline{b}rido} = (1 - a)E_{xc}^{DFT} + aE_x^{HF} \quad (2.54)$$

Assim, os FH são funcionais de troca-correlação que incorporam um termo de troca da teoria Hartree-Fock com um termo de troca-correlação da DFT (LDA ou GGA) ou mesmo de parâmetros empíricos. A quantidade de cada termo pode ser ajustada de maneira a reproduzir algum conjunto de observáveis, buscando boa precisão e baixo custo computacional.

A aproximação dos FH foi introduzido por Axel Becke [58], em 1993. A hibridização com o E_x^{HF} melhora a descrição de muitas propriedades, tais como: o comprimento de ligação, a frequência vibracional e a energia de atomização [59-61], que, geralmente são mal descritas quando utilizamos funcionais puros.

Entre os principais FH, temos o B3PW, que incorpora o termo de troca Becke de 3 parâmetros (B3) com o termo de correlação Perdew-Wang (PW) [62] e o B3LYP, que também incorpora o termo de troca B3, mas combinado com o termo de correlação Lee-Yang-Parr (LYP) [63].

2.6 Teoria do funcional da densidade em sistemas periódicos

Nesta seção, analisa-se os principais pontos para a execução dos cálculos DFT aplicados em sistemas periódicos. Em linhas gerais, estes procedimentos são adotados em todos os cálculos mecânicos-quânticos de otimização de geometria e cálculo das propriedades eletrônicas (Figura 2.1), inclusive pelos programas VASP [12] e CRYSTAL06 [10], ambos utilizados nesta tese.

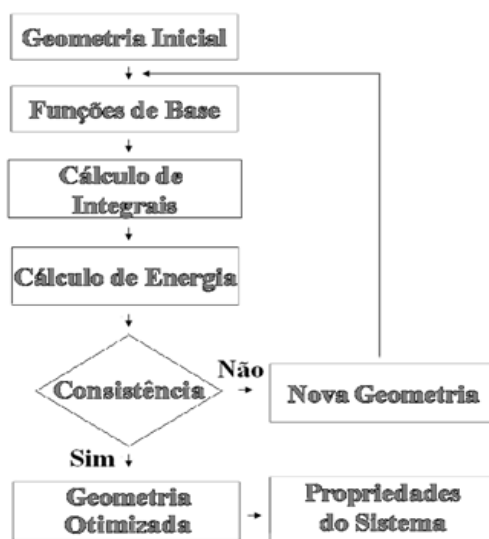


Figura 2.1: Fluxograma para a otimização de geometria.

2.6.1 Modelos finitos e periódicos

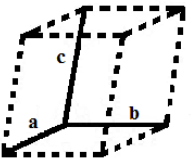
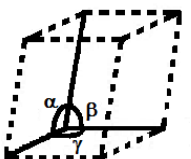
Um sólido cristalino possui os átomos espacialmente ordenados em uma disposição periódica ao longo de uma distância significativa, quando comparada as dimensões atômicas. Essa característica simplifica o seu estudo, já que, a partir de uma pequena parte da estrutura do cristal (célula unitária), é possível reproduzir sua periodicidade.

A partir da célula unitária, descreve-se qualquer cristal com base nos 14 retículos de Bravais (divididos em 4 tipos), que compõem os 7 sistemas cristalinos. Assim, de acordo com os comprimentos dos lados da célula unitária e o ângulo entre seus eixos, ela será classificada em um sistema cristalino (Tabela 2.1) e dentro deste, dependendo da posição dos átomos, pertencerá a um tipo de retículo de Bravais (Tabela 2.2), separados segundo a notação:

- P - célula primitiva, ou simples: ocorre quando todos os pontos reticulares estão localizados nos vértices do paralelepípedo que constitui a célula. Exceção feita à estrutura romboédrica, cuja célula primitiva é denominada pela letra R;
- F - célula unitária centrada nas faces: apresenta pontos reticulares nas faces, além dos localizados nos vértices. Quando apresentam somente pontos reticulares nas bases são designadas pelas letras A, B ou C, segundo as faces que contêm os pontos reticulares;
- I - célula unitária centrada no corpo: tendo, além dos pontos que determinam os vértices, um ponto reticular no centro da célula;

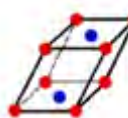
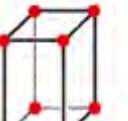
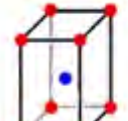
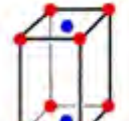
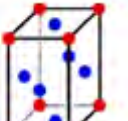
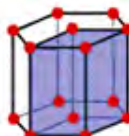
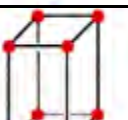
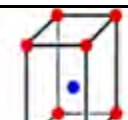
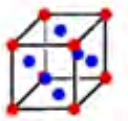
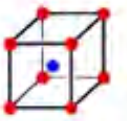
C - célula unitária primitiva: com eixos iguais e ângulos iguais, ou hexagonais, tendo, além dos pontos que determinam os vértices, pontos duplamente centrados no corpo.

Tabela 2.1: Sistema cristalino, classificação obtida através do comprimento do eixo e dos ângulos.

Sistema cristalino	Eixos 	Ângulos entre os eixos 
Triclínico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ (todos $\neq 90^\circ$)
Monoclínico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Para cada sistema cristalino, é possível realizar operações de simetria, gerando 32 grupos pontuais. Por sua vez, em cada grupo pontual, podemos aplicar as operações de simetria para os retículos de Bravais, gerando 230 grupos espaciais.

Tabela 2.2: Sistemas cristalinos e seus respectivos retículos de Bravais.

Sistema cristalino	Retículos de Bravais				Tipos de retículos
Triclínico					P
Monoclínico	 <i>simples</i>	 <i>centrado</i>			P, C
Ortorrômico	 <i>simples</i>	 <i>centrado no volume</i>	 <i>centrado na base</i>	 <i>centrado na face</i>	P, I, C, F
Hexagonal					P
Romboédrico					R
Tetragonal	 <i>simples</i>	 <i>centrado no volume</i>			P, I
Cúbico	 <i>simples</i>	 <i>centrado na face</i>	 <i>centrado no volume</i>	P, F, I	

2.6.2 Espaço real e recíproco

Quando estuda-se um sólido cristalino, temos um sistema infinito e consequentemente um problema infinito, uma maneira de resolver esta questão é

tratar o modelo no espaço recíproco, um conjunto de pontos imaginários que pode representar qualquer vetor do espaço real.

Desta maneira, assim como ocorre na rede cristalina real, onde é possível estudar a célula primitiva de um sistema periódico definindo os chamados vetores de Bravais, os quais fornecem qualquer posição no interior dessa célula, dados como:

$$\vec{r} = r_a \vec{a}_1 + r_b \vec{a}_2 + r_c \vec{a}_3, \quad (2.55)$$

sendo: r_a, r_b, r_c números reais com valor absoluto menor que 1.

Também pode-se definir os vetores $\vec{b}_i$, da rede recíproca, dados por:

$$\vec{u} = m_a \vec{b}_1 + m_b \vec{b}_2 + m_c \vec{b}_3, \quad (2.56)$$

Desde que cumpra-se:

$$\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (2.57)$$

A simplificação matemática é a principal vantagem no uso do espaço recíproco, pois passa-se de um sistema infinito (rede cristalina) para um finito (célula de Wigner-Seitz – Figura 2.2).

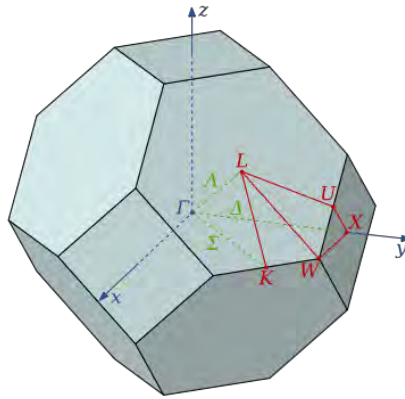


Figura 2.2: Primeira zona de Brillouin de uma rede FCC, ilustrando os pontos de alta simetria.

2.6.3 Teorema de Bloch e funções de base

Tendo em conta a simetria do problema proposto, é possível dizer que um elétron, devido a periodicidade da rede, está sob um potencial $U(\vec{r})$, sendo que:

$$U(\vec{R} + \vec{r}) = U(\vec{r}), \quad (2.58)$$

A equação de Schrödinger independente do tempo sob este potencial é escrita como:

$$\hat{H}\psi = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi, \quad (2.59)$$

Os elétrons que obedecem a equação 2.59 são conhecidos como elétrons de Bloch, cujos autoestados ψ do Hamiltoniano de um elétron, com $U(\vec{R} + \vec{r}) = U(\vec{r})$ para qualquer $\vec{R}$ em uma rede cristalina, têm a forma de uma onda plana multiplicada por uma função com a periodicidade da rede.

Assim, sabe-se que as funções de ondas devem ser periódicas, característica estabelecida a partir do teorema de Bloch [64], interpretado como uma condição de contorno das soluções da equação de Schrödinger para um sistema periódico. A função de Bloch pode ser definida como:

$$\psi_k = \exp(i\vec{k}\vec{r}) \Phi_k(\vec{r}), \quad (2.60)$$

sendo: $\Phi_k(\vec{r})$ uma função periódica na rede cristalina, $\vec{r}$ o vetor posição e $\vec{k}$ é o vetor equivalente de translação na primeira zona de Brillouin.

Estas funções podem ser expandidas, tradicionalmente, por uma base que consiste de um conjunto discreto de ondas planas, cujos vetores de onda são os vetores da rede recíproca do cristal. Tipicamente, as ondas planas de maior interesse são as que possuem energia cinética abaixo de um determinado valor (energia de *cutoff*), no caso, a dos elétrons da camada de valência, já que, são aqueles que tem maior participação nas ligações químicas, determinando as propriedades eletrônicas do material. O problema está na descrição dos elétrons mais internos, habitualmente utiliza-se pseudopotenciais para descrever os efeitos do *core*.

Outra maneira de realizar a expansão das funções de Bloch é utilizar combinações lineares de funções gaussianas, estas possuem diferentes expoentes e variam de acordo com o número e tipo de átomos presentes no material. Ao utilizar um conjunto de funções de base gaussianas deve-se ter em consideração que, apesar de uma melhor descrição da região de *core* e de valência, devido a um erro de sobreposição de bases, as energias de ligações podem ser superestimadas.

Para o desenvolvimento completo da equação 2.60, é preciso um número infinito de somas e, conseqüentemente, infinitos $\vec{k}$. No entanto, existem alguns “pontos especiais” do espaço recíproco que podem fornecer informações para a resolução da equação 2.60 sem a necessidade de realiza-se infinitas somas. Assim, é possível centrar o interesse em um grupo de funções de onda ψ_k para cada ponto especial $\vec{k}$.

Existem várias formas de escolha desses pontos especiais $\vec{k}$, entre elas, cita-se o trabalho de Monkhorst e Pack [65], neste o algoritmo proposto consiste em dividir o espaço recíproco em um número de pontos distribuídos uniformemente na primeira zona de Brillouin, devido às operações de simetria dentro de cada unidade de célula, alguns destes pontos são produtos de outros.

Escolhe-se somente o grupo de pontos (os pontos especiais) que não podem ser obtidos a partir de operações de simetria dentro do mesmo grupo, esse conjunto formam os pontos k-irredutíveis. Esta metodologia diminui o número de pontos $\vec{k}$ utilizados durante os cálculos e garante que o grupo de ψ_k carregue informação suficiente para a combinação linear que resultará nos orbitais atômicos.

2.6.4 Pseudopotenciais

Nesta seção, discute-se sobre o uso de pseudopotenciais na DFT. Este tipo de potenciais auxilia na redução do custo computacional, uma vez que os elétrons do *core* foram “substituídos” por um potencial que descreve a interação sobre os elétrons de valência, esta é a ideia central dos pseudopotenciais.

Em um cálculo (Hartree-Fock ou DFT) incluindo todos os elétrons, devemos resolver as equações da forma:

$$[\hat{T} + \hat{V}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i(\vec{r})\psi_i(\vec{r}), \quad (2.61)$$

em que: $\hat{T}$ é o operador de energia cinética e $\hat{V}$, o operador que inclui a interação com o núcleo e o resto dos elétrons do sistema.

O objetivo é propor um potencial que represente as interações dos elétrons de valência com os elétrons de *core*, este deve ser incluído em $\hat{V}$. Também é necessário propor uma função ϕ_i (*pseudo-wave-function*) que se aproxime da obtida no cálculo com todos os elétrons ψ_i , para a zona de valência do sistema.

Hamann, Schlüter e Chiang [66] propuseram uma classe de pseudopotenciais chamados *norm-conserving* (HSC). Os HSC apresentam vantagens na representação do *core*, suas características principais são:

1. Os autovalores de energia calculados com todos os elétrons (TE) e usando os HSC são iguais para os níveis de valência.
2. Os orbitais de valência calculados com HSC e em TE devem ser muito parecidos a partir de um radio de corte r_c .
3. As integrais da densidade eletrônica dos orbitais de valência, calculadas por TE e HSC, devem coincidir dentro de uma esfera de radio r , tal que, $r > r_c$.
4. As derivadas com relação à energia e à r de um cálculo TE e HSC devem ser iguais.

A propriedade 3 garante que o potencial eletrostático gerado pelos pseudo-orbitais de HSC e o gerado por TE para $r > r_c$ sejam iguais. A propriedade 4

garante que as características das ligações de um átomo tratado com todos seus elétrons sejam as mesmas ainda que o átomo fosse tratado com HSC.

A principal dificuldade dos pseudopotenciais de HSC é a eleição de r_c . Deve-se propor uma função aproximada ϕ_i que esteja o mais perto possível da correspondente ψ_i na zona de valência. No caso dos pseudopotenciais HSC, escolhe-se um raio de corte cujo valor seja próximo à distância em que se localiza o máximo da função ψ_i . Assim, para os metais de transição, esta distância será suficientemente grande para que a forma da função aproximada seja suave.

No entanto, o mesmo não ocorre para os elementos da parte superior da tabela periódica. Para estes casos, o raio de corte estaria muito próximo à origem de coordenadas e a função proposta não seria suave. Isto faz com que, ao usar os HSC, temos que utilizar um maior número de ondas planas para um cálculo que envolva os átomos da parte superior da tabela periódica.

Vanderbilt [67] resolveu este problema com os *ultrasoft-pseudopotentials* (UP). Nos UP, a norma se calcula com a ajuda do operador:

$$\hat{S} = 1 + \sum_{i,j} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j|, \quad (2.62)$$

sendo:

$$Q_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle - \langle \phi_i | \phi_j \rangle, \quad (2.63)$$

e $|\beta_i\rangle$ é um grupo de funções locais definidas a partir das ϕ_i .

A condição de conservação da norma agora é escrita como:

$$\langle \phi_i | \hat{S} | \phi_j \rangle_r = \langle \psi_i | \psi_j \rangle_r, \quad (2.64)$$

Na referência [67], está demonstrado que, depois de escolher adequadamente o conjunto de funções $|\beta_i\rangle$, para qualquer eleição que fizermos para r , sempre se cumprirá a igualdade 2.64. Isso significa que não é necessário ser tão restrito na definição do raio de corte, possibilitando propor funções aproximadas ϕ_i que sejam mais suaves que nos HSC.

Caso seja feita a escolha de pseudo-orbitais ϕ_i mais suaves, devemos corrigir o cálculo da densidade eletrônica para a valência, aplicando:

$$n_v(\vec{r}) = \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) + \sum_{i,j} \rho_{ij} Q_{ij}(\vec{r}), \quad (2.65)$$

sendo:

$$\rho_{ij} = \sum_n \langle \beta_i | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \beta_j \rangle, \quad (2.66)$$

As equações que devem ser resolvidas para os orbitais de valência são:

$$\left(\hat{T} + \hat{V}_{loc}(\vec{r}) + \hat{V}_{nloc}(\vec{r}) \right) \phi_i = \varepsilon_i \hat{S} \phi_i, \quad (2.67)$$

A parte local inclui a interação com a carga positiva do núcleo, a interação repulsiva com os elétrons do *core* e a interação entre os próprios elétrons de valência. A soma que representa o componente no local dos UP inclui a interação de

troca com os elétrons do *core* e entre os de valência e um componente de ajuste para que o cálculo obtenha resultados similares à referência TE. O termo não local pode ser escrito como:

$$\hat{V}_{nloc} = \sum_{i,j} |\beta_i\rangle (D_{ij}^x + D_{ij}^{UP}) \langle \beta_j|, \quad (2.68)$$

Como a forma de calcular a norma do espaço vetorial foi alterada, agora as funções ϕ_i devem cumprir:

$$\langle \phi_i | \hat{S} | \phi_j \rangle = \delta_i^j, \quad (2.69)$$

Finalmente, a energia eletrônica do sistema é escrita como:

$$E_{tot} = \sum_n \langle \phi_n | \hat{T} + \hat{V}_{loc} + \hat{V}_{nloc} | \phi_n \rangle + E_{xc}[n_{core} + n_v], \quad (2.70)$$

2.6.5 Equações do SCF

Tendo definido a forma de tratar os íons, pode-se aprofundar no cálculo da energia e de outras propriedades dos sistemas periódicos. A energia livre no formalismos do KS para um sistema de temperatura finita se calcula como:

$$F_{KS} = \sum_n f_{kn} \langle \phi_{kn} | \hat{T} + \hat{V}_{nloc} | \phi_{kn} \rangle + E_{e-e}(\rho) + E^{xc}(\rho) + \int \hat{V}_{loc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + E_{Ewald} - \sum_n \sigma \mathcal{S}(f_{kn}), \quad (2.71)$$

Na equação 2.71, $S(f_{kn})$ é a entropia dos elétrons não interagentes [68], e as ϕ_{kn} são as funções de ondas que descrevem as bandas dos pontos especiais $\vec{k}$, sendo estas combinações lineares de um grupo de funções. As bandas tem uma ocupação f_{kn} que podem ter valores entre 0 (no caso de estar completamente vazia) e 1 (no caso de estar completamente ocupada).

Também temos o operador de energia cinética $\hat{T}$, $\hat{V}_{nloc}$ é a soma de todos os operadores não locais em cada um dos cores de átomos quando usamos UP, E_{e-e} é a energia de repulsão eletrostática entre os elétrons de todas as bandas, $E^{xc}(\rho)$ é a energia de correlação e troca para um dado funcional, $\int \hat{V}_{loc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r}$ é a interação com o potencial local definido nos UP e E_{Ewald} é a interação eletrostática entre as cargas dos íons da célula ou, no caso, de uma situação de cálculo com simetria periódica, interação eletrostática com os íons de todas as células.

Nas UP, as funções de ondas devem cumprir as condições: $\langle \phi_i | \hat{S} | \phi_j \rangle = \delta_i^j$, sendo $\hat{S}$ a soma dos operadores expressa na equação 2.66 para todos os centros nucleares da célula. A densidade eletrônica é calculada como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i f_i \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) + \sum_{n,i,j} f_n \langle \phi_n | \beta_j \rangle \langle \beta_i | \phi_n \rangle Q_{ij}(\vec{r}), \quad (2.72)$$

sendo que as funções $|\beta_i\rangle$ estão centradas em todos os núcleos.

Também deve-se cumprir que o funcional de energia proposto na equação 2.71 seja mínimo em relação às variações da densidade, para tanto, temos dois procedimentos fundamentais para introduzir este requisito.

O primeiro deles consiste em encontrar o mínimo da equação 2.71 diretamente mediante algum algoritmo de minimização para funções de várias variáveis (método direto), ou também o método de Lagrange [69], muito utilizado, apesar do “inconveniente” de certas restrições que devem ser cumpridas ou o método dos gradientes conjugados (GC) [70], em que cada direção na busca do mínimo é conjugada pela direção anterior mediante um algoritmo que converge em um número finito de passos.

O segundo, é o tradicional esquema de equações autoconsistentes. Neste método, encontramos dificuldades relacionadas com a convergência, mas existem procedimentos que podem acelerar os passos até a obtenção do mínimo de energia, tornando o SCF mais atrativo que o GC. As equações que devemos resolver na DFT, de maneira autoconsistente, são as do KS, nestes termos, temos:

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = \varepsilon_n \hat{S}|\phi_n\rangle, \quad (2.73)$$

em que:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{loc} + \hat{V}_{nloc}, \quad (2.74)$$

sendo que: O operador $\hat{V}_{loc}$ inclui os termos de interação eletrostática entre os elétrons e, portanto, é um elemento que varia em cada passo do SCF, também tendo em $\hat{V}_{loc}$, o termo relacionado com o funcional de troca e correlação e a interação de tipo local com os ícones da rede. A forma deste é:

$$\hat{V}_{loc} = \hat{V}_{loc}^{iones} + \hat{V}_{e-e}(\rho) + \hat{V}_{xc}(\rho), \quad (2.75)$$

Quando são tratados sistemas em que a diferença de energia do último nível ocupado e do primeiro desocupado é pequena, podemos ter dificuldades para convergir o SCF. No caso de tratar um isolante, não existem problemas de convergência, o tratamento mais complicado é para o caso de sistemas condutores, cujas bandas ocupadas e desocupadas estão muito próximas.

2.6.6 Convergência

Para obter-se os valores da energia na equação 2.71 e a densidade na equação 2.72, é necessário resolver as equações da forma da equação 2.73. Depois de vários ciclos de interação, a energia começa a convergir, ficando menor a diferença entre os valores de energia e densidades eletrônicas de cada passo com o anterior:

$$R(\rho) = \rho(\vec{r}) - \rho_0(\vec{r}), \quad (2.76)$$

Existem várias formas de estabelecer quando o SCF convergir. Uma delas é que a integral de valor absoluto da equação 2.72 seja próxima a zero. Outra maneira, foi tornar a variação na energia entre os passos consecutivos menor que um determinado valor (10^{-4} eV). Os cálculos DFT periódicos apresentados nesta tese foram realizados utilizando os programas CRYSTAL06 e VASP.

2.7 Dinâmica Molecular

Estudar os sistemas a partir dos cálculos de mecânica quântica deixa algumas lacunas, em particular, não é conhecido qual será o comportamento dinâmico do sistema à medida que transcorre o tempo. Para introduzir esta nova variável, pode-se utilizar a denominada dinâmica molecular, técnica que permite a interação das partículas de um sistema por um determinado período de tempo. Para tanto, é necessário definir as equações de movimento, a forma do potencial de interação entre as partículas e as condições de contorno.

2.7.1 Equações de movimento

Supondo um grupo de partículas em um determinado instante inicial t_0 , com coordenadas $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$ e momentos $\{\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N\}$, de maneira que a evolução temporal destas incógnitas determinem o estado dinâmico deste sistema e, conseqüentemente, seu estado final.

Para cada uma das partículas, as equações de movimento, adotadas são:

$$\frac{\partial \vec{p}_i}{\partial t} = \vec{F}_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (2.77)$$

definido seus momentos como $\vec{p}_i = m_i \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t}$, em que m_i representa a massa de i .

Para cada partícula, existe uma equação do tipo 2.77, de modo que temos, simultaneamente, N equações diferenciais com N condições iniciais no instante t_0 . Infelizmente, obter uma solução analítica para este problema não é simples para a maioria dos sistemas, isto só é possível para casos com duas partículas (ou para 3 partículas em casos especiais).

Dada a dificuldade em resolver analiticamente as equações na forma de 2.77, emprega-se métodos numéricos para obter uma solução aproximada. Para tanto, define-se o termo da direita da equação 2.77 como:

$$\vec{F}_i = -\nabla_i V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (2.78)$$

sendo $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ o potencial dependente da posição de cada partícula.

A energia de interação em um sistema de partículas pode ser escrita como a soma de vários termos, tantos quanto o número de grupos de partículas que possam formar em nosso sistema. Assim, o potencial pode ser escrito como:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N V_0(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N V_1(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i,j,k}^N V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots, \quad (2.79)$$

Na equação 2.79, o primeiro termo do membro da direita corresponde à energia do sistema relacionada com cada uma das partículas, levando em conta a presença de um campo exterior. O segundo termo corresponde à interação entre os pares de partículas segundo a distância de separação. O terceiro termo refere-se às contribuições energéticas relacionadas com potenciais de três corpos.

Assim, a equação do movimento pode ser reescrita de maneira que possa ser calculada numericamente:

$$\frac{\partial \vec{p}_i}{\partial t} = -\nabla_i V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = -\nabla_i \left(\sum_{i=1}^{i=N} V_0(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N V_1(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i,j,k}^N V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \right), \quad (2.80)$$

2.7.2 Interação entre partículas

A energia de interação do sistema pode ser escrita como um termo de interações entre pares de partículas.

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N V_{par}(\vec{r}_i, \vec{r}_j), \quad (2.81)$$

Quando dois elementos interagem, relativamente longe, sua interação tende a ser como a de duas cargas pontuais. No entanto, caso a distância entre eles seja comparável com a soma de seus raios iônicos, essa torna-se um componente importante na interação. Para solucionar este problema foi proposto um potencial de interação composto pela soma de dois potenciais, um caracterizando a interação de curta distância $V_{i,j}^c$ e outro a interação de longa distância $V_{i,j}^l$.

$$V_{par}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = V_{i,j}^c + V_{i,j}^l, \quad (2.82)$$

O segundo termo da equação 2.82 é proposto como o potencial de Coulomb, que caracteriza a repulsão ou atração entre duas cargas pontuais separadas pela distância $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$:

$$V_{i,j}^l = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.83)$$

A soma correspondente à $V_{i,j}^c$ é algo mais difícil de ser escolhido. A proposta para este deve ser tal que não permita que duas partículas se aproximem a uma distância nula entre elas, incluindo quando estas têm uma atração eletrostática que as levem a colapsar. Esta propriedade de curta distância manifesta a impenetrabilidade das nuvens eletrônicas de cada átomo.

Esse potencial também deve diminuir rapidamente quando as duas partículas se distanciam uma da outra. No entanto, esta diminuição deve levar consigo seus efeitos, em alguns casos, componentes atrativos como consequência da aparição de momentos dipolares induzidos em cada um dos componentes que são analisados.

Um exemplo simples de potenciais de curto alcance é o modelo de esferas rígidas que consiste em propor uma escala de potencial para a distância da soma dos raios iônicos de cada um dos dois elementos da interação.

$$V_{i,j}^c = \begin{cases} \infty & \dots\dots\dots |\vec{r}_i - \vec{r}_j| < (\sigma_i + \sigma_j) \\ 0 & \dots\dots\dots |\vec{r}_i - \vec{r}_j| > (\sigma_i + \sigma_j) \end{cases}, \quad (2.84)$$

sendo: σ_i e σ_j os raios iônicos das duas partículas.

Com o potencial definido na expressão 2.84, é impossível que o par de partículas aproximem-se a uma distância menor que a soma dos raios que é escolhida para elas. No entanto, a função apresenta uma grande descontinuidade e não descreve a existência de forças interatômicas devido à indução de dipolos ou de outros efeitos eletrônicos de curto alcance.

Uma forma de obter os potenciais de curto alcance é usar expressões que dependam das distâncias entre as partículas e de vários outros parâmetros que posteriormente se ajustem de forma a reproduzir as propriedades que se podem medir experimentalmente. Aqui, devemos ressaltar as contribuições de Lewis e Catlow [71] na obtenção de parâmetros otimizados para os potenciais inicialmente empregados por Buckingham [72]:

$$V_{i,j}^c = A_{ij} \exp\left(-\frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}{\rho_{i,j}}\right) - \frac{C_{i,j}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^6}, \quad (2.85)$$

sendo que os parâmetros $A_{i,j}$, $\rho_{i,j}$ e $C_{i,j}$ são ajustáveis a cada par de átomos.

Por outro lado, temos os potenciais com funções da tipo Pauling, usados em simulações de sistemas iônicos:

$$V_{i,j}^c = \frac{1}{\sigma_i + \sigma_j} \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)^n, \quad (2.86)$$

As expressões 2.84 a 2.86 para os potenciais a curtas distâncias não são difíceis de implementar em qualquer linguagem de programação, pois possuem a

propriedade de aproximar do zero rapidamente com o aumento da distância entre as espécies. Assim, pode-se fixar um raio a partir do qual não nos interessa calcular a contribuição energética, diminuindo o número de cálculos a realizar, pois alguns pares de partículas passam esta distância, o chamado raio curto (r_c). Estes potenciais foram utilizados em nossos cálculos de dinâmica.

2.7.3 Condições periódicas

Com as expressões vistas até agora, podemos tentar resolver as equações de movimento de 2.77. Mas ainda teremos a limitação de somente poder trabalhar com sistemas que se encontrem em uma região finita de espaço. Uma maneira de solucionar esta dificuldade é construir um sistema com propriedades periódicas nas três direções do espaço.

Para tanto, considera-se que as partículas que saem da célula por uma das fronteiras entrem pelo lado simetricamente oposto, desta forma, as partículas que se encontram nas bordas da nossa célula terão em suas proximidades partículas interagindo com as células vizinhas, eliminando a limitação de trabalhar em um espaço finito. Com este intervalo, consegue-se que, nas bordas do sistema, existam interações similares com as do interior deste.

Toma-se como exemplo uma partícula i , a energia total do sistema depende da soma das interações de i dentro de nossa célula (curta distância) com as interações de i com as demais células de nosso sistema (longa distância). Assim, temos que incrementar nos cálculos os potenciais de curto e longo alcance, para este último, o método usado na sua definição é a soma de Ewald.

2.7.4 Soma de Ewald

O tratamento das interações de longo alcance da equação 2.83, no caso de condições periódicas, é mais complicado. Supondo o caso em que se trabalha com uma célula de Bravais (de vetores: $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$) e com uma partícula i interagindo com uma partícula j , na mesma célula, e suas respectivas imagens, nas células vizinhas, sendo suas coordenadas definidas como: $\vec{r}_j - n_a \vec{a} - n_b \vec{b} - n_c \vec{c}$, onde n_a, n_b, n_c são inteiros. Desta forma, a contribuição da energia de longo alcance, energia potencial eletrostática, pode ser escrita como:

$$V^l = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{n}'} \left(\sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^{\substack{i=N \\ j=N}} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}|} \right), \quad (2.87)$$

em que o vetor $\vec{n}'$ tem como componentes os números inteiros n_a, n_b, n_c .

Para resolver a soma definida pela equação 2.87, podemos utilizar a chamada soma de Ewald [73]. A ideia central consiste em colocar uma distribuição de carga em cada uma das partículas, suavizando a forma do potencial de longo alcance. Por conveniência, esta distribuição de carga é escolhida na forma:

$$\rho_i(\vec{r}) = -q_i \alpha^3 \exp\left(-\alpha^2 |\vec{r} - \vec{r}_i|^2\right) / \pi^3, \quad (2.88)$$

Assim, a energia potencial eletrostática passa a ser calculada como:

$$V^l = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \frac{\text{erfc}\left(\alpha|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}'|\right)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}'|} + \frac{1}{\epsilon_0 V_0} \sum_{i=1}^N q_i q_j \sum_{\vec{k}} \frac{1}{|\vec{k}|^2} \exp\left(-\frac{|\vec{k}|^2}{4\alpha^2}\right) \cos(\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)) - \frac{\alpha}{4\pi^{3/2}\epsilon_0} \sum_{i=1}^N q_i^2, \quad (2.89)$$

sendo que V_0 é o volume da célula; $\text{erfc}(x)$, uma função erro que decresce a zero com o incremento de x ; $\vec{k}$ é o vetor da rede recíproca; a primeira soma do lado direito da equação é devido às cargas pontuais, ocorre no espaço real, determinando a energia potencial eletrostática; a segunda soma ocorre no espaço recíproco devido às interações das cargas e a última soma é uma correção necessária devido à interação eletrostática.

2.7.5 Soluções das Equações de Movimento

Esta seção trata em como solucionar o sistema de equações do movimento para todas as partículas. Os métodos numéricos são a única via para abordar o problema e entre eles a aproximação das diferenças finitas é a melhor eleição. Necessita-se das condições iniciais do sistema no instante t_0 , quer dizer, as coordenadas e as velocidades de cada uma das partículas da célula.

Esse método numérico exige que nossas incógnitas (posições e velocidades) sejam fragmentadas em pequenos intervalos Δt , desta forma, tenta-se conhecer os valores de:

$$\vec{r}(t_0 + \Delta t), \vec{r}(t_0 + 2\Delta t), \dots, \vec{r}(t), \vec{r}(t + \Delta t), \dots, \quad (2.90)$$

e

$$\vec{v}(t_0 + \Delta t), \vec{v}(t_0 + 2\Delta t), \dots, \vec{v}(t), \vec{v}(t + \Delta t), \dots, \quad (2.91)$$

Relacionando as velocidades e posições de cada instante de tempo com o anterior. Existem vários métodos para resolver esta relação, entre eles, um dos mais utilizados é o chamado *leap-frog* [74]. A ideia consiste em buscar as coordenadas das partículas em cada passo de tempo $t, t + \Delta t, t + 2\Delta t, \dots$, como:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t, \quad (2.92)$$

E as velocidades nos intermédios dos passos de tempo $t - \frac{1}{2}\Delta t, t + \frac{1}{2}\Delta t, \dots$

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{\vec{F}(t)}{m}\Delta t, \quad (2.93)$$

As velocidades, em um instante de tempo, para uma determinada coordenada, são obtidas como uma média das velocidades:

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2}\left(\vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\right), \quad (2.94)$$

A eleição do passo de tempo Δt é um outro critério importante em uma simulação. Seu valor deve ser suficientemente pequeno, assegurando-nos assim

pequenos erros numéricos no método das diferenças finitas. Por outro lado, se Δt for muito pequeno, devemos fazer um grande número de interações até chegar a um tempo de simulação adequado. Para nosso caso, foi suficiente um Δt de valores entre 0,1 e 1,0 fs.

2.7.6 Listas de vizinhos

Ao tratar um grupo de partículas em que exista uma repulsão significativa entre elas, durante os primeiros passos da simulação, o sistema buscará um primeiro equilíbrio, nestes instantes iniciais, os deslocamentos dos componentes serão relativamente grandes.

Ao chegar ao estado de equilíbrio, as partículas se moverão muito menos que no início e em vários passos da simulação, para algumas partículas, será necessário usar os mesmos potenciais que no passo anterior. Se nos centramos na molécula 1, como mostra a Figura 2.3, é muito provável que, na próxima etapa, tenhamos em conta os potenciais de interação 1-2, 1-3 e 1-4.

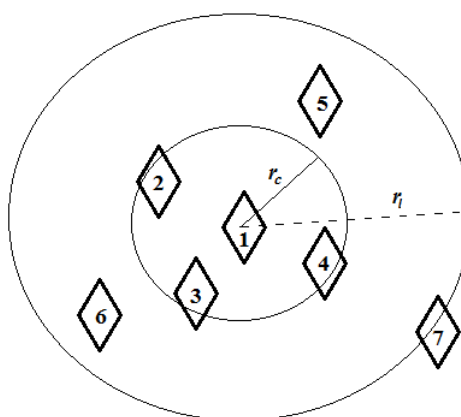


Figura 2.3: Representação das interações entre as partículas de um sistema. Raio de corte r_c e r_l (dado por: $r_l = r_c + \Delta r$), definem a faixa para as listas de vizinhos de Verlet.

Um pouco menos provável, mas também possível, é o uso dos potenciais 1-5 e 1-6, dependendo se 5 e 6 entraram na esfera centrada em 1 com raio r_c . Ainda menos provável é que a partícula 7 provoque o uso do potencial 1-7, pois se encontra mais longe das bordas da esfera de corte.

A vantagem de criar as listas de vizinhos é que, ao usar os potenciais de curto alcance, não estamos obrigados a comparar todas as distâncias intermoleculares com os respectivos raios de cortes. Basta saber se uma das partículas se encontra na lista de vizinhos da outra, essas listas foram implementadas pela primeira vez por Verlet [75].

Para decidir quando uma partícula pode formar parte de uma lista de vizinhos, se usa um raio r_l para cada um dos potenciais de pares. Criamos assim uma faixa em torno da esfera de corte cuja espessura é $\Delta r = r_l - r_c$. Se as partículas se movem a uma distância maior que $\Delta r / 2$, em relação à última medida, a lista de vizinhos é refeita.

Revisar somente um grupo de partículas ao redor de cada uma delas, pode reduzir o tempo de cálculo, sendo uma técnica muito eficiente para ser aplicada nos sólidos, pois, a elevadas temperaturas, os átomos vibram ao redor de sua posição de equilíbrio.

2.7.7 Simulações e propriedades em dinâmica molecular

Como mencionado em parágrafos anteriores, é necessário conhecer as posições e as velocidades iniciais de nossas partículas. Para o caso dos sólidos cristalinos, não é muito difícil conhecer as coordenadas iniciais, basta termos dados estruturais do material em questão e colocar os elementos de nosso modelo de

acordo com as posições experimentais. A definição das velocidades deve ser de maneira que o momento linear total do sistema seja nulo e que a energia cinética do sistema seja consequência da temperatura desejada. Esta tarefa é realizada a partir de velocidades geradas aleatoriamente de acordo com a função de distribuição de Maxwell.

As condições iniciais eleitas não serão, de modo geral, as do estado de equilíbrio de um cristal. Os átomos são colocados em posições experimentais e na realidade os potenciais de interação definiram novas posições. A distribuição de velocidades não garante que o sistema esteja em completa homogeneidade térmica, ou seja, se for dividido em vários subsistemas e após calcular-se as temperaturas de cada um deles, o mais provável é que se diferenciem uns dos outros, então ocorrerá um processo de estabilização do sistema até encontrar as coordenadas e velocidades do estado de equilíbrio.

Durante este processo, a energia cinética do sistema deve variar para alcançar o estado de equilíbrio, sendo necessário reescalar as velocidades para assegurar que, ao final, encontra-se em equilíbrio com a temperatura desejada. Depois de reescalar as velocidades durante um certo intervalo de tempo, encontram-se condições em que não existem grandes variações da energia total nem da temperatura do sistema. Esta magnitude será uma média de todos os valores recolhidos durante a etapa de simulação.

Se, ao final, a dispersão do valor médio for pequena, então estamos em um estado de equilíbrio e podemos coletar os dados que buscamos.

2.8 Teoria de bandas

Outro conceito muito importante na análise da estrutura eletrônica de sistemas periódicos é a estrutura de bandas. Esta refere-se à forma da relação entre a energia e o momento de um elétron, associado a cada ponto da zona de Brillouin, que, por sua vez, é escolhida de maneira a representar uma região que contenha todos os pontos equivalentes no espaço recíproco com relação ao grupo de simetria.

O estudo teórico dessa estrutura possibilita a identificação dos níveis eletrônicos na região entre os limites superiores da banda de valência (BV) e os limites inferiores da banda de condução (BC). A diferença entre a energia do topo da BV e a energia do mínimo da BC é definida como *gap* ou *band gap*. As propriedades ópticas e eletrônicas no estado sólido são tratadas baseando-se no modelo de bandas.

Segundo esta teoria, a presença de infinitos átomos ou íons nos retículos cristalinos faz com que os orbitais interajam entre si. Isto possibilita considerarmos os níveis de energia como um conjunto contínuo que recebe o nome de bandas. A quantidade de elétrons a ser alocada nas bandas é determinada pela natureza dos elementos que compõem o sólido e as características de condutividade eletrônica pela distância entre as bandas .

A condutividade eletrônica de um sólido está em função da possibilidade de ocorrer transferência de elétrons da BV para a BC, onde esses elétrons poderão movimentar-se livremente, esta transferência requer energia suficiente para que os elétrons passem pelo *gap*. Em consequência, para que um material seja bom condutor da corrente elétrica, deve ter pouca ou nenhuma separação entre a BC e a BV, de maneira que os elétrons possam saltar entre as bandas. Quando a

separação entre BC e BV é grande, o material comportar-se-á como um isolante, pois os elétrons não podem saltar entre as bandas. Em ocasiões, a separação entre bandas permite o salto de alguns elétrons, nestes casos, o material comportar-se-á como um semiconductor (Figura 2.4).

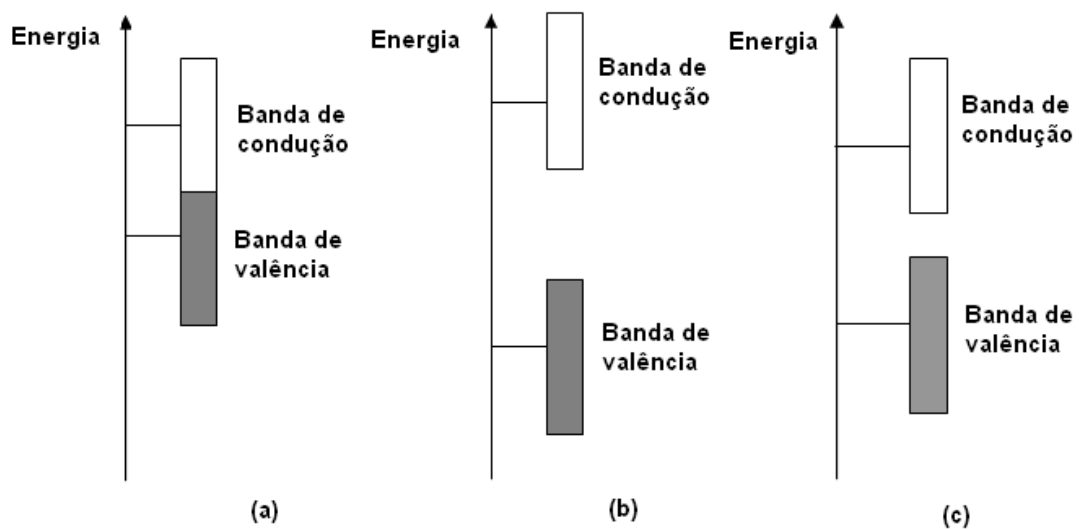


Figura 2.4: Representação para a condução eletrônica: a) material condutor, b) isolante e c) semiconductor.

CAPÍTULO 3

PEROVSKITAS

3 PEROVSKITAS

Quando discorre-se sobre os principais materiais utilizados no atual processo de desenvolvimento científico, industrial e tecnológico, não se pode deixar de citar os óxidos metálicos. Esses materiais apresentam inúmeras aplicações e importantes propriedades físicas, podendo ser sintetizados na forma de monocristais, cerâmicas e filmes finos [76-86].

O interesse nestes óxidos aumentou sensivelmente com o desenvolvimento da nanotecnologia, um exemplo são as recentes pesquisas sobre suas aplicações na forma de filmes finos ferroelétricos, utilizados na construção de dispositivos como capacitores, sensores infravermelhos, sensores de pressão, acelerômetros, memórias não voláteis, etc. Características intensamente investigadas, pois são de grande valia em diversos setores tecnológicos [4-7,87,88].

Nesta tese, analisou-se diferentes óxidos metálicos da família das perovskitas com estequiometria ABO_3 , como é o caso do $PbTiO_3$ e do $PbZrO_3$, também estudou-se estes materiais na forma $AB_{1-x}B'_xO_3$ e $AB_{1-x}B'_xO_{3-x/2}$. Sendo que, em todas essas estequiometrias, A é denominado de elemento modificador da rede e B/B' , o elemento formador da rede, onde A , B e B' são cátions metálicos e O representa o ânion não metálico. O átomo A pode ser monovalente, divalente ou trivalente e o átomo B trivalente, tetravalente ou pentavalente [89]. A sua estrutura ideal é representada por uma célula unitária cúbica, Figura 3.1.

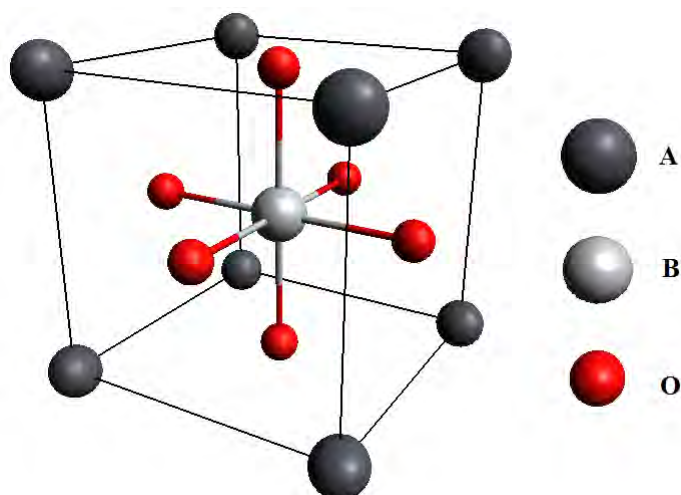


Figura 3.1: Representação da estrutura ABO_3 cúbica de uma perovskita ideal.

Outra maneira de visualizar esta estrutura é através do octaedro constituído pelos ânions O que se encontram ao redor do cátion B . Os octaedros formados têm seus eixos orientados ao das arestas da célula e estão unidos pelos vértices constituindo um arranjo tridimensional que possui espaços preenchidos por cátions A (Figura 3.2).

A distribuição espacial dos átomos é o que permite que essas estruturas sejam estáveis (devido à energia eletrostática) [90], desde que cumpram com dois requisitos:

1. A existência de blocos estruturais estáveis nas posições dos vértices da célula unitária. Estes devem ser formados por octaedros, com O em suas extremidades, tendo em seu centro o cátion B (este centro coincide com o vértice da célula).
2. O cátion A deve ter um tamanho adequado para ocupar o interstício criado pelos octaedros.

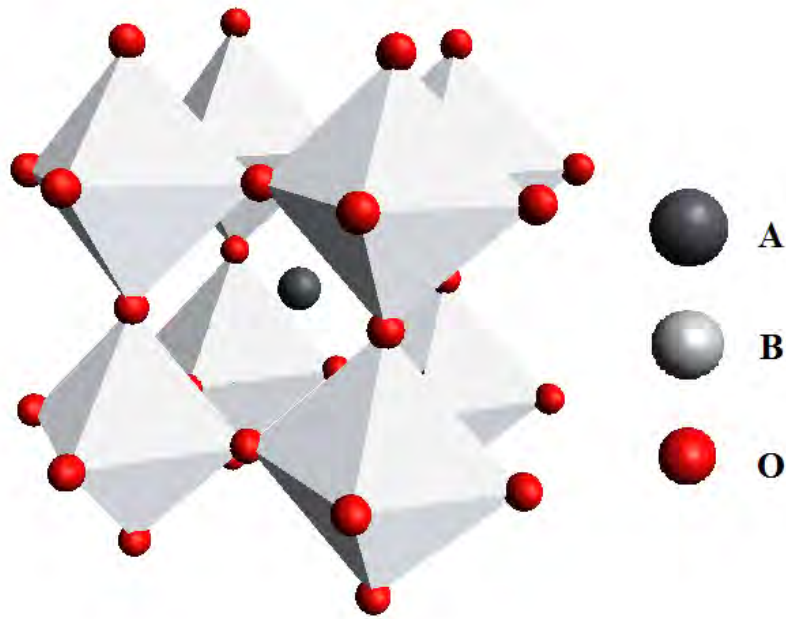


Figura 3.2: Representação da estrutura ABO_3 cúbica de uma perovskita ideal, considerando uma visão a partir do octaedro formado ao redor do cátion B.

Ainda sobre o requisito número 2, Goldschmidt [89] definiu um fator de tolerância (t) que estipula os limites esperados para que um determinado cátion A possa ser inserido no espaço existente entre os octaedros (vide Figura 3.2), medindo o quanto essa estrutura desvia de uma estrutura cúbica ideal, sendo que para o caso ideal $t = 1$. Esse fator é determinado pela equação:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(R_A + R_O)}{(R_B + R_O)}, \quad (3.1)$$

em que R_A , R_B e R_O são os raios iônicos dos respectivos átomos.

Como é possível perceber pela equação 3.1, t pode ser obtido simplesmente através dos raios iônicos dos átomos constituintes da estrutura analisada. Porém, como o comprimento de ligação entre A-O e B-O possuem compressibilidade e

expansão térmica diferentes, $t = 1$ só pode existir para uma determinada pressão (P) e temperatura (T).

Assim, ao variar P e T, seria possível obter (além de $t = 1$) mais dois casos: $t < 1$, em que a ligação A-O fica sobre tensão e B-O sobre compressão e $t > 1$, em que ligação A-O fica sobre compressão e B-O, sobre tensão. Em ambos os casos, a estrutura rearranja-se baixando sua simetria para tentar aliviar a tensão [90]. Esta peculiaridade apresentada pelas perovskitas (e pelos cristais em geral) permite encontrar mais de uma fase cristalina em um mesmo material, dependendo do intervalo de pressão e de temperatura que foi sintetizado.

3.1 Perovskitas: PbTiO_3 , $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ e PbZrO_3

As perovskitas podem assumir os mais variados tipos de estruturas, uma vez que A, B e B' podem ser constituídos de diferentes combinações. Quando adota-se o elemento modificador como sendo o Pb e os formadores como sendo uma composição de Zr e/ou Ti, têm-se as combinações: titanato de chumbo (PT), titanato zirconato de chumbo (PZT) e zirconato de chumbo (PZ). Com fórmula estrutural geral $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, sendo que para $x = 1$ temos o PT, $x = 0,5$ temos o PZT e $x = 0$ temos o PZ.

Além da estabilidade física e química, um diferencial apresentado por estes materiais são as propriedades eletro-ópticas, eletromecânicas, elevada constante dielétrica, entre outras. Essas características permitem importantes aplicações tecnológicas no campo da eletroeletrônica, como na construção de capacitores, sensores de pressão, transdutores ultrassônicos, dispositivos ópticos tais como, moduladores, osciladores, telas de cristal líquido, leds, etc [2,9,91,92].

Esses materiais são amplamente conhecidos e estudados, o PT, por exemplo, é muito usado na indústria eletrônica devido às suas propriedades ferroelétricas, piroelétricas e piezoelétricas. Sendo aplicado em sensores de gases e dispositivos eletrônicos, destacando também suas propriedades fotoluminescente à temperatura ambiente no estado amorfo [93-97].

Estudos de difração de nêutrons realizados por Shirane e colaboradores [98] mostraram que o PT apresenta simetria tetragonal ($P4mm$) à temperatura ambiente e características ferroelétricas. Por outro lado, esse material também possui estrutura cúbica ($Pm3m$) ao atingir a temperatura de Curie ($\approx 500^\circ \text{C}$), esta fase é caracterizada por propriedades paraelétricas.

O PT pode ser sintetizado em forma de pó ou de filmes finos, este último obtido por método químico, como o método de precursores poliméricos, que consiste na formação de uma solução aquosa de quelatos metálicos com ácido cítrico para obtenção de uma resina, que pode ser depositada por *dip-coating* ou *spin-coating* em diversos substratos para posterior calcinação [97].

Por sua vez, o PZ possui características que o tornam um candidato a ser utilizado em aplicações de armazenamento de energia [99]. Também obtido na forma de pós ou de filmes finos cerâmicos, pode ser sintetizado por meio do método dos precursores poliméricos ou mesmo preparado por mistura e queima dos óxidos binários PbO e ZrO_2 [100].

Esse composto apresenta estrutura ortorrômbica ($Pbam$) antiferroelétrica aproximadamente abaixo de 230°C , logo acima, uma pequena região tetragonal ($P4mm$) também antiferroelétrica e a partir de aproximadamente 235°C , uma região paraelétrica de fase cúbica ($Pm3m$) [101-104]. Nesta tese, modelou-se apenas as estruturas cúbicas e tetragonal do PZ, para efeito de comparação com o PT.

A mistura do PbTiO_3 – PbZrO_3 gera o titanato zirconato de chumbo, material que apresenta importantes propriedades, destacando sua elevada constante dielétrica. Estudos realizados inicialmente por Jaffe [105] (Figura 3.3) e mais recentemente, pelo grupo de Noheda e colaboradores [106-108] estabeleceram um diagrama de fase (Figura 3.4) estrutural para o PZT levando em consideração a razão Zr/Ti e a variação da temperatura na qual o composto é formado, indicando a possível existência de três fases: monoclinica (Cm), tetragonal ($P4mm$) e cúbica ($Pm3m$) na concentração $x = 0,5$ (50% de Ti sobre o PbZrO_3).

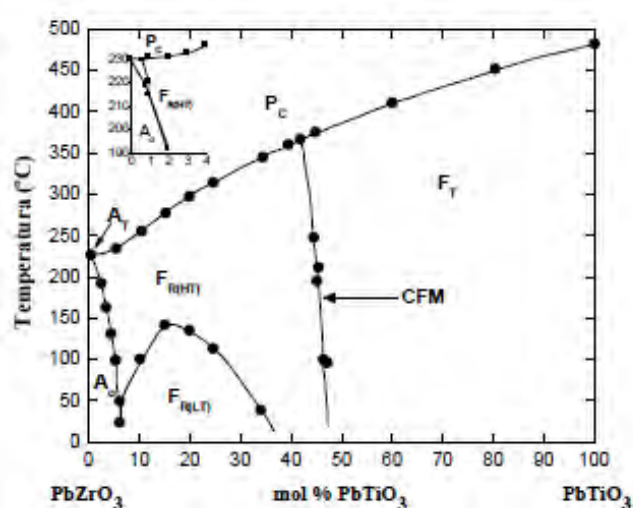


Figura 3.3: Diagrama de fase do PZT apresentado por Jaffe.

Esta região do diagrama de fase do PZT é especialmente interessante, pois ela situa-se próximo do contorno de fase morfotrópico (MPB - *Morphotropic Phase Boundary*), região que separa duas fases ferroelétricas com simetrias distintas e composições diferentes, em que algumas das propriedades elétricas desse material, como coeficiente piezelétrico e dielétrico, são maximizadas.

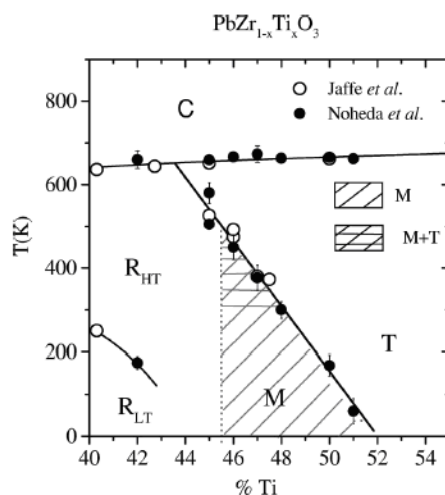


Figura 3.4: Diagrama de fase para o PZT apresentado por Noheda e colaboradores [106-108], variação da temperatura ($T(\text{K})$) em função da concentração de Titânio (% Ti) no PbZrO_3 .

A explicação para o aumento das propriedades físicas do PZT em torno do MPB surgiu justamente a partir da descoberta de uma fase monoclínica nesta região [108]. Desde então, o diagrama de fase para o PZT passou por varias discussões, numa tentativa de descrever a verdadeira estrutura do material ao longo das variações de temperatura e percentual de concentração de Ti, sendo que algumas questões sobre o assunto estão em aberto, aguardando maiores evidências para serem comprovadas [109-114].

O PZT é tradicionalmente preparado por métodos que requerem altas temperaturas para sinterização, causando a perda de óxido de chumbo e afetando suas propriedades elétricas e mecânicas. A solução para este problema é um método alternativo utilizando via hidrotermal assistida por radiação micro-ondas de aquecimento ou uso de pressão para a síntese das diferentes fases. Os estudos de transições de fase induzida por pressão foram possibilitados por notáveis avanços nas técnicas de cristalografia que são realizados *in situ* sob condições de alta pressão [115-117].

Nesta tese, um dos objetivos foi investigar as propriedades estruturais e eletrônicas, incluindo possíveis transições de fase sobre o efeito da pressão, para o PbTiO_3 , o $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ e o PbZrO_3 utilizando a metodologia DFT aplicada aos modelos periódicos.

3.2 Perovskita: $\text{LaAl}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{2,875}$

Outra interessante propriedade apresentada pelas perovskitas, devido ao potencial tecnológico, é a alta difusão de íons. Esta propriedade permite a aplicação destes materiais como células combustíveis, basicamente uma bateria que não para de fornecer corrente elétrica por causa da contínua alimentação externa de combustível. Nela os dois eletrodos não são consumidos durante a descarga, mas agem simplesmente como locais para a reação entre combustível e oxidante [118].

As células combustíveis convertem energia química em energia elétrica e sua eficiência não é limitada pelo ciclo de Carnot, no entanto, essa vantagem depende de como os combustíveis que são utilizados podem ser retomados para produzir hidrogênio e dióxido de carbono. Os diferentes tipos de células combustíveis são classificados de acordo com seu eletrólito, são eles: de óxido sólido (Figura 3.5), de ácido fosfórico, de membrana polimérica, de carbonato fundido e de eletrólito alcalino [119]. Dentre estes, o grupo que possui os eletrólitos sólidos, caracteriza-se pela ocorrência de condução iônica, nesse encontram-se as perovskitas.

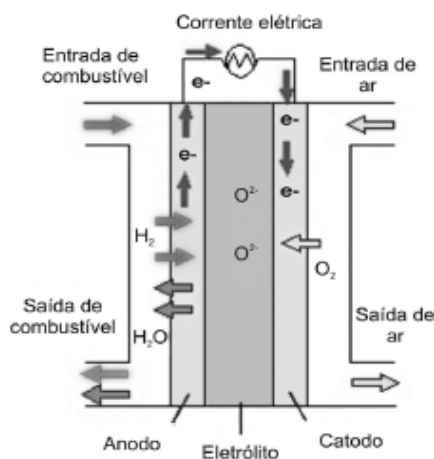


Figura 3.5: Esquema de funcionamento de uma célula combustível do tipo óxido sólido [120].

As perovskitas são um dos melhores condutores iônicos, recentemente, uma família desses materiais com estrutura cúbica com base no $LaGaO_3$ (LGO) [121] vem sendo considerada provável candidato para ser um eletrólito em células combustíveis de óxido sólido (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cells*), nessas cerâmicas o Ga pode ser substituído por diferentes elementos, como: In, Mg, Al e Zn ou pelas combinações destes [122], o problema está na alta volatilidade do gálio na atmosfera redutora do anodo [123].

Uma alternativa é utilizar como eletrólito o $LaAlO_3$, que embora possua condutividade iônica mais baixa do que a família do LGO, é maior do que alguns outros materiais, como por exemplo, o $LaCrO_3$. Outra possibilidade é substituir no $LaAlO_3$ uma porcentagem do Al por outros elementos, obtendo uma melhoria na condutividade iônica, tornando-o mais competitivo, de maneira que este exiba um melhor desempenho. Uma das possíveis substituições é trocar $\frac{1}{4}$ dos átomos de Al por Mg.

Assim, nesta tese analisou-se a condutividade iônica apresentada por perovskitas que possuam como elemento modificador o La e os formadores uma composição de Al e Mg, tendo como fórmula estrutural geral $LaAl_{1-x}Mg_xO_{(3-x/2)}$

(LAM). Estes estudos são de grande valia devido ao elevado espectro de aplicações destes materiais, sendo, indispensável a compreensão dos fatores que determinam a mobilidade do oxigênio nessa estrutura e os detalhes do mecanismo que motivam a escolha do caminho para a difusão, melhorando a compreensão dos dispositivos de SOFC.

A análise do LAM foi realizada por meio da metodologia DFT através de dois procedimentos. No primeiro, calculou-se a barreira energética para a condução iônica, determinando o possível mecanismo do movimento. No segundo, através de dinâmica molecular verificou-se a conservação deste mecanismo. Este tipo de trabalho teórico foi realizado inicialmente por Kilner e Brook [124] e mais recentemente por Fischer e colaboradores [125] e por Hernández e colaboradores [126].

CAPÍTULO 4

MÉTODOS TEÓRICOS E MODELOS

4 MÉTODOS TEÓRICOS E MODELOS

Quando se utiliza um modelo na descrição de um sistema químico, subentende-se que é necessário determinar o nível da teoria, a estrutura molecular, o conjunto de funções de base e, no caso da DFT, os funcionais empregados. Este modelo, então, pode ser comparado a resultados experimentais a fim de termos um parâmetro de precisão para o cálculo. Ao final, o modelo proposto deve ser capaz de simular diferentes propriedades do material, até mesmo aquelas difíceis de serem obtidas experimentalmente.

4.1 Métodos teóricos e modelo para o PbTiO_3 , $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ e PbZrO_3

Neste estudo, o PT e o PZ tiveram a fase tetragonal e cúbica modeladas no grupo de simetria espacial $P4mm$ e $Pm3m$, respectivamente [95,98-101]. Descritos como uma célula unitária com átomos de chumbo em seus vértices, tendo no centro um átomo de titânio para o PT ou de zircônio para o PZ, sendo que, em cada face da célula, temos um átomo de oxigênio (Figura 4.1).

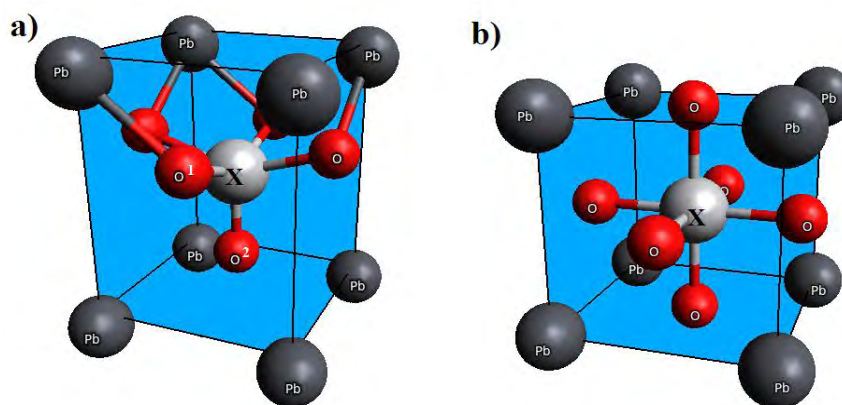


Figura 4.1: Representação da célula unitária para o PT e PZ, onde X é substituído por Ti no PbTiO_3 e Zr no PbZrO_3 . Sendo que: a) estrutura tetragonal e b) estrutura cúbica.

Para o PZT, utilizamos uma estrutura periódica, cujo conjunto de átomos que compõem a célula unitária são repetidos de modo ordenado e infinito nas três dimensões do espaço. O sistema foi modelado a partir da célula unitária expandida para uma nova célula 2x2x2, denominada de supercélula. Esta foi obtida definindo novos vetores de translação como uma combinação linear dos vetores da antiga célula unitária (vide seção 2.6.1).

Para as três fases analisadas do PZT, o átomo de chumbo ocupa os vértices da supercélula e os átomos de zircônio e titânio ocupam as posições centrais. A fase monoclinica, foi modelada com o grupo de simetria espacial Cm [107], a fase tetragonal, com grupo de simetria $P4mm$ [107] e a cúbica, com grupo de simetria $Pm3m$ [127] (Figura 4.2).

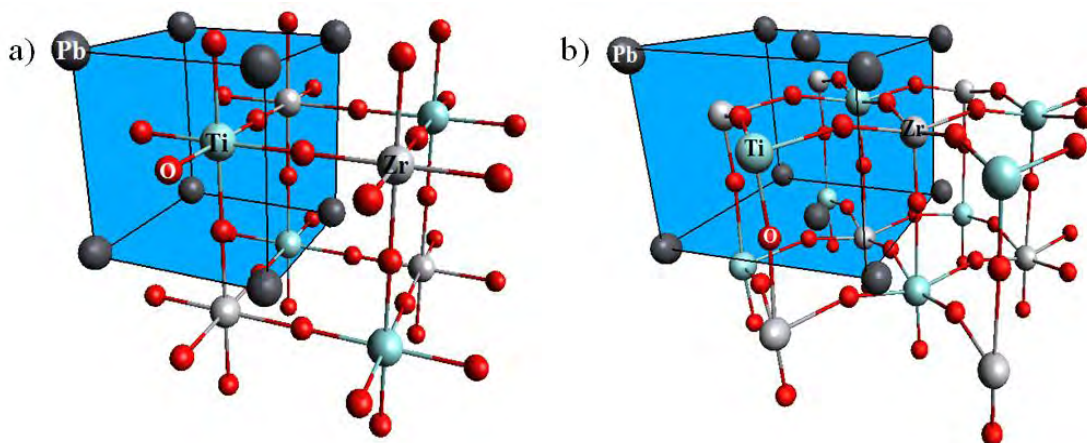


Figura 4.2: Representação da supercélula 2x2x2 para o PZT. Em destaque a unidade da célula unitária (fundo azul), sendo que: a) esquema utilizado para a estrutura cúbica e tetragonal e b) esquema utilizado para a estrutura monoclinica.

Os cálculos para todas as estruturas foram realizados com a metodologia DFT (vide seção 2.5) utilizando o pacote computacional *CRYSTAL* versão 2006 (*CRYSTAL06*), com os funcionais híbridos (FH) B3LYP e B3PW. Os FH mostram-se

superiores na análise qualitativa e quantitativa dos resultados e até mesmo no custo computacional, quando comparados com os funcionais tradicionais, os FH foram utilizados com sucesso em recentes trabalhos desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa na descrição de propriedades eletrônicas e estruturais de óxidos e de outros materiais [128-133].

No modelo adotado para o PT, os átomos de chumbo são descritos com a função de base Pb_HAYWLC-211(1d)G_piskunov_2004 [134], o titânio pela função de base Ti_86-411(d31)G_darco_unpub [135,136] e os átomos de oxigênio por O_6-31d1_gatti_1994 [137].

Para o PZ, utilizamos a função de base Pb_HAYWLC-211(1d)G_piskunov_2004 para os átomos de chumbo, Zr_HAYWSC_311d31G_dovesi_1998 [138] para o zircônio e O_8-411d11G_valenzano_2006 [139] para o oxigênio.

No PZT, os átomos de chumbo e de zircônio foram descritos segundo o conjunto de funções de base Pb_DURAND-31G*_nizam_1988 [140] e Zr_ECP_HAYWSC_311d31G_dovesi_1998, respectivamente. Para o titânio, utilizamos a base Ti_86-411(d31)G_darco_unpub e para os átomos de oxigênio, a base O_6-31d1_corno_2006 [141], todas as funções utilizadas estão disponíveis em http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/Ptable.html.

Inicialmente as estruturas tiveram a energia total minimizada em função dos parâmetros de rede e das coordenadas internas dos átomos. Para os modelos obtidos, analisamos as propriedades eletrônicas: densidade de estados (DOS), estrutura de bandas (EB) e densidade de carga, bem como as propriedades estruturais: parâmetro de rede, coordenadas internas e o efeito da pressão sobre a estrutura, buscando possíveis transições de fase.

Para simular o efeito da pressão sobre as estruturas, utilizamos primeiramente a célula unitária otimizada de volume inicial (V_0). A partir desta, geramos outras 20 idênticas a primeira em todos os aspectos, com exceção do volume (V). Para cada uma das novas células, variamos os parâmetros de rede, aumentando e diminuindo seus valores, mas mantendo a proporção entre eles. Em consequência, o V foi acrescido e reduzido em relação ao V_0 , realizamos esse procedimento para todas as fases do PZT.

Em seguida, otimizamos somente as posições atômicas para obter a energia em cada um dos volumes, estabelecendo uma relação ExV e finalmente verificamos a existência de transições de fase (TF). Consideramos a possível ocorrência de TF quando a curva da ExV de uma das fases analisadas cruza com a curva de outra fase [61].

Também foram calculados os valores para a pressão (P) por meio de um procedimento numérico, aplicando a equação do estado de Birch-Murnaghan [142]:

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left(r^{7/3} - r^{5/3} \right) \left[1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left(r^{2/3} - 1 \right) \right], \text{ em que: } r = \left(\frac{V_0}{V} \right), \quad (4.1)$$

sendo B_0 o *bulk modulus*, que mede a resistência da substância à compressão (definida como o aumento da pressão necessária para causar uma diminuição relativa em determinado volume) e B'_0 , a primeira derivada do *bulk modulus*.

Este esquema computacional permite a incorporação dos efeitos da temperatura no cálculo estático, por meio da teoria Debye implementadas no programa GIBBS. Dada a energia de um sólido em função do volume da célula, o programa gera a temperatura de Debye $\Theta(V)$, produzindo a função $G^*(V, P, T)$.

4.2 Métodos teóricos e modelo para o $\text{LaAl}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{2,875}$

Para analisar o LAM, optamos por usar o pacote computacional VASP. A escolha se deve principalmente: primeiro, conhecer e aprimorar outras técnicas de cálculo de estrutura eletrônica; segundo, possibilidade da realização de dinâmica molecular e terceiro, *basis set* estabelecida para o átomo de lantânio. O código VASP, diferente do CRYSTAL06, emprega ondas planas para solucionar as equações do KS da DFT (vide 2.5) em sistemas periódicos. Para representar estes sistemas utilizou-se uma célula cúbica como *bulk* (nossa célula unitária, vide 2.6).

Empregou-se nos cálculos a aproximação GGA, um funcional construído a partir do funcional local de Perdew e Zunger [143], da fórmula de interpolação de Vosko e colaboradores [144] e o gradiente de correção de Perdew e colaboradores [145]. A interação entre os elétrons de valência e os de *core* foi descrita pelo método *projected augmented wave* (PAW) [146], efeitos relativísticos são incluídos neste potencial, isso é necessário para a correta descrição da estrutura eletrônica dos átomos de lantânio. O número de ondas planas, que no VASP é controlado pela energia *cutoff* (E_{cut}), em nossos cálculos ficou estipulada em $E_{\text{cut}} = 500$ eV.

Os parâmetros de célula foram otimizados para uma supercélula 2x2x2 de LaAlO_3 utilizando a técnica GC (vide 2.6.4), a relaxação interativa das posições atômicas parou quando as forças sobre os átomos foram menores que $0,01 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$. Após esta primeira fase, substituímos os cátions de alumínio por magnésio na proporção de 4 por 1 e removemos um ânion de oxigênio para preservar a eletroneutralidade do sistema, o que gerou as estruturas $\text{LaAl}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{2,875}$ (Figura 4.3).

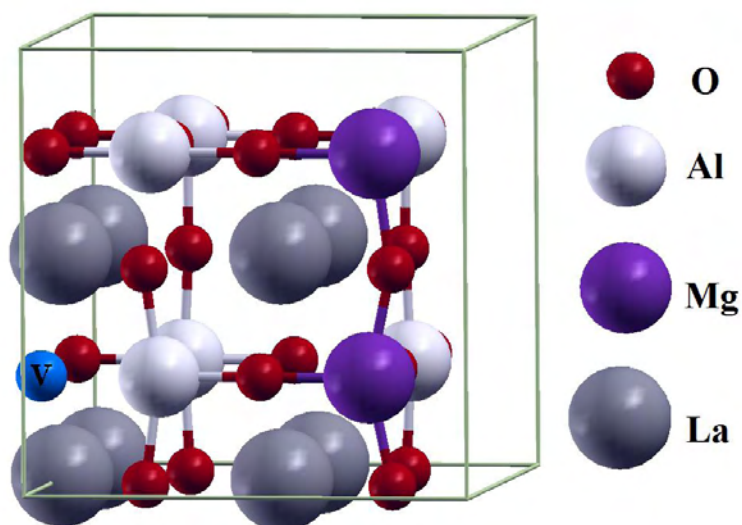


Figura 4.3: Representação da supercélula 2x2x2 para o LAM, a esfera azul claro (V) indica a vacância de oxigênio.

Com as trocas de Al/Mg, foram geradas 3 possíveis estruturas denominadas S1, S2 e S3. Em cada uma, removemos um oxigênio, gerando novas configurações, obtendo para o caso S1: S₁-V₁, S₁-V₂, S₁-V₃, S₁-V₄ e S₁-V₅; para o caso S2: S₂-V₁, S₂-V₂, S₂-V₃ e S₂-V₄; para o caso S3: S₃-V₁ e S₃-V₂. Ao final, totalizamos 11 possíveis conformações (Figura 4.4).

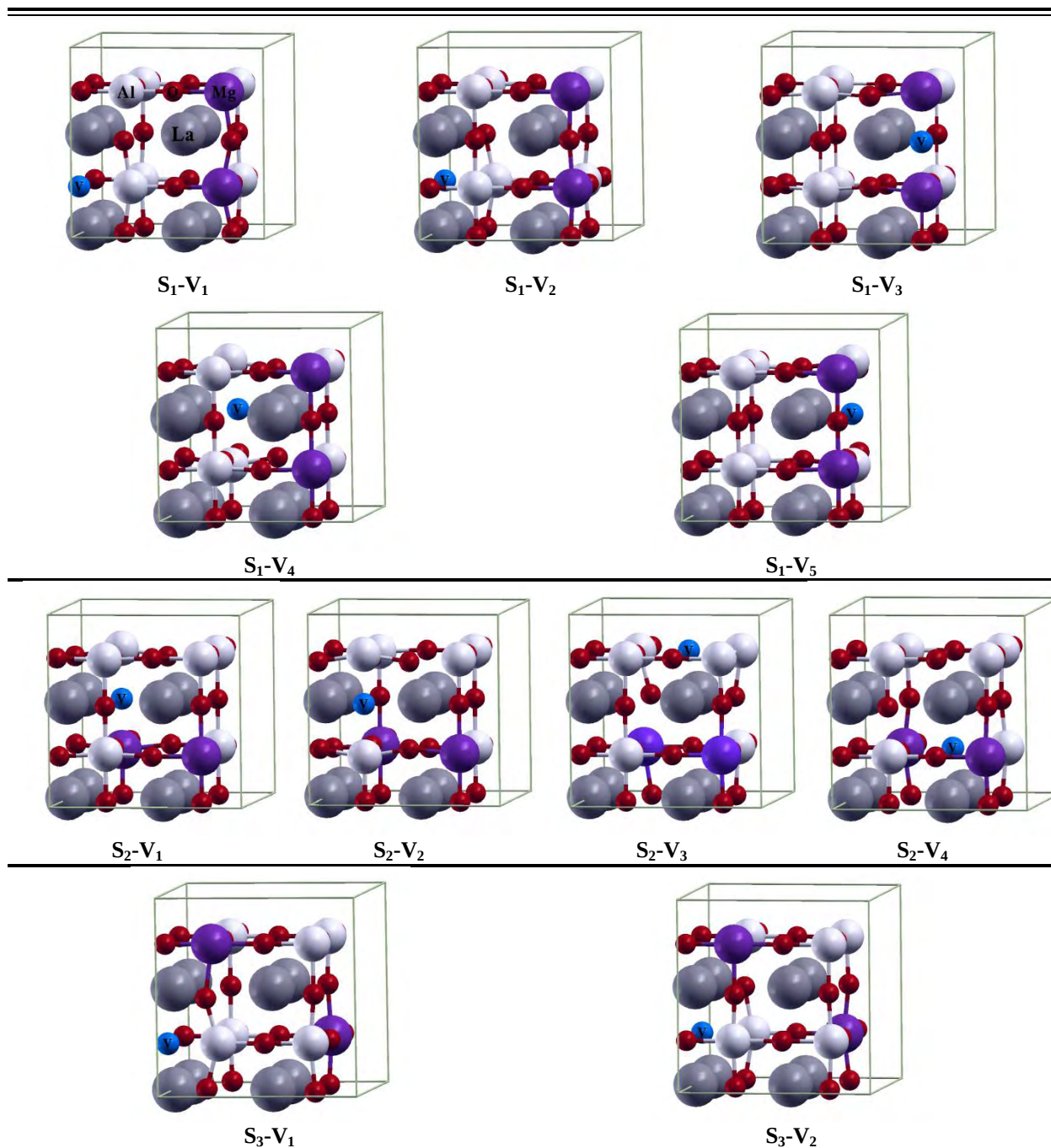


Figura 4.4: Conformações obtidas pela troca de Al por Mg (na proporção 4:1) e a criação de vacâncias pela retirada de átomos de oxigênio (para cada 2 átomos de Mg retiramos 1 de oxigênio mantendo a eletroneutralidade).

A partir dessas estruturas (Figura 4.4), buscamos o caminho percorrido pelo átomo de oxigênio ao sair da posição A para a vacância B (Figura 4.5).

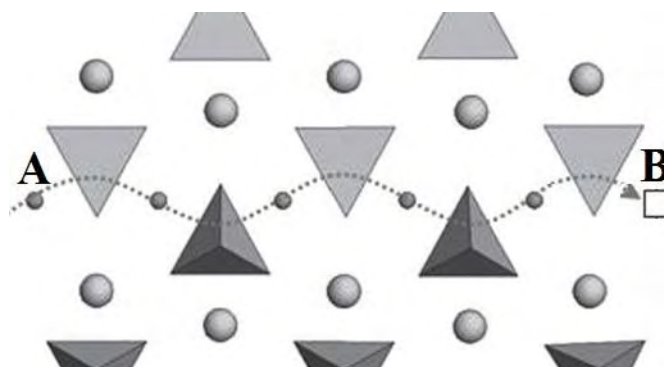


Figura 4.5: Representação de uma possível condução de oxigênio da posição A até a vacância B.

A partir deste ponto, temos duas metodologias:

1. Deslocamos, um por vez, os átomos de oxigênio que encontram-se ao redor da vacância em direção a ela, escolhendo cinco posições intermediárias (entre a posição do átomo e a vacância) e calculando a energia em cada uma delas. Partindo de uma configuração para outra, por exemplo: de S1-V1 para S1-V2, pela simetria do problema, estabelecemos dois possíveis trajetos, um, curvilíneo e outro, retilíneo. Durante o deslocamento, para cada nova posição do átomo, calculamos a energia, assim, obtivemos a barreira energética e, conseqüentemente, determinamos a trajetória mais favorável para a condução do oxigênio.
2. Também utilizamos a dinâmica molecular (DM) para verificar as possíveis trajetórias para a condução do oxigênio. Nesta parte de nossos estudos, criamos um modelo de uma supercélula, totalizando 312 átomos (sendo: 32 de lantânio, 48 de alumínio, 16 de magnésio e 216 de oxigênio). A vantagem de utilizar a DM é tratar um número grande de partículas, aproximando-se do sistema real, esta metodologia também permite incluir

a variável tempo em nossos cálculos. Em seguida, analisamos todas as coordenadas obtidas durante a simulação para todos os Al, de modo a ilustrar o fato do átomo de oxigênio estar continuamente mudando de posição, indo para uma vacância e criando outra.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentaremos os principais resultados e discussões abordando os aspectos estruturais e propriedades eletrônicas do PT, PZT e PZ, finalizando o estudo da condução iônica no LAM.

5.1 Propriedades estruturais e eletrônicas do PbTiO_3 , $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ e PbZrO_3

As simulações do PT, PZT e PZ foram realizadas com o programa CRYSTAL06, aplicando a DFT com os funcionais híbridos B3LYP e B3PW. Numa primeira etapa, otimizou-se os parâmetros de rede e as coordenadas internas dos átomos em função da energia total da célula. As Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam os valores para os parâmetros estruturais teóricos e experimentais do PT, PZT e PZ, respectivamente.

Para o PT, na fase tetragonal, os parâmetros de rede teóricos, Tabela 5.1, obtidos com o funcional B3LYP foram $a_{\text{B3LYP}} = 3,85 \text{ \AA}$ e $c_{\text{B3LYP}} = 4,39 \text{ \AA}$, com o funcional B3PW, temos os parâmetros $a_{\text{B3PW}} = 3,84 \text{ \AA}$ e $c_{\text{B3PW}} = 4,24 \text{ \AA}$. Na fase cúbica, $a_{\text{B3LYP}} = 3,85 \text{ \AA}$ para o B3LYP e $a_{\text{B3PW}} = 3,84 \text{ \AA}$ para o B3PW.

Os resultados com ambos funcionais possuem boa concordância com os dados experimentais encontrados na literatura, como por exemplo, no trabalho de Kuroiwa e colaboradores [147]. Os erros relativos na Tabela 5.1 demonstram a aproximação dos valores teóricos com os experimentais.

Tabela 5.1: Parâmetros estruturais teóricos e experimentais para o PT.

<i>Titanato de Chumbo – PT</i>			
<i>Parâmetro de rede (Å)</i>			
<i>Fase</i>	<i>Exp.</i>	<i>B3LYP*</i>	<i>B3PW*</i>
<i>Tetragonal</i>	a = 3,90 ^a c = 4,15 ^a	3,85 4,39	3,84 4,24
<i>Cúbico</i>	a = 3,97 ^a	3,85	3,84

* esta tese; ^a[147].

No PZT, para a fase monoclinica, têm-se os parâmetros de rede teóricos na Tabela 5.2, onde, $a_{B3LYP} = 5,69 \text{ Å}$, $b_{B3LYP} = 5,66 \text{ Å}$ e $c_{B3LYP} = 4,29 \text{ Å}$ com o funcional B3LYP e $a_{B3PW} = 5,69 \text{ Å}$, $b_{B3PW} = 5,67 \text{ Å}$ e $c_{B3PW} = 4,14 \text{ Å}$ utilizando B3PW. Na fase tetragonal, aplicando o funcional B3LYP, obteve-se $a_{B3LYP} = 4,02 \text{ Å}$ e $c_{B3LYP} = 4,21 \text{ Å}$, sendo que, para o funcional B3PW, calculou-se $a_{B3PW} = 3,99 \text{ Å}$ e $c_{B3PW} = 4,14 \text{ Å}$. Para a fase cúbica, os resultados obtidos foram $a_{B3LYP} = 4,07 \text{ Å}$ e $a_{B3PW} = 4,04 \text{ Å}$ para os funcionais B3LYP e B3PW, respectivamente.

Os modelos elaborados para o PZT também possuem boa concordância dos parâmetros de rede teórico com o experimental. Na fase monoclinica e tetragonal, comparam-se os resultados teóricos com os experimentais de Noheda e colaboradores [148] e na fase cúbica com os de Kuroiwa e colaboradores [127].

Tabela 5.2: Parâmetros estruturais teóricos e experimentais para o PZT.

Titanato Zirconato de Chumbo – PZT			
Parâmetro de rede (Å)			
Fase	Exp.	B3LYP*	B3PW*
Monoclínico	a= 5,72 ^a	5,69	5,69
	b= 5,71 ^a	5,66	5,67
	c= 4,14 ^a	4,29	4,14
Tetragonal	a= 4,03 ^a	4,02	3,99
	c= 4,14 ^a	4,21	4,14
Cúbico	a= 4,08 ^b	4,07	4,04

* esta tese; ^a[148]; ^b[127].

Nos cálculos para a fase tetragonal do PZ (Tabela 5.3), os parâmetros de rede foram $a_{B3LYP} = 4,12$ Å e $c_{B3LYP} = 4,53$ Å com o funcional B3LYP e $a_{B3PW} = 4,08$ Å e $c_{B3PW} = 4,47$ Å para o B3PW. Na fase cúbica, temos com o B3LYP $a_{B3LYP} = 4,20$ Å e com B3PW $a_{B3PW} = 4,16$ Å. Para esse modelo, comparou-se os parâmetros teóricos da fase tetragonal com os experimentais do trabalho de Liu [149] e da fase cúbica com os de Kuroiwa [150].

Tabela 5.3: Parâmetros estruturais teóricos e experimentais para o PZ

Zirconato de Chumbo – PZ			
Parâmetro de rede (Å)			
Fase	Exp.	B3LYP*	B3PW*
Tetragonal	a = 4,08 ^a	4,12	4,08
	c = 4,10 ^a	4,53	4,47
Cúbico	a = 4,17 ^b	4,20	4,16

* esta tese; ^a[149]; ^b[150].

No processo de otimização das células do PT, PZT e PZ, obteve-se boa concordância entre os parâmetros de rede teóricos e os experimentais. Esta etapa é muito importante, pois define os padrões que serão utilizados para o estudo da estrutura eletrônica e transição de fase.

Com esses modelos, realizou-se um estudo teórico detalhado em termos da densidade de estados projetado sobre os átomos e orbitais do cristal, da estrutura de bandas e da densidade de carga. Deste ponto em diante, optou-se por apresentar e discutir apenas os resultados obtidos com o funcional B3PW, pois, em geral, este apresentou menores erros em comparação com o B3LYP.

O estudo da estrutura eletrônica, iniciou-se com a definição dos pontos K de alta simetria dentro da zona de Brillouin, esta região contém todos os pontos equivalentes no espaço recíproco com relação ao grupo de simetria utilizado. Na Figura 5.1, temos a representação dos pontos escolhidos no espaço recíproco para as fases: a) monoclinica, b) tetragonal e c) cúbica.

Em seguida, analisou-se as estruturas de bandas (EB), ou seja, a forma da relação entre a energia associada a cada ponto k da zona de Brillouin. Este estudo possibilitou a identificação dos níveis eletrônicos na região da banda de valência (BV) e da banda de condução (BC). Os resultados de *band gap* encontram-se nas Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6, sendo que as EB estão representadas nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4.

Também identificou-se a contribuição de cada átomo na formação da EB, através da análise da densidade de estados (DOS) projetado sobre os átomos (Figuras 5.2, 5.3, 5.4) e orbitais (Figuras 5.6, 5.7 e 5.8). Finalmente, descreveu-se os possíveis tipos de ligações atômicas encontradas em cada uma das fase do PT, PZT e PZ (Figuras 5.9, 5.10 e 5.11).

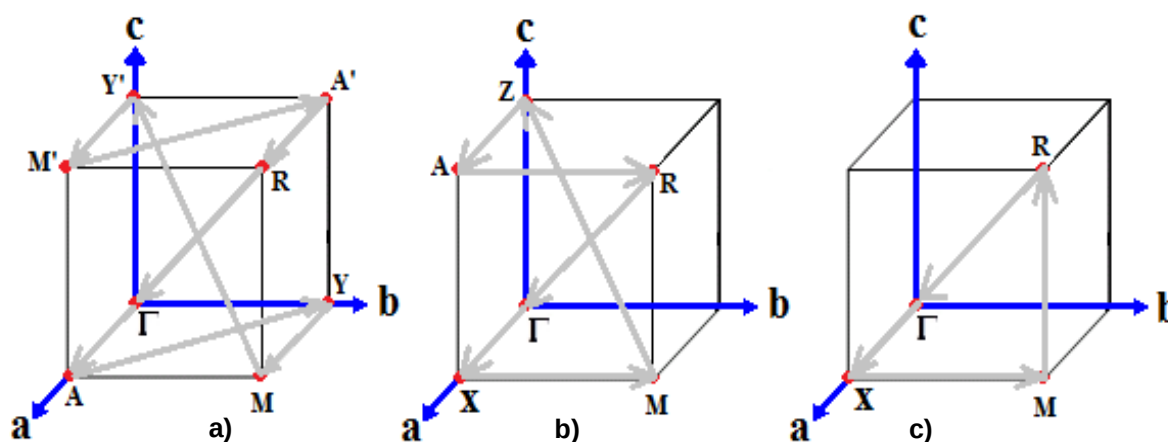


Figura 5.1: Pontos de alta simetria da zona de Brillouin:

- a) Pontos $\Gamma = (0; 0; 0)$, $A = (\frac{1}{2}; 0; 0)$, $Y = (0; \frac{1}{2}; 0)$, $M = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$, $Y' = (0; 0; \frac{1}{2})$, $M' = (\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2})$, $A' = (0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$, $R = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ para a fase monoclinica do PZT;
- b) Pontos $\Gamma = (0; 0; 0)$, $X = (\frac{1}{2}; 0; 0)$, $M = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$ e $R = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ para a fase tetragonal do PT, PZT e PZ;
- c) Pontos $\Gamma = (0; 0; 0)$, $X = (\frac{1}{2}; 0; 0)$, $M = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$, $Z = (0; 0; \frac{1}{2})$, $A = (\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2})$ e $R = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ para a fase cúbica do PT, PZT e PZ.

Os resultados da Tabela 5.4 indicam que tanto para a fase tetragonal quanto para a cúbica do PT, o maior valor teórico para a BV ocorre no ponto X e o menor da BC no ponto Γ , assim sendo, o *gap* é indireto ($X - \Gamma$) de valor 3,06 eV, para a fase tetragonal e 2,87, eV para a cúbica.

Tabela 5.4: Valores do *gap* (eV) direto e indireto para o PT.

Titanato de Chumbo – PT				
Fases	gap (eV)			
	Direto		Indireto	
Tetragonal	$\Gamma - \Gamma = 5,08$	$Z - Z = 3,90$	$X - \Gamma = 3,06^*$	$A - \Gamma = 4,10$
	$X - X = 4,51$	$A - A = 5,50$	$M - \Gamma = 4,27$	$R - \Gamma = 4,24$
	$M - M = 5,75$	$R - R = 5,88$	$Z - \Gamma = 3,82$	
Cúbica	$\Gamma - \Gamma = 4,35$	$M - M = 5,66$	$X - \Gamma = 2,87^*$	$R - \Gamma = 3,72$
	$X - X = 3,03$	$R - R = 6,07$	$M - \Gamma = 3,73$	

* menores valores do *gap*.

Na Tabela 5.5, temos os resultados para o PZT, sendo que o mínimo valor entre a BV e a BC na fase monoclinica está entre os pontos M e Γ , assim, o *gap* é indireto ($M - \Gamma$) e igual a 3,96 eV. Para a fase tetragonal e cúbica, o *gap* é direto entre os pontos Γ e Γ com valores de 3,61 eV e 3,77 eV, respectivamente.

Tabela 5.5: Valores do *gap* (eV) direto e indireto para o PZT.

Titanato Zirconato de Chumbo – PZT				
Fases	gap (eV)			
	Direto		Indireto	
Monoclínico	$\Gamma - \Gamma = 4,23$	$Y' - Y' = 5,08$	$A - \Gamma = 4,78$	$M' - \Gamma = 4,78$
	$A - A = 5,28$	$M' - M' = 5,12$	$Y - \Gamma = 4,65$	$A - \Gamma = 4,86$
	$Y - Y = 5,11$	$A' - A' = 5,23$	$M - \Gamma = 3,96^*$	$R - \Gamma = 4,35$
	$M - M = 4,48$	$R - R = 5,21$	$Y' - \Gamma = 4,99$	
Tetragonal	$\Gamma - \Gamma = 3,61^*$	$Z - Z = 4,24$	$X - \Gamma = 4,23$	$A - \Gamma = 4,55$
	$X - X = 4,99$	$A - A = 5,31$	$M - \Gamma = 4,44$	$R - \Gamma = 4,62$
	$M - M = 5,17$	$R - R = 5,22$	$Z - \Gamma = 4,08$	
Cúbico	$\Gamma - \Gamma = 3,77^*$	$M - M = 5,53$	$X - \Gamma = 4,35$	$R - \Gamma = 4,85$
	$X - X = 4,51$	$R - R = 5,36$	$M - \Gamma = 4,63$	

* menores valores do *gap*.

Na Tabela 5.6, são apresentados os valores da banda proibida para o PZ. A fase tetragonal possui o menor *gap* entre os pontos X na BV e o ponto Z da BC com valor de 3,48 eV. Para a fase cúbica, o menor *gap* é de 3,86 eV entre os pontos X - X.

Tabela 5.6: Valores do *gap* (eV) direto e indireto para o PZ.

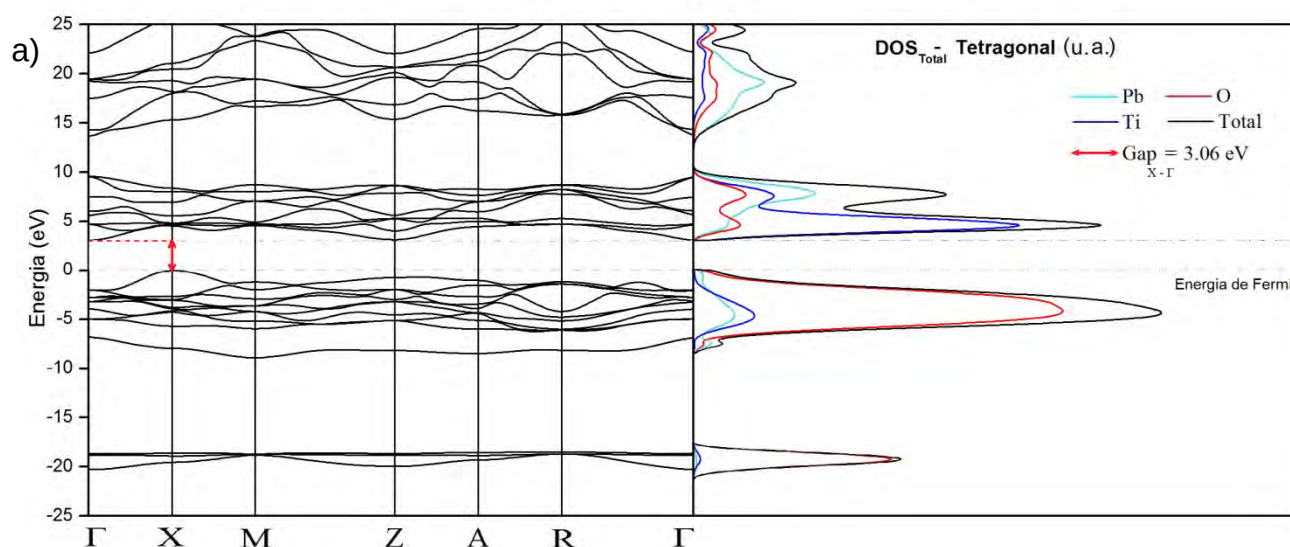
Zirconato de Chumbo – PZ				
Fases	gap (eV)			
	Direto		Indireto	
Tetragonal	$\Gamma - \Gamma = 6,74$	$Z - Z = 4,33$	$X - \Gamma = 5,22$	$X - A = 5,92$
	$X - X = 4,70$	$A - A = 6,69$	$X - M = 5,57$	$X - R = 7,11$
	$M - M = 6,78$	$R - R = 8,04$	$X - Z = 3,48^*$	
Cúbico	$\Gamma - \Gamma = 6,26$	$M - M = 6,14$	$X - \Gamma = 5,65$	$X - R = 7,38$
	$X - X = 3,86^*$	$R - R = 7,53$	$X - M = 5,99$	

* menores valores de *gap*.

Os resultados apresentados nas Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6 podem ser analisados e interpretados em termos da EB, que, junto com o DOS, fornece uma descrição mais detalhada da estrutura eletrônica. O estudo da EB possibilita a identificação dos níveis eletrônicos da BV e da BC, enquanto que o DOS fornece informações sobre os átomos e orbitais atômicos que mais contribuem para a formação desses níveis. A seguir, nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 apresenta os resultados para a EB e para o DOS.

Na Figura 5.2 – a e Figura 5.2 – b, tem-se a EB e o DOS calculados para o PT na fase tetragonal e cúbica, respectivamente. Em ambas as fases, o topo da BV encontra-se no ponto X da região de alta simetria da zona de Brillouin e o mínimo da BC, no ponto Γ , caracterizando um *gap* indireto ($X - \Gamma$).

Tanto em a) como em b), a maior contribuição eletrônica na BV é derivada dos átomos de oxigênio e na BC, dos átomos de titânio. Sendo que, na fase cúbica, e tetragonal os átomos de chumbo possuem maior participação nos níveis mais internos da BC.



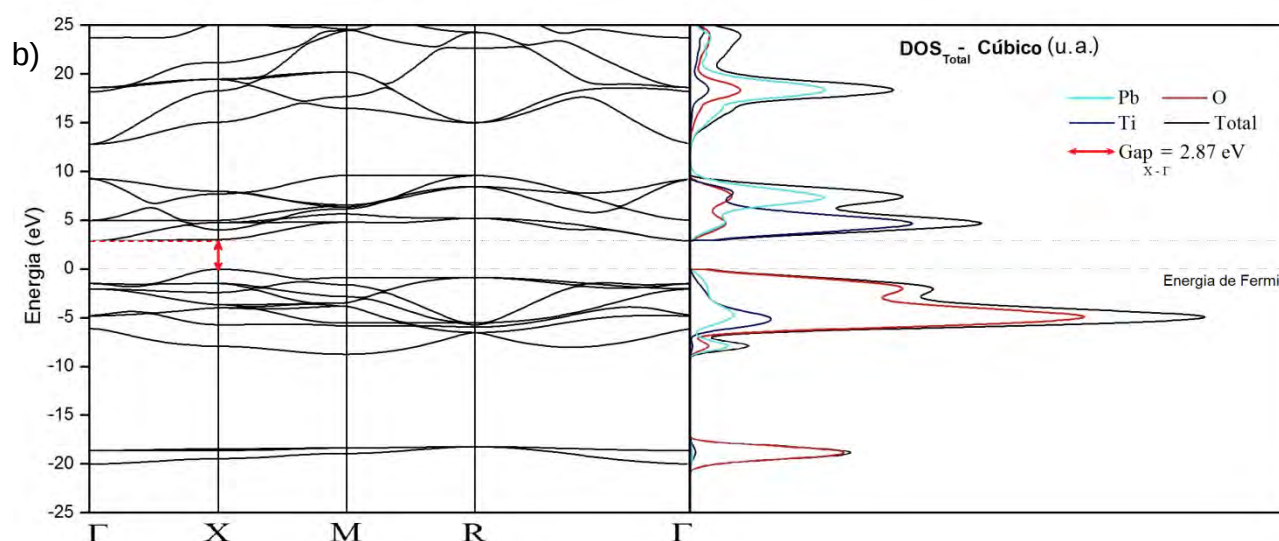
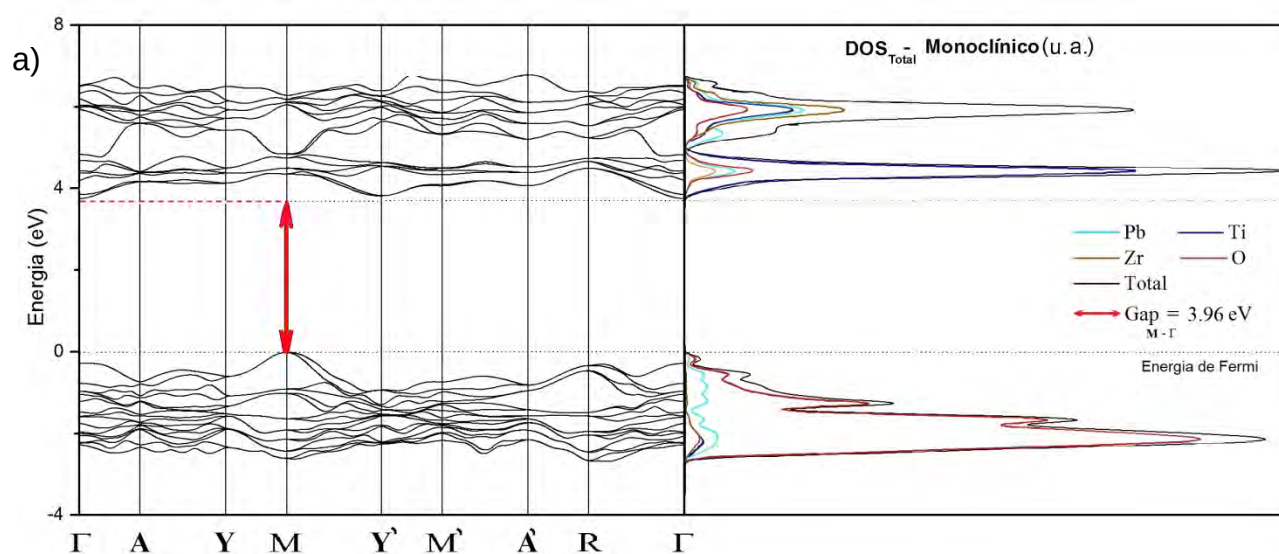


Figura 5.2: EB e DOS total para o PT nas fases: a) tetragonal (PT_T) e b) cúbica (PT_C). O zero da escala de energia foi ajustado segundo a energia de Fermi.

Na Figura 5.3, apresenta-se os resultados para o PZT, sendo que, na Figura 5.3 – a, temos a EB da fase monoclinica, com o topo da BV no ponto M e o mínimo da BC, no ponto Γ . A Figura 5.3 – b e a Figura 5.3 – c, possuem o topo da BV e o mínimo da BC no ponto Γ . A análise do DOS aponta a predominância da contribuição eletrônica dos átomos de oxigênio na BV e dos átomos de titânio, na BC, em todas as fases do material.



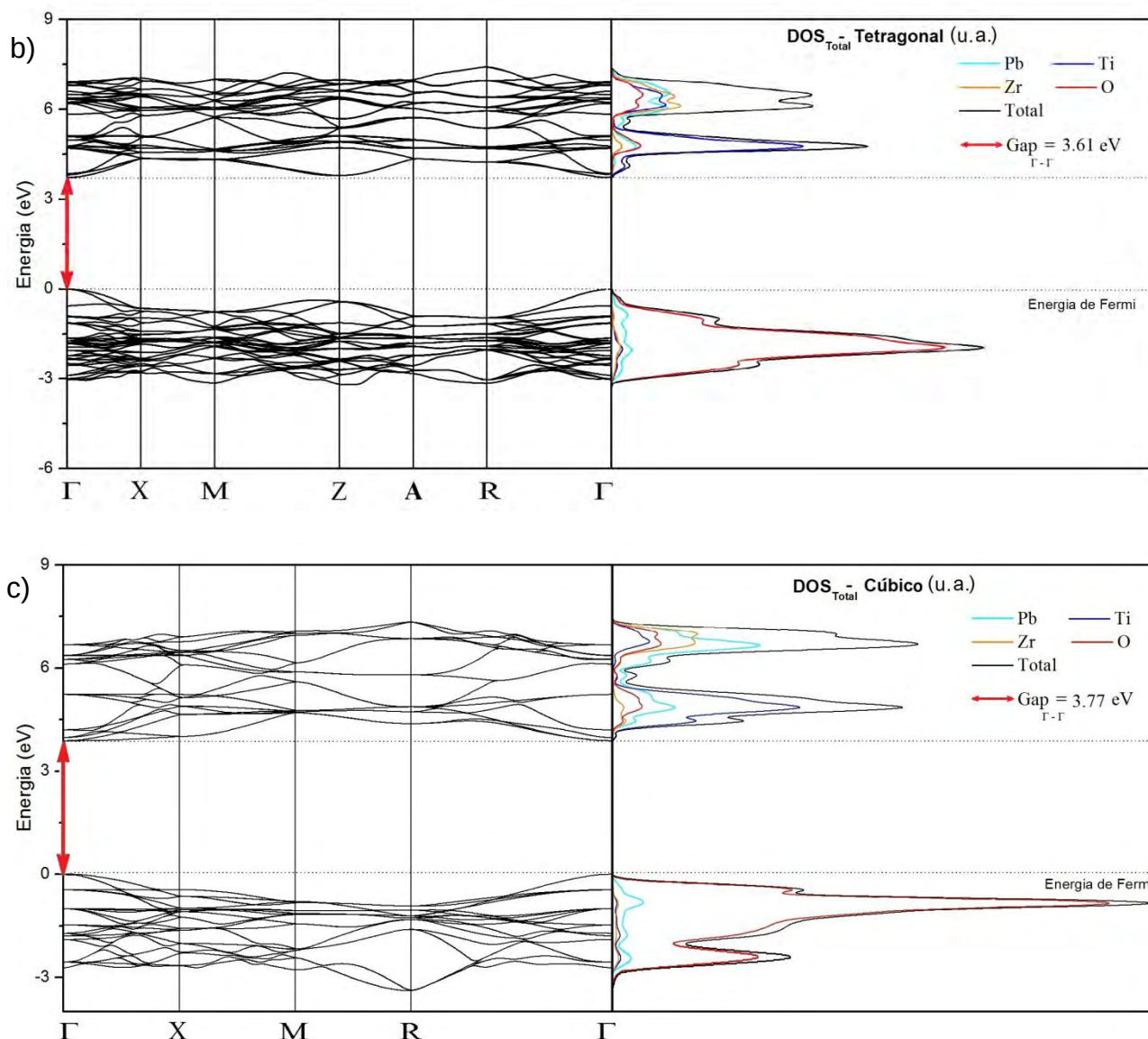


Figura 5.3: EB e DOS total para o PZT nas fases: a) monoclinica (PZT_M), b) tetragonal (PZT_T) e c) cúbica (PZT_C). O zero da escala de energia foi ajustado segundo a energia de Fermi.

Na Figura 5.4, são apresentados a EB e o DOS para o PZ. A fase tetragonal, Figura 5.4 – a, possui o menor *gap* entre os pontos X na BV e o ponto Z da BC. As contribuições eletrônicas mais significativas são dos átomos de oxigênio na BV e dos átomos de zircônio, com grande participação do chumbo, na BC.

Na fase cúbica, o *gap* é direto X – X, sendo novamente os átomos de oxigênio os que tem maior contribuição na formação dos níveis eletrônicos da BV. Para a BC, a contribuição mais significativa passa a ser dos átomos de chumbo.

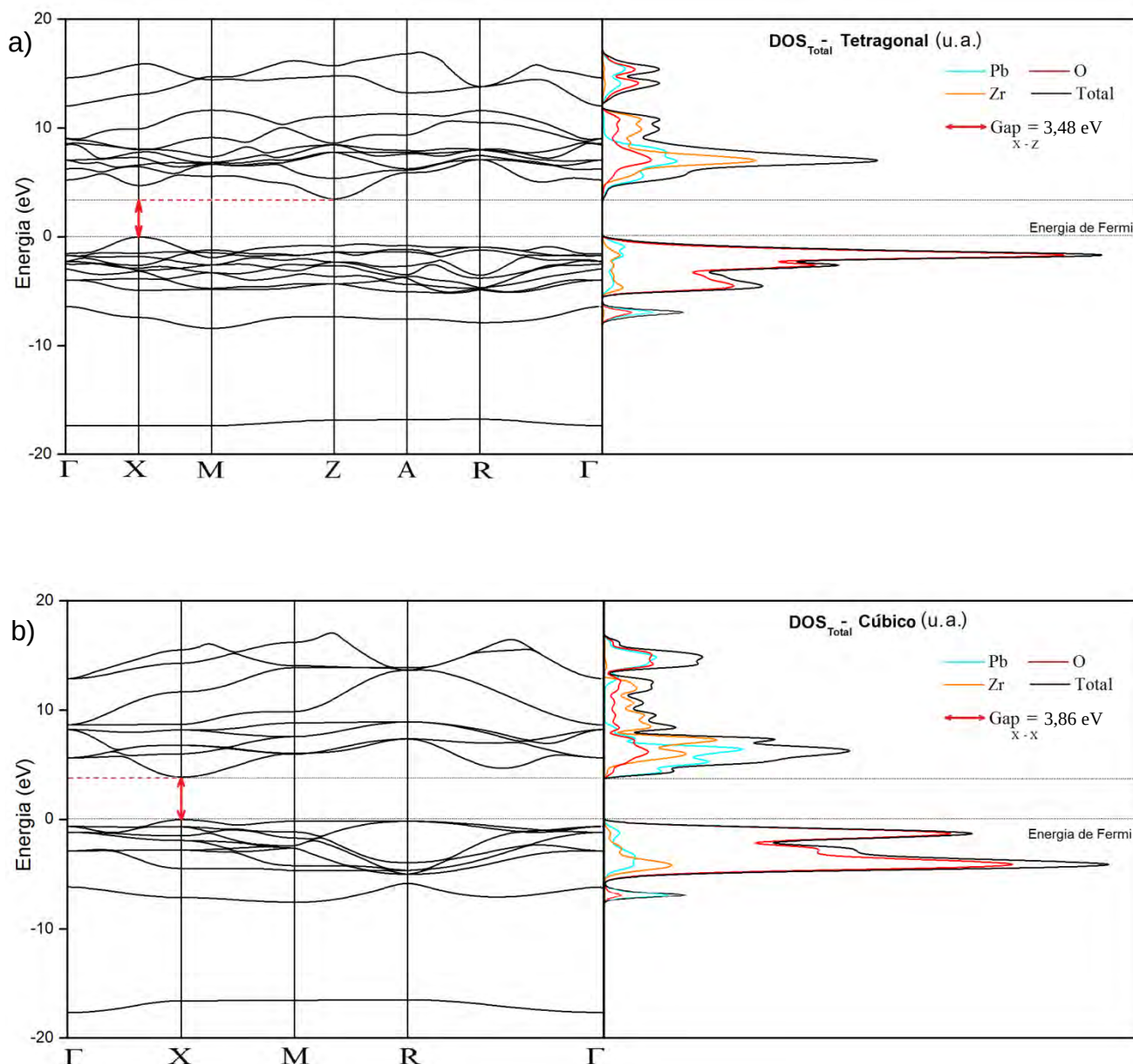


Figura 5.4: EB e DOS total para o PZ nas fases: a) tetragonal (PZ_T) e b) cúbica (PZ_C). O zero da escala de energia foi ajustado segundo a energia de Fermi.

Analisando as Figuras 5.2, 5.3 e 5.4, constata-se que o valor do *gap* teórico (E_g), para uma mesma fase, varia em função da proporção de zircônio em $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$, por exemplo. Para a estrutura tetragonal do PT, calculamos o *gap* em 3,06 eV, no PZT o valor é de 3,61 eV e no PZ é de 3,86 eV (Figura 5.5). Portanto, verificamos que o incremento do teor de zircônio eleva o valor do *gap* teórico.

Esta variação também foi observada experimentalmente por Zametin [151] que reportou valores do *gap* para o *bulk* do PT e PZ em 3,39 eV e 3,83 eV, respectivamente. Sendo que, para o PZT, Yang e colaboradores [152] publicaram valores do *gap* na ordem de 3,57 eV.

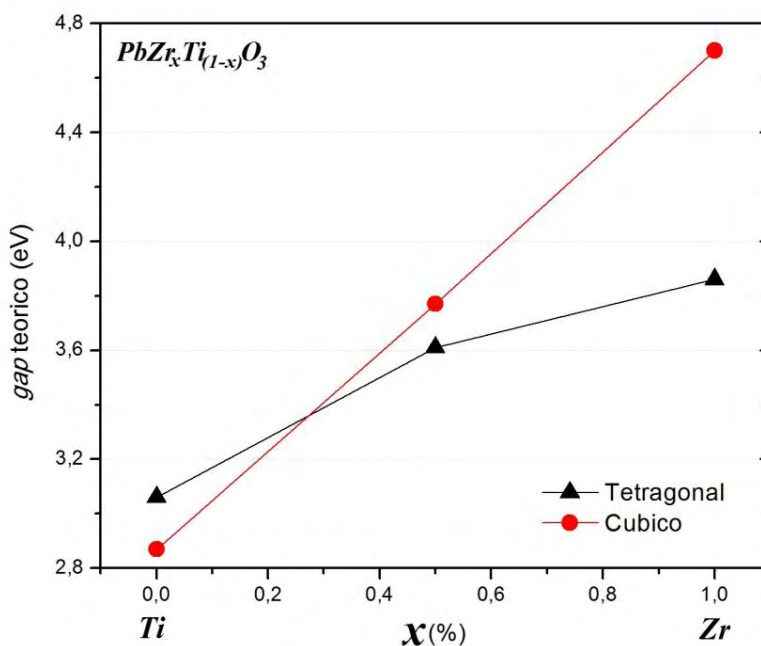


Figura 5.5: Variação do gap teórico em função do teor de zircônio em $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$.

Nas Figuras 5.6, 5.7 e 5.8, apresentamos os resultados para o DOS projetado em termos dos orbitais atômicos do PT, PZT e PZ. Ao analisar estes modelos, observou-se que a BV possui contribuição predominante dos orbitais atômicos do oxigênio, em especial do orbital $2p_z$.

Nesta análise, também é possível observar que a BC para o PT e PZT tem maior contribuição dos orbitais atômicos do titânio, especificamente, no PT, os orbitais de maior relevância são os $3d_z^2$ na fase tetragonal e $3d_{xy}$ na cúbica e no PZT, os orbitais $3d_z^2$ na fase cúbica e $3d_{xz}$ na fase monoclínica e tetragonal. Por sua vez, as maiores contribuições para a BC do PZ provêm dos orbitais $2p_z$ dos átomos de chumbo e dos orbitais $4d_z^2$ do zircônio.

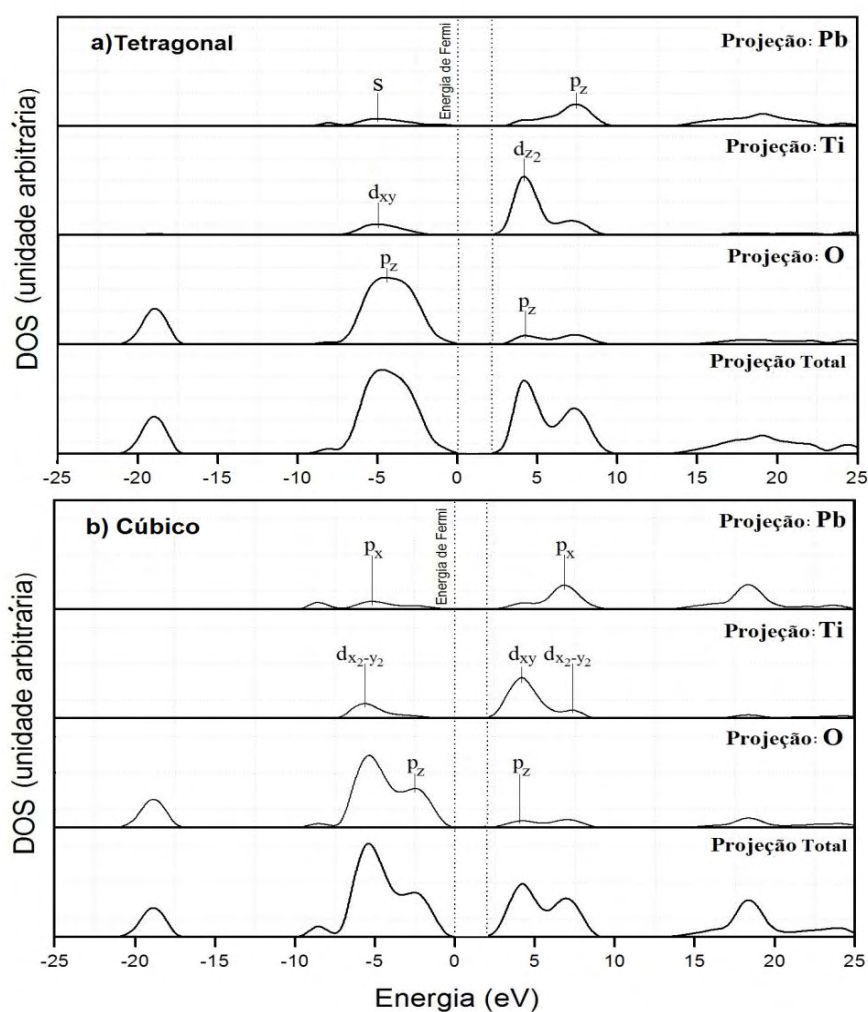


Figura 5.6: DOS projetado sobre os orbitais dos átomos de: a) PT_T e b) PT_C .

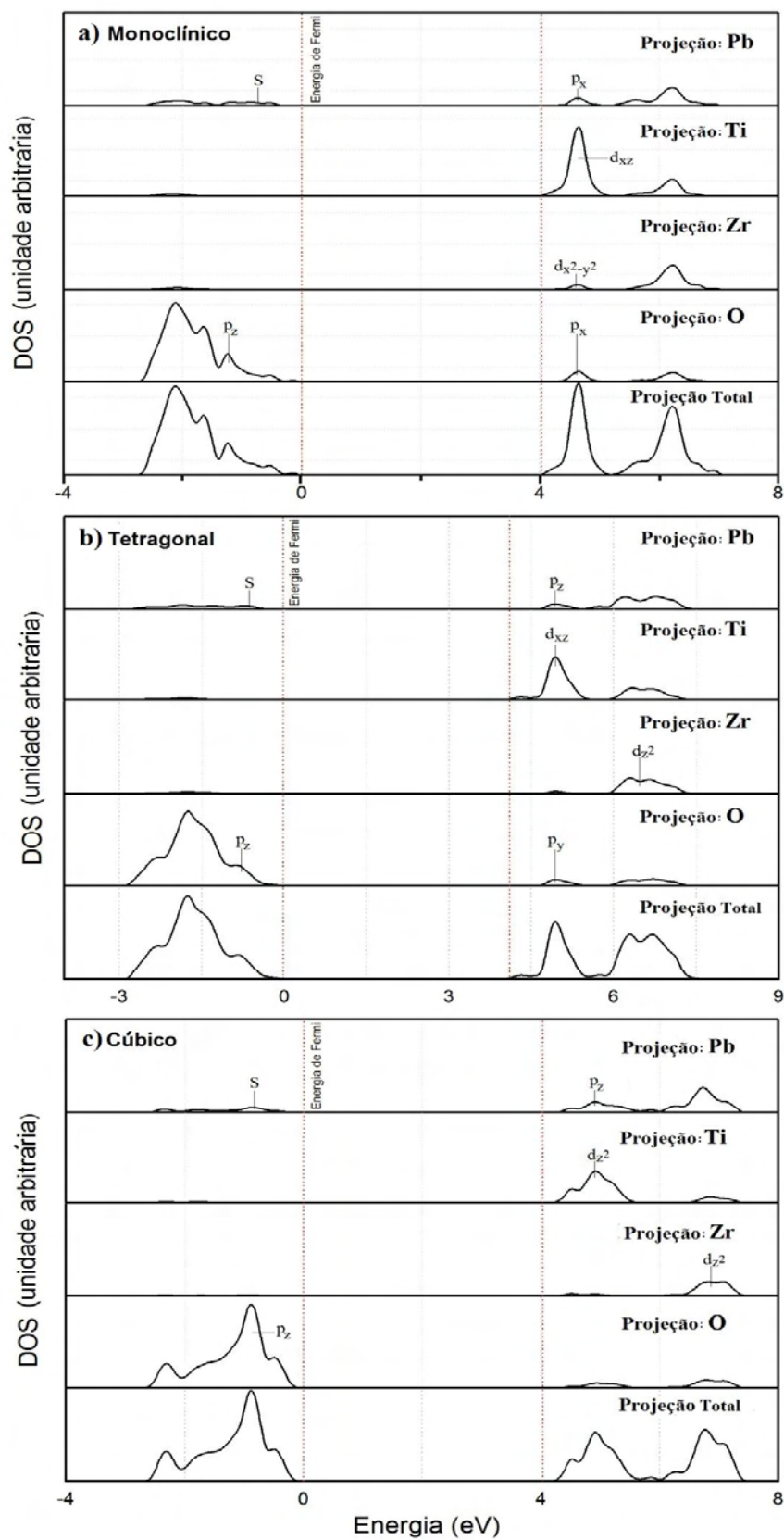


Figura 5.7: DOS projetado sobre os orbitais dos átomos de: a) PZT_M , b) PZT_T e c) PZT_C .

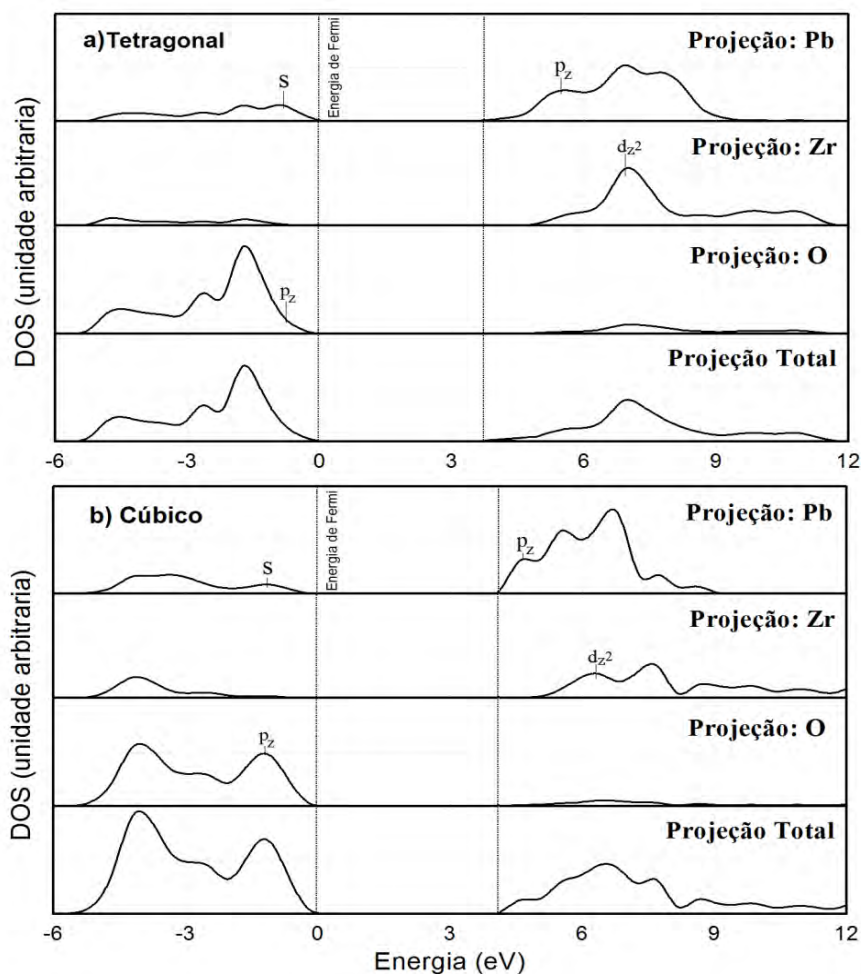


Figura 5.8: DOS projetado sobre os orbitais dos átomos de: a) PZ_T e b) PZ_C .

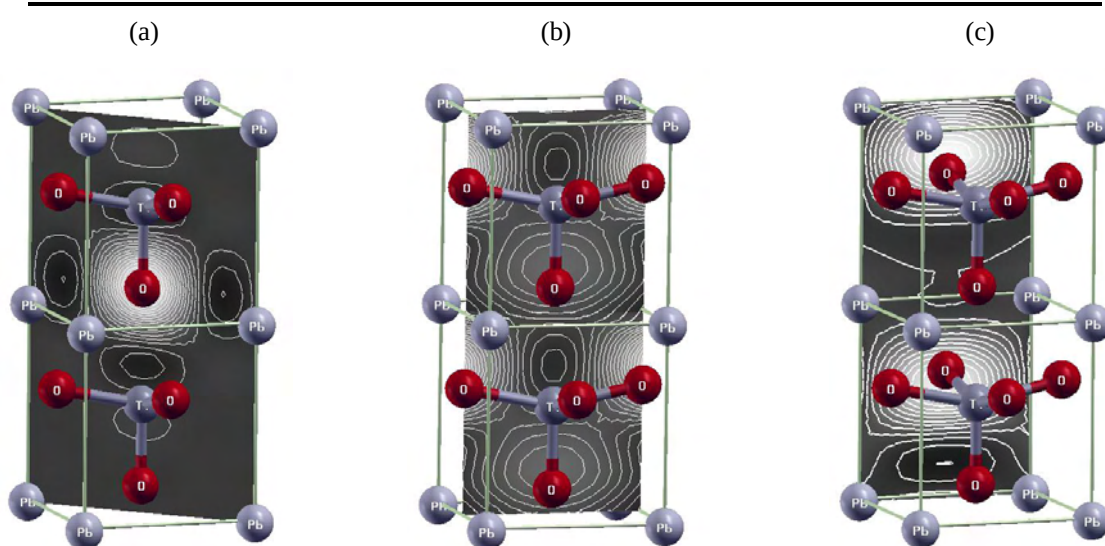
Em relação à localização do par elétrons – buracos, pode-se concluir que, após excitação, os elétrons provenientes principalmente, dos orbitais atômicos 2p do oxigênio passam a contribuir, predominantemente, com os orbitais atômicos 3d dos átomos de titânio para o PT/PZT e com os orbitais 3d dos átomos de chumbo no PZ.

Nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11, apresenta-se o mapa da densidade de carga para o PT, PZT e PZ. Os resultados desses mapas são interpretados pela forma e distribuição das isolíneas da densidade de carga, se essas isolíneas contornam átomos diferentes, temos indicação de caráter predominantemente covalente e, quando estão centradas em um átomo, a ligação tem caráter iônico.

Para a Figura 5.9, observa-se em (b), (d) e (f) que as isolíneas contornam os átomos de oxigênio e titânio, indicando o caráter covalente da ligação e, em (a), (c), (e), as isolíneas indicam o predomínio de ligações iônicas.

Titanato de Chumbo – PT

Tetragonal



Cúbico

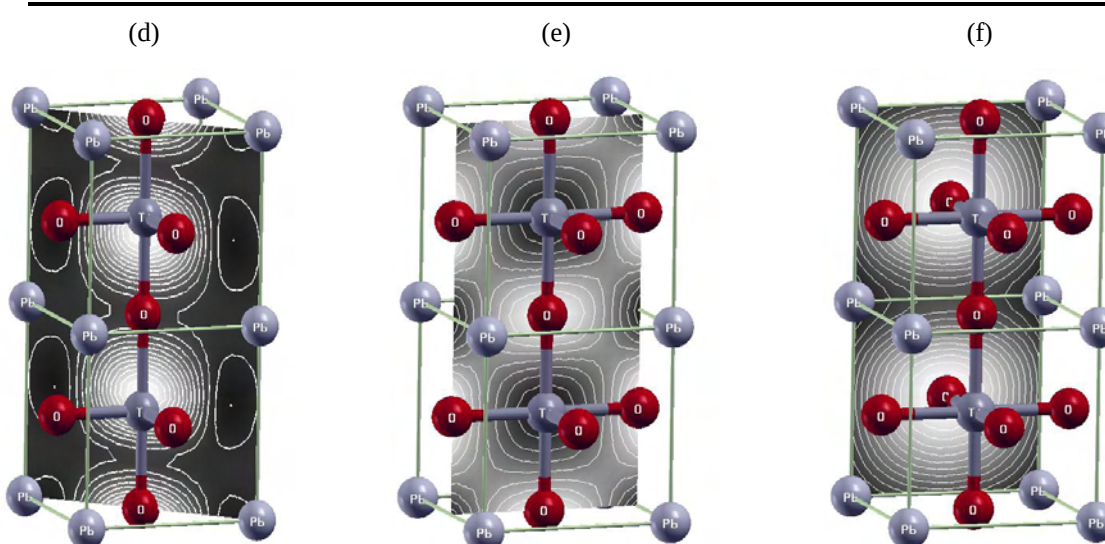


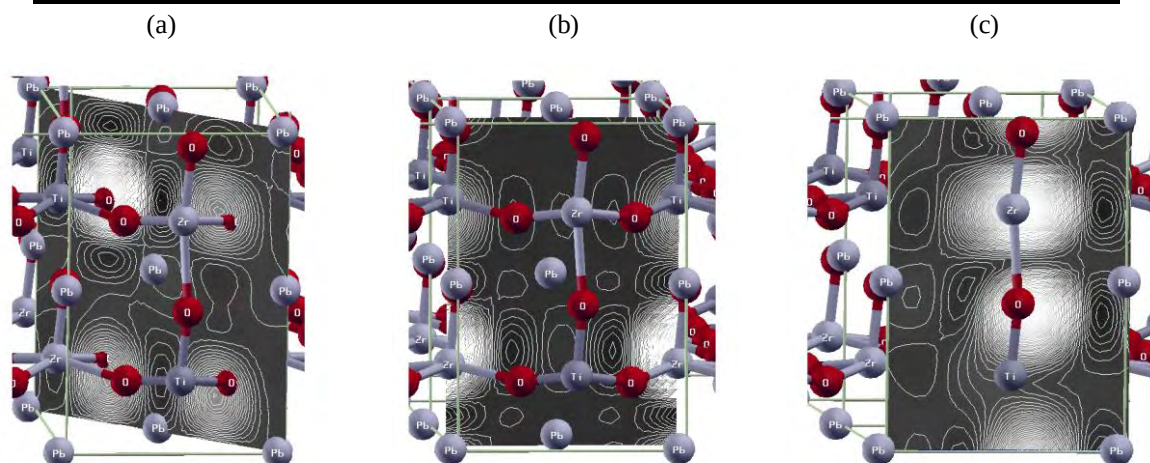
Figura 5.9: Mapa da densidade de carga para as fases tetragonal e cúbica do PT.

Na análise da Figura 5.10, verifica-se que em (c), (d), (e) e (g) existem isolíneas que contornam os átomos de oxigênio, titânio e zircônio, o que indica o

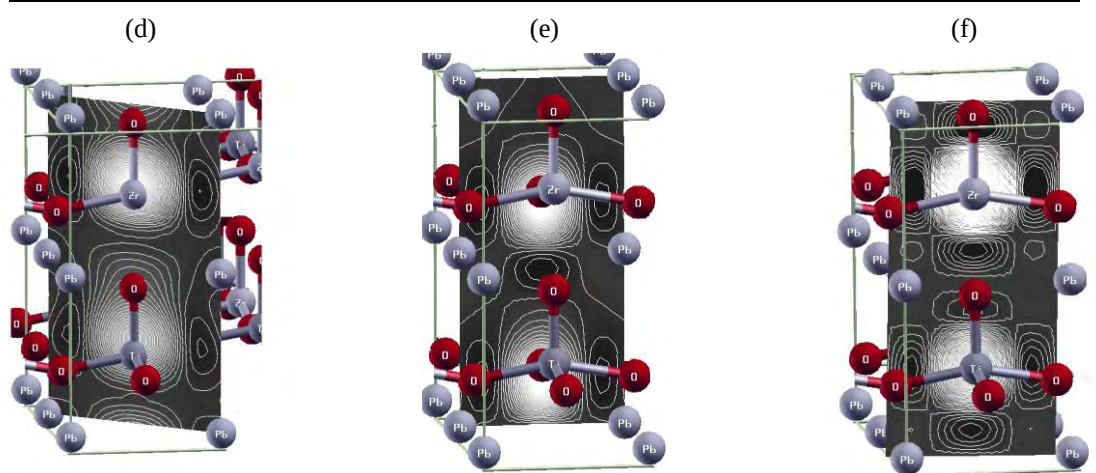
caráter covalente das ligações. Nas demais figuras, as isolíneas estão centradas nos átomos dando um caráter iônico às ligações.

Titanato Zirconato de Chumbo – PZT

Monoclínico



Tetragonal



Cúbico

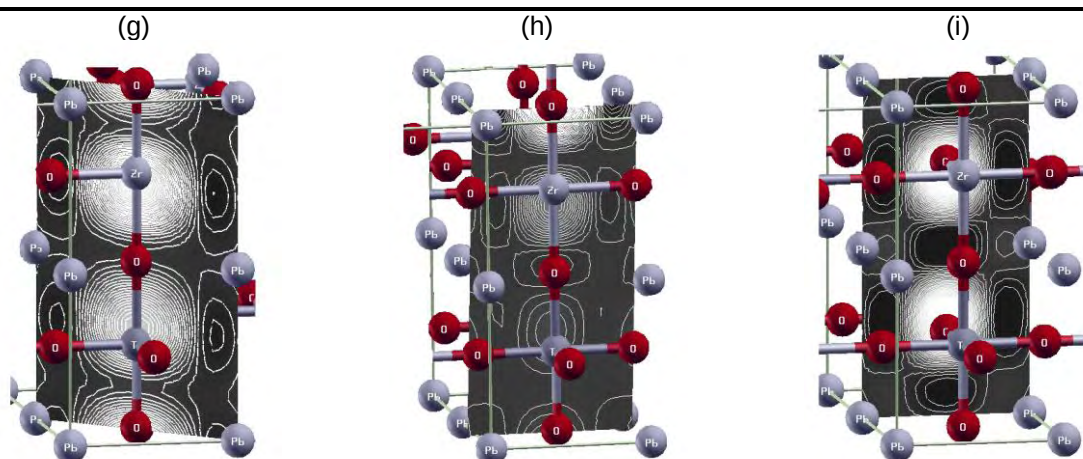
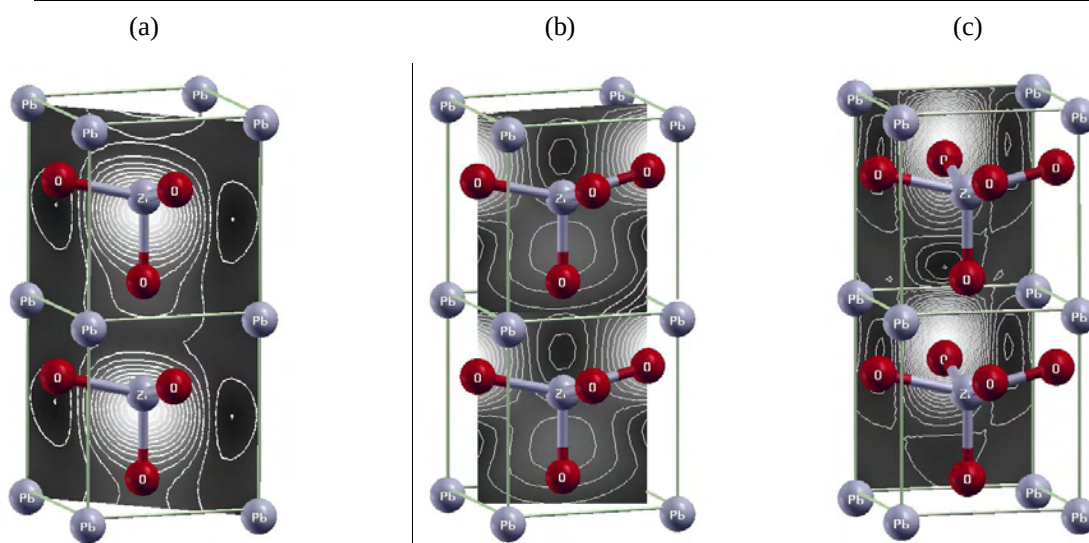


Figura 5.10: Mapa da densidade de carga para as 3 fases do PZT.

Na Figura 5.11, observa-se em (a), (b), (d) e (f) isolíneas que contornam os átomos de oxigênio, zircônio e chumbo, indicando o caráter covalente da ligação e em (a), (c), (e) as isolíneas indicam o predomínio de ligações iônicas.

Zirconato de Chumbo – PZ

Tetragonal



Cúbico

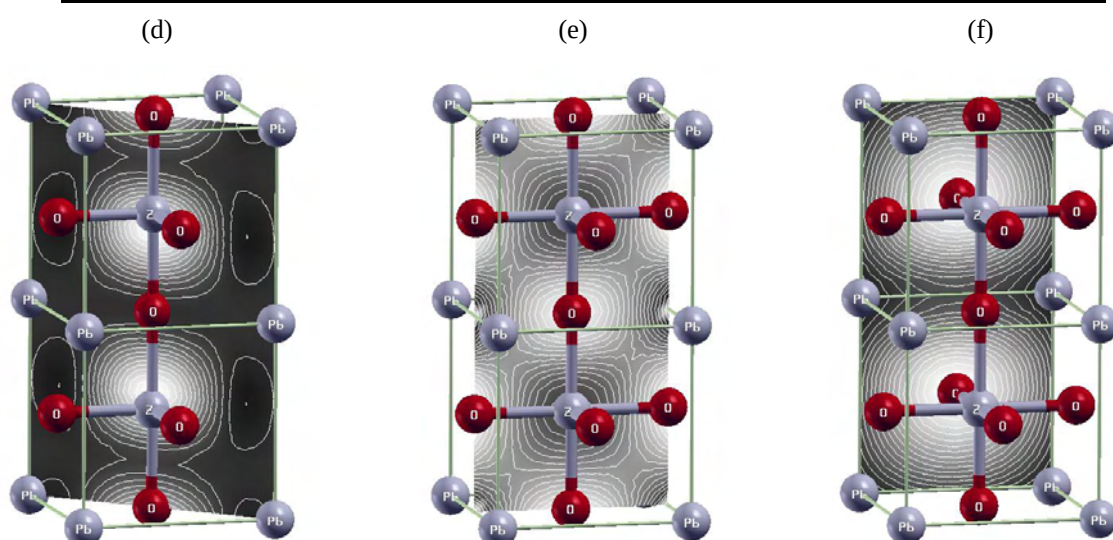


Figura 5.11: Mapa da densidade de carga para as fases tetragonal e monoclínica do PZT.

Com o mapa da densidade de carga, averigua-se que a interação entre os átomos variou segundo a estrutura e o plano estudado, observou-se que na estrutura tetragonal os planos situados no interior da célula possuem interações mais covalentes do que aqueles localizados nas faces da célula. Nas estruturas cúbicas, os planos diagonais (Figura 5.9 – d, 5.10 – g e 5.11 – d) representam, qualitativamente, interações mais covalentes.

5.2 Estudo do efeito da pressão sobre a estrutura do $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$

A grande maioria dos cristais pode exibir mais de uma fase cristalina, é o caso do PZT. Como regra, essas fases aparecem estáveis em certo intervalo de temperatura e pressão, sendo que a transição é marcada por uma significativa mudança no volume e na entropia do cristal.

Nesta tese, verificamos por meio de modelos teóricos a ocorrência de transição de fase em ambiente de alta pressão para o PZT. Esta análise foi realizada simulando o efeito da pressão sobre os parâmetros estruturais do cristal (vide capítulo 4).

Na Figura 5.12, apresentamos o gráfico da evolução dos parâmetros de rede teóricos, nas diferentes fases, em função da pressão, está calculada por meio da equação do estado de Birch-Murnaghan [142]. Como esperado, observamos que os valores dos parâmetros de rede diminuem com o incremento da pressão, consequentemente, o mesmo ocorre com o volume das células.

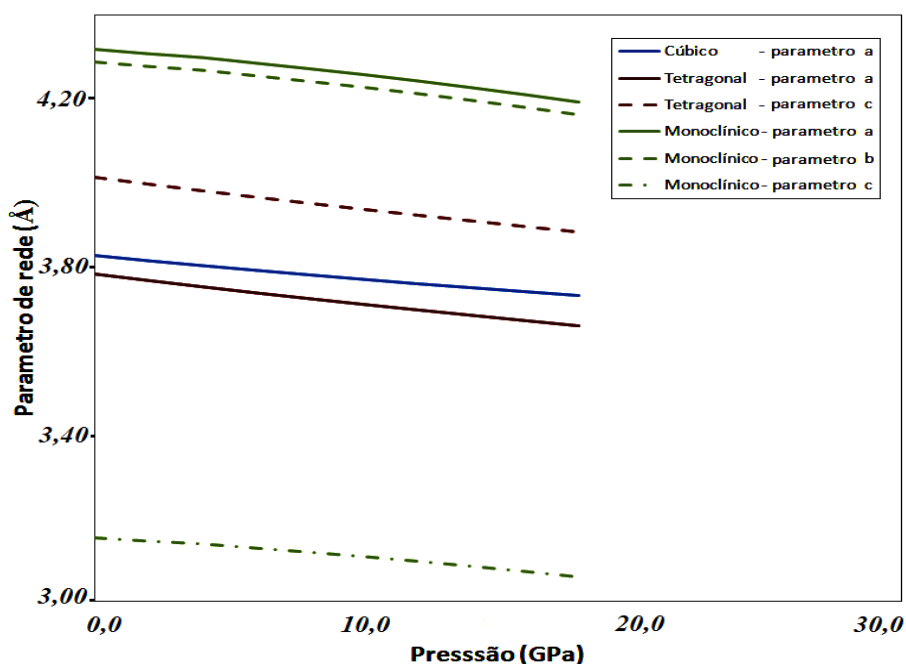


Figura 5.12: Variação dos parâmetros de rede teóricos (Å) em função da pressão (GPa), calculada com a equação do estado de Birch-Murnaghan.

Na Figura 5.13, temos a representação dos resultados obtidos em termos da energia (eV) em função do volume ($\text{\AA}^3$). Observamos a coexistência de duas fases (monoclínica e tetragonal) com volume de $61 \text{ \AA}^3$, indicando uma possível transição de fase com o aumento da pressão.

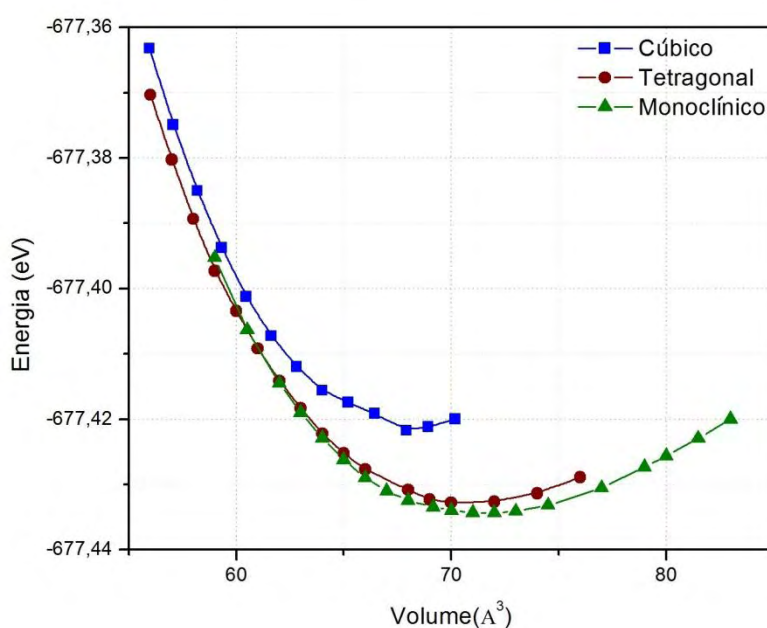


Figura 5.13: Energia (eV) em função do volume ($\text{\AA}^3$), gráfico mostra a coexistência da fase monoclínica e tetragonal para o volume de $61 \text{ \AA}^3$.

A partir dos valores de volume e energia, incorporamos efeitos de temperaturas e os relacionamos com a pressão por meio do programa GIBBS [11]. A Figura 5.14 mostra a variação da entalpia em função da pressão, o gráfico é ajustado para que a fase monoclinica tenha variação da entalpia (ΔH) nula (servindo como referência). Para qualquer outra fase que apresente $\Delta H = 0$, teremos a indicação de uma possível transição de fase e o valor da pressão necessária para que ela ocorra.

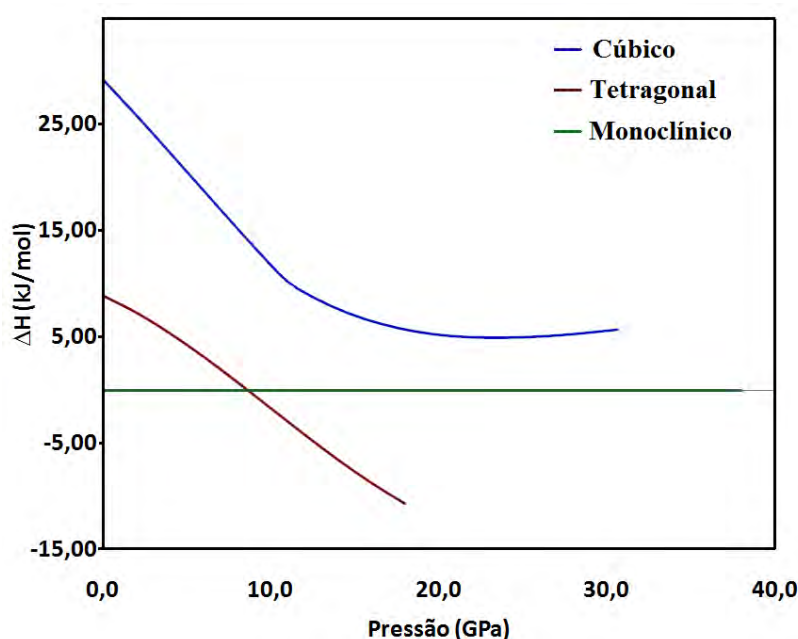


Figura 5.14: Variação da entalpia (kJ/mol) em função da pressão (GPa).

Com a análise dos resultados, verificamos que, ao simular os efeitos da pressão, as diferentes fases do PZT sofrem uma variação em seus parâmetros estruturais, mudando o volume com o aumento da pressão. Essa variação do volume está associada a uma variação da energia total da célula, sendo que, para a energia total de -677,41 eV, temos a coexistência das fases monoclinica (*Cm*) e

tetragonal ($P4mm$) com o mesmo volume ($61 \text{ \AA}^3$), sugerindo uma possível transição de fase.

Em seguida, utilizando a equação do estado de Birch-Murnaghan e o programa GIBBS, calculamos a pressão e associamos com a ΔH . Os cálculos indicam uma possível transição de fase entre a estrutura monoclinica - tetragonal em aproximadamente 8 GPa com volume também aproximado de $61 \text{ \AA}^3$.

5.3 Analise da difusão do oxigênio no $\text{LaAl}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{2,875}$

As simulações para o $\text{LaAl}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{2,875}$ (LAM) foram realizadas através do programa VASP aplicando a DFT em conjunto com a aproximação GGA e o pseudopotencial PAW, conforme descrito anteriormente.

Inicialmente, otimizamos a célula unitária cúbica de LaAlO_3 e determinamos os parâmetro de rede. Neste modelo, substituímos o alumínio por magnésio na proporção de 25%, sendo que, para cada 2 átomos de alumínio que foram substituídos, criamos uma vacância de oxigênio para manter a estequiometria, de forma a explorar todas as possíveis configurações (11 no total).

Em seguida, calculamos a energia total da célula para todas as configurações, a Tabela 5.7 apresenta esses resultados em termos da diferença da energia total (ΔE_t) em relação à estrutura mais estável. Pela tabela, verificamos que S_3-V_1 é a estrutura de maior estabilidade enquanto que S_1-V_4 é a menos estável com ΔE_t de 0,759 eV.

Tabela 5.7: Diferença da energia total das possíveis estruturas em relação a mais estável.

<i>Estruturas do LAM</i>											
	S_1					S_2				S_3	
	S_1-V_1	S_1-V_2	S_1-V_3	S_1-V_4	S_1-V_5	S_2-V_1	S_2-V_2	S_2-V_3	S_2-V_4	$S_3-V_1^*$	S_3-V_2
ΔE_t (eV)	0,598	0,608	0,496	0,759	0,511	0,434	0,248	0,269	0,180	0,000	0,344

* estrutura mais estável.

Como mencionado anteriormente, uma das mais importantes propriedades deste tipo de perovskita é a condutividade iônica, que está intimamente relacionada com a mobilidade de oxigênio. Assim, é importante estudar as barreiras energéticas que impedem o possível processo de difusão dos átomos de oxigênio. Neste contexto, os valores ΔE_t definem o quanto será o ganho ou a perda de energia de uma estrutura após o átomo de oxigênio passar pela barreira energética.

Em nossos modelos, o oxigênio entra em movimento quando sai de sua posição e ocupa uma das vacâncias criadas. Identificamos duas formas para que isso ocorra: a) indo por uma linha reta que liga o sítio ocupado com o desocupado ou b) fazendo uma curva ao redor do cátion Al^{3+} ou Mg^{2+} .

Desde modo, ao considerarmos as 11 configurações obtidas pelas substituições mais os dois possíveis caminhos feitos pelo átomo de oxigênio (um retilíneo e outro curvilíneo) e desconsiderarmos as repetições de estruturas, temos 25 possibilidades diferentes de o átomo de oxigênio mudar do sítio ocupado para o desocupado.

Por exemplo, a Figura 5.15 ilustra a passagem de S_1V_1 para S_1V_2 por meio de uma trajetória retilínea. Essa mudança de configuração gerada pelo deslocamento do átomo de oxigênio somente pode ocorrer se este passar pela barreira energética.

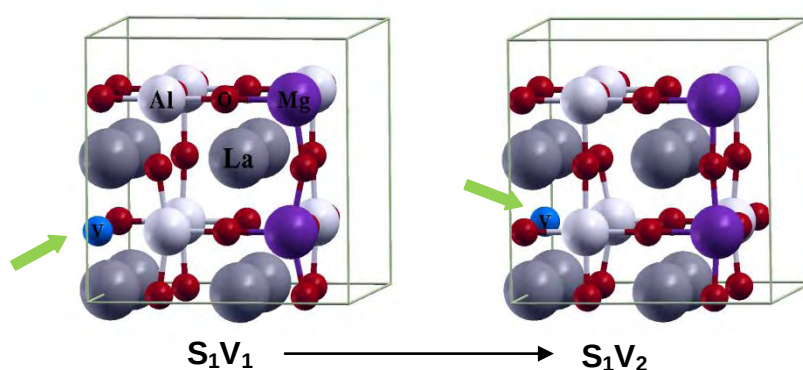


Figura 5.15: Representação esquemática da passagem de S_1V_1 para S_1V_2 utilizando uma trajetória retilínea. Setas verdes indicam a posição da vacância, seta preta o sentido da passagem.

O cálculo da barreira energética foi realizado para as 25 possibilidades de mudança de posição do oxigênio. A metodologia utilizada foi deslocar o átomo de oxigênio, vizinho à vacância, em direção a ela. Para cada nova posição Δx do oxigênio, calculou-se a energia total da célula (Figura 5.16).

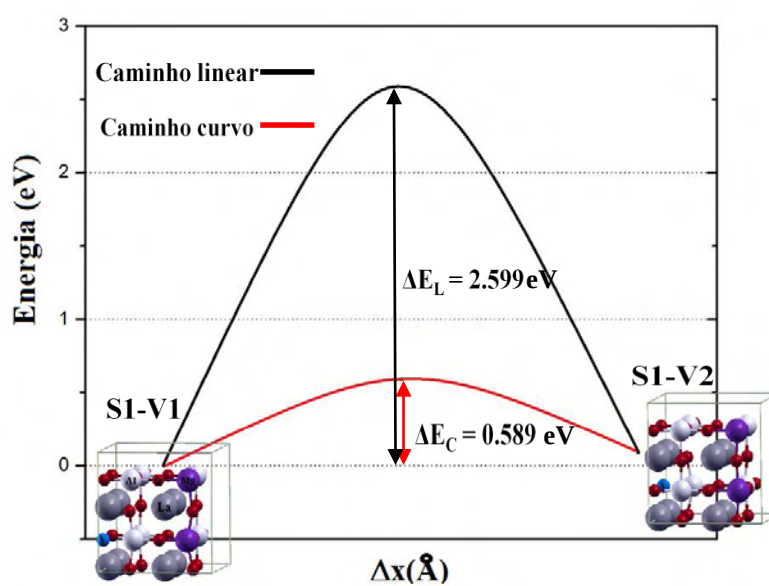


Figura 5.16: Cálculo da energia total da célula em função do deslocamento do átomo de oxigênio, fornecendo a barreira energética.

A Figura 5.16 ilustra a barreira energética para o caso da S_1V_1 - S_1V_2 que, entre as 25 possibilidades de deslocamento do átomo de oxigênio, é o sistema com

estado de transição com menor custo energético $\Delta E_c = 0,59$ eV, em uma trajetória curvilínea.

Concluimos que a mobilidade do oxigênio ocorre em uma trajetória curvilínea, com energia de transição inferior a 0,6 eV, isso pode indicar que a configuração local muda de um estado para outro com grande facilidade. Observamos também que a transição pode ocorrer em ambos sentidos, ou seja, tanto de $S_1V_1 \rightarrow S_1V_2$ como de $S_1V_2 \rightarrow S_1V_1$, para os casos de trajetória linear e curva.

No estudo de condutividade iônica, também foram realizadas simulações com dinâmica molecular, o objetivo é demonstrar por outra via e corroborar os resultados obtidos anteriormente. O modelo utilizado foi uma supercélula 4x4x4 de S_1V_1 , totalizando 312 átomos sendo: 32 de lantânio, 48 de alumínio, 16 de magnésio e 216 de oxigênio. As simulações foram realizadas usando modelos periódicos em conjunto com a DFT, o espaço recíproco foi reduzido ao ponto Γ para identificarmos as transições de estado.

Em geral, as simulações são limitadas pelo tamanho do sistema ou pelo pouco tempo de simulação que pode ser alcançado por causa do custo computacional. Também pode ocorrer do estado de transição ter um curto tempo de existência, mas isso não significa que ele não possa ocorrer no sistema real. Assim, devido ao tamanho do sistema simulado e à baixa probabilidade de migração de oxigênio a ser observado a 300 K, realizamos as análises em 2000 K para melhorar a mobilidade de todas as espécies.

Ao final, observamos o número de coordenação dos elementos, notamos que durante a simulação surgiram alumínios hexacoordenados, pentacoordenados e tetracoordenados, fato que é possível quando o movimento do átomo de oxigênio é

curvilíneo. Baseados nas informações anteriores e nos dados provenientes da dinâmica molecular, verificamos que o caminho preferencial do oxigênio até a vacância é uma curva.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

Os modelos periódicos e métodos mecânicos-quânticos empregados através dos pacotes computacionais CRYSTAL06 e VASP possibilitaram o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de óxidos metálicos tipo perovskitas: PbTiO_3 (PT), $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ (PZT), PbZrO_3 (PZ) e $\text{LaAl}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{2,875}$ (LAM).

A metodologia DFT, aplicada em conjunto com os funcionais híbridos B3LYP e B3PW, foi utilizada para modelar a estrutura do PT, PZT e PZ, e determinar suas propriedades eletrônicas e estruturais. Para o LAM, utiliza-se a funcional GGA e os pseudopotenciais PAW. Os principais resultados podem ser destacados a seguir:

- i) Para o PT os parâmetros de rede otimizados apresentaram boa concordância com resultados experimentais e teóricos disponíveis na literatura. Em particular, o funcional B3PW foi o que obteve um menor erro relativo quando comparado a os resultados experimentais.
- ii) Para o PZT e PZ, observa-se um comportamento análogo com relação à simulação dos parâmetros de rede e ao erro cometido pelos funcionais B3LYP e B3PW.
- iii) De uma maneira geral, as simulações dos parâmetros de rede do PT, PZT e PZ apresentam a particularidade de que o parâmetro C é sempre superestimado para o funcional B3LYP.
- iv) A análise da densidade de estado projetada sobre todos os átomos para o modelo do PZ, indica uma maior contribuição dos átomos de oxigênio na banda de valência (BV) e para a banda de condução (BC) as maiores contribuições são provenientes dos átomos de chumbo.

- v) Nos modelos do PT e PZT, observa-se que a banda de Valência é constituída preferencialmente pela contribuição dos átomos de oxigênio. Em contrapartida, na banda de condução a maior contribuição é proveniente dos átomos de titânio.
- vi) O *band gap* calculado para os modelos do PT é de 3,06 eV, 2,87 eV, respectivamente para as fases tetragonal e cúbica, ambos indireto.
- vii) Para o PZT, na fase monoclínica o *band gap* é indireto de 3,96 eV, para o tetragonal direto de 3,61 eV e para o cúbico direto de 3,77 eV.
- viii) E finalmente para o PZ para a fase tetragonal o *band gap* é indireto de 3,48 eV e direto para a fase cúbica com valor de 3,86 eV.
- ix) Em todos os materiais (PT, PZT e PZ) esses valores estão em boa concordância com os resultados experimentais e teóricos. Também observou-se que o funcional B3PW teve um melhor comportamento quando comparado ao funcional B3LYP.
- x) Verifica-se também que com o incremento de átomos de zircônio no modelo do $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, a energia do *band gap* tende a aumentar.
- xi) Observou-se que o comportamento da estrutura do PZT em um ambiente de alta pressão, os resultados obtidos indicam uma transição de fase entre a estrutura monoclínica – tetragonal, aproximadamente em 8GPa, sugerindo o possível uso da pressão para sintetizar o PZT.
- xii) Para o modelo do LAM determinou-se o modelo da estrutura de menor energia, bem como o mecanismo de condução iônica, os cálculos realizados evidenciam que a mobilidade do oxigênio ocorre em uma trajetória curvilínea, com energia de transição inferior a 0,6 eV da estrutura S_1V_1 para a estrutura S_1V_2 .

Em síntese, os resultados demonstraram que a metodologia utilizada é eficiente na descrição de parâmetros estruturais e eletrônicos para os materiais estudados, sendo que os resultados obtidos estão em concordância com os dados experimentais. As simulações via Teoria do Funcional da Densidade, aplicados em modelos periódicos, demonstrou ser uma ferramenta de grande utilidade para o entendimento de propriedades Físicas e Químicas.

Com os modelos do PZT também foi possível caracterizar a transição da fase monoclinica para a tetragonal. E no sistema LAM, determinou-se a trajetória energeticamente mais favorável para a condução iônica.

CAPÍTULO 7

PERSPECTIVAS FUTURAS

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Ao pensar em uma pesquisa como o resultado final de um trabalho, instintivamente, buscamos novas possibilidades de continuidade deste estudo. Em geral, prosseguindo a mesma linha de pesquisa, mas procurando inovar quanto as técnicas, metodologias e materiais empregados.

Assim, pretende-se em estudos futuros:

1. Estudar a transição de fase para o PT e PZ;
2. Analisar as propriedades estruturais e eletrônicas de $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$, para outras proporções;
3. Verificar a influência da pressão na constante dielétrica do PZT;
4. Buscar fases ainda não identificadas experimentalmente no PZT;
5. Estudar a difusão no LaAlO_3 dopado com Sr.

8 REFERÊNCIA

- [1] FOUNDATION, N. **Les Prix Nobel - The Nobel Prizes 1998**. Stockholm, 1999.
- [2] BLINC, R. Ferroelectrics 1966-2001: An Overview. **Ferroelectrics**, v. 267, n. 1, p. 3-22, 2002.
- [3] CHEN, X.-Q.; FU, C.; FRANCHINI, C.; PODLOUCKY, R. Hybrid density-functional calculation of the electronic and magnetic structures of tetragonal CuO. **Physical Review B**, v. 80, n. 9, p. 1-5, 2009.
- [4] DAMJANOVIC, D. Piezoelectric properties of perovskite ferroelectrics: unsolved problems and future research. **Annales de Chimie Science des Matériaux**, v. 26, n. 1, p. 99-106, 2001.
- [5] LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials**. Oxford: Oxford University Press, 2001. 680p.
- [6] PONTES, F. M.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LEE, E. J. H.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; CAMPOS, C. E. M.; LANCIOTTI, F.; MASTELLARO, V.; PINHEIRO, C. D. Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO₃ thin films obtained by chemical solution deposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n. 2, p. 598-602, 2003.
- [7] PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R. DE; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F. The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO₃. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 1, p. 227-233, 2003.
- [8] PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R. D.; MAGNANI, R.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F. Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO₃ amorphous thin films prepared by the chemical route. **Journal of Luminescence**, v. 104, n. 3, p. 175-185, 2003.
- [9] UCHINO, K. **Ferroelectric Devices**. 1st ed. London: CRC Press, 2000. 324p.
- [10] DOVESI, R.; SAUNDERS, V. R.; ROETTI, C.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; PASCALE, F.; CIVALLERI, B.; DOLL, K.; HARRISON, N. M.; BUSH, I. J.; ARCO, P. D.; LLUNELL, M. **CRYSTAL06 User's Manual**. Torino, 2006. 258p.
- [11] BLANCO, M. A.; FRANCISCO, E.; RECIO, J. M. The Gibbs Code. **J. Geophys. Res.**, v. 57, n. 2, 1992.

- [12] KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, v. 54, n. 16, p. 11169-11186, 1996.
- [13] KOKALJ, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3-4, p. 176-179, 1999.
- [14] NICOLETI, N. H. ANA-DOS. , 2010. Bauru
- [15] NICOLETI, N. H. ANA-BAND. , 2010. Bauru
- [16] CURTISS, L. A.; GORDON, M. S. **Computational Materials Chemistry: Methods and Applications**. 1st ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 2004. 380p.
- [17] RAMACHANDRAN, K. I.; DEEPA, G.; NAMBOORI, K. **Computational Chemistry and Molecular Modeling**. 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. 397p.
- [18] MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do Funcional da Densidade. **Química Nova**, v. 1, n. 18, p. 45-55, 1995.
- [19] SCHRÖDINGER, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. **Physical Review**, v. 28, n. 6, p. 1049-1070, 1926.
- [20] BUZOLIN, P. G. C. **Modelagem e simulação computacional do cristal e superfície do BaZrO3 e SrZrO3: propriedades eletrônicas e estruturais**, 2010.
- [21] HEHRE, W. J. **Ab initio molecular orbital theory**. Minnesota: Wiley, 1985. 548p.
- [22] LAVARDA, F. C. notas do curso: Introdução à Física Quântica de Materiais. , 2006.
- [23] LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 4th ed. Prentice Hall College Div, 1991. 675p.
- [24] PARR, R. G.; YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. 16th ed. oxford: Oxford University Press, 1994. 333p.
- [25] PARSEKIAN, V. L. **Estudo teórico e experimental da propriedade fotoluminescente das perovskitas SrTiO3 e SrZrO3 com ordem e desordem estrutural**, 2008.
- [26] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. Mineola, N.Y.: Dover Publications, 1996. 480p.
- [27] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457-484, 1927.
- [28] VIANA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**. 1st ed. São Paulo: Livraria Da Física, 2004. 330p.

- [29] HARTREE, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 01, p. 89-110, 1928.
- [30] HARTREE, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 01, p. 111-132, 1928.
- [31] HARTREE, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 03, p. 426-437, 1928.
- [32] FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, v. 61, n. 1-2, p. 126-148, 1930.
- [33] PAULI, W. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. **Zeitschrift für Physik**, v. 31, n. 1, p. 765-783, 1925.
- [34] CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. 2nd ed. Chippenhams: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. 618p.
- [35] LEACH, A. R. **Molecular Modelling: Principles and Applications**. 2nd ed. Harlow: Prentice Hall, 2001. 784p.
- [36] SLATER, J. The Theory of Complex Spectra. **Physical Review**, v. 34, n. 10, p. 1293-1322, 1929.
- [37] SLATER, J. Cohesion in Monovalent Metals. **Physical Review**, v. 35, n. 5, p. 509-529, 1930.
- [38] ROOHTAAN, C. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, n. 2, p. 69-89, 1951.
- [39] HALL, G. G. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 205, n. 1083, p. 541-552, 1951.
- [40] HÜCKEL, E. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. **Zeitschrift für Physik**, v. 70, n. 3-4, p. 204-286, 1931.
- [41] HÜCKEL, E. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. **Zeitschrift für Physik**, v. 72, n. 5-6, p. 310-337, 1931.
- [42] HÜCKEL, E. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III. **Zeitschrift für Physik**, v. 76, n. 9-10, p. 628-648, 1932.

- [43] ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular Quantum Mechanics**. 4th ed. oxford: Oxford University Press, 2004. 588p.
- [44] DRUDE, P. Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte. **Annalen der Physik**, v. 308, n. 11, p. 369-402, 1900.
- [45] DRUDE, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. **Annalen der Physik**, v. 306, n. 3, p. 566-613, 1900.
- [46] FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. **Rend. Accad. Naz. Lincei**, , n. 6, p. 602-607, 1927.
- [47] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 05, p. 542, 2008.
- [48] LIEB, E. Thomas-fermi and related theories of atoms and molecules. **Reviews of Modern Physics**, v. 53, n. 4, p. 603-641, 1981.
- [49] DIRAC, P. A. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 26, n. 03, p. 376, 2008.
- [50] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
- [51] KOHN, W.; SHAM, L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [52] LÖWDIN, P. O. Quantum Theory of Many-Particle Systems. II. Study of the Ordinary Hartree-Fock Approximation. **American Physical Society**, v. 97, n. 6, p. 1490-1508, 1955.
- [53] LÖWDIN, P.-O. Quantum Theory of Many-Particle Systems. III. Extension of the Hartree-Fock Scheme to Include Degenerate Systems and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 97, n. 6, p. 1509-1520, 1955.
- [54] LÖWDIN, P.-O. Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction. **Physical Review**, v. 97, n. 6, p. 1474-1489, 1955.
- [55] COLEMAN, A. Structure of Fermion Density Matrices. **Reviews of Modern Physics**, v. 35, n. 3, p. 668-686, 1963.
- [56] LEVY, M. Electron densities in search of Hamiltonians. **Physical Review A**, v. 26, n. 3, p. 1200-1208, 1982.
- [57] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. 1st ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. 539p.

- [58] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648, 1993.
- [59] GRACIA, L.; ANDRES, J.; BELTRAN, A.; SAMBRANO, J. DFT study on the water-assisted mechanism for the reaction between VO^+ and NH_3 to yield VNH^+ and H_2O . **Chemical Physics Letters**, v. 427, n. 4-6, p. 265-270, 2006.
- [60] CORÀ, F. The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry: the case of BaTiO_3 . **Molecular Physics**, v. 103, n. 18, p. 2483-2496, 2005.
- [61] BELTRAN, A.; ANDRES, J.; SAMBRANO, J. R.; LONGO, E. Density functional theory study on the structural and electronic properties of low index rutile surfaces for $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ and $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ composite systems. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 38, p. 8943-8952, 2008.
- [62] PERDEW, J.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13244-13249, 1992.
- [63] 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, n. 2, p. 785-789, 1988.
- [64] MURPHY, R. B.; PHILIPP, D. M. Frozen orbital QM/MM methods for density functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 321, n. 1, p. 113-120, 2000.
- [65] MONKHORST, H.; PACK, J. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [66] HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. D. R. Hamann. **Physical Review Letters**, , n. 43, p. 1494, 1979.
- [67] VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892-7895, 1990.
- [68] MERMIN, N. Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 137, n. 5A, p. A1441-A1443, 1965.
- [69] CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. **Physical Review Letters**, v. 55, n. 22, p. 2471-2474, 1985.
- [70] PRESS, H. W.; FLANNERY, B. P.; TEUKOLKY, S. A.; VETTERLING, W. T. **Numerical Recipes**. 1st ed. New York: Cabridge University Press, 1986.
- [71] LEWIS, G. V.; CATLOW, R. Potential models for ionic oxides. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v. 18, n. 6, p. 1149, 1985.
- [72] MASSEY, H. S. W.; BUCKINGHAM, R. A. The Low-Temperature Properties of Gaseous Helium. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 168, n. 934, p. 378-389, 1938.

- [73] EWALD, P. P. Die Berechnung Optischer und Electrostatisher Gitterpotentiale. **Annalen der Physik**, v. 64, p. 253-287, 1921.
- [74] HOCKNEY, R. W. Potential calculation and some applications. **Methods Comput. Phys.**, v. 9, p. 136-211, 1970.
- [75] VERLET, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. **Physical Review**, v. 159, n. 1, p. 98-103, 1967.
- [76] BALCELLS, L.; FONTCUBERTA, J.; CALVO, E. Room-temperature anisotropic magnetoresistive sensor based on manganese perovskite thick films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 242-245, n. Part 2, p. 1166-1168, 2002.
- [77] FONTCUBERTA, J.; BALCELLS, L.; BIBES, M.; NAVARRO, J.; FRONTERA, C.; SANTISO, J.; FRAXEDAS, J.; MARTINEZ, B.; NADOLSKI, S.; WOJCIK, M.; JEDRYKA, E.; CASANOVE, M. J. Magnetoresistive oxides: new developments and applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 242-245, n. Part 1, p. 98-104, 2002.
- [78] HUI, S.; PETRIC, A. Evaluation of yttrium-doped SrTiO₃ as an anode for solid oxide fuel cells. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 9-10, p. 1673-1681, 2002.
- [79] PREIS, W.; BUCHER, E.; SITTE, W. Oxygen exchange measurements on perovskites as cathode materials for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 106, n. 1-2, p. 116-121, 2002.
- [80] PYATNITSKY, Y. I.; ILCHENKO, N. I.; RAEVSKAYA, L. N.; DOLGIKH, L. Y.; PAVLENKO, N. V. Methane coupling over SrCoO₃-based perovskites in the absence of gas-phase oxygen. In: A. C. S. Mendioroz (Ed.); **12th International Congress on Catalysis, Proceedings of the 12th ICC**. 1st ed., v. Volume 130, p.707-712, 2000. Amsterdam: Elsevier
- [81] SCOTT, J. F. Device physics of ferroelectric memories. **Ferroelectrics**, v. 183, n. 1, p. 51-63, 1996.
- [82] SCOTT, J. F.; PAZ DE ARAUJO, C. A. Ferroelectric memories. **Science**, v. 246, n. 4936, p. 1400-14055, 1989.
- [83] SCOTT, J. F.; ARAUJO, C. A. P. DE; MELNICK, B. M. Loss mechanisms in fine-grained ferroelectric ceramic thin films for ULSI memories (DRAMs). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 211-212, p. 451-454, 1994.
- [84] SRDIC, V. V.; PEJOVIC, V.; NIKOLIC, L. Strontium- Doped LaCoO₃ Perovskites in Solid Oxide Fuel Cells. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 5, n. 1, p. 337-341, 2003.

- [85] THANGADURAI, V.; HUGGINS, R. A.; WEPPNER, W. Use of simple ac technique to determine the ionic and electronic conductivities in pure and Fe-substituted SrSnO_3 perovskites. **Journal of Power Sources**, v. 108, n. 1-2, p. 64-69, 2002.
- [86] VIVIANI, M.; BUSCAGLIA, M. T.; BUSCAGLIA, V.; LEONI, M.; NANNI, P. Barium perovskites as humidity sensing materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 10-11, p. 1981-1984, 2001.
- [87] LEMANOV, V. V.; SOTNIKOV, A. V.; SMIRNOVA, E. P.; WEIHNACHT, M.; KUNZE, R. Perovskite CaTiO_3 as an incipient ferroelectric. **Solid State Communications**, v. 110, n. 11, p. 611-614, 1999.
- [88] BUDIMIR, M.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, N. Enhancement of the piezoelectric response of tetragonal perovskite single crystals by uniaxial stress applied along the polar axis: A free-energy approach. **Physical Review B**, v. 72, n. 6, p. 64107.1-64107.8, 2005.
- [89] JAFFE, B.; JR., W. R. C.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**. Paperback ed.. London: Academic Press, 1971. 317p.
- [90] GUARANY, C. A. **Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas pzt e pmnpt por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância.**, 2009.
- [91] GALLEGO-JUAREZ, J. A. Piezoelectric ceramics and ultrasonic transducers. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 22, n. 10, p. 804-816, 1989.
- [92] BUCHANAN, R. **Ceramic Materials For Electronics, Processing, Properties And Applications**. New York: Marcel Dekker, 1991. 560p.
- [93] PARKER, L. H.; TASCH, A. F. Ferroelectric materials for 64 Mb and 256 Mb DRAMs. **IEEE Circuits and Devices Magazine**, v. 6, n. 1, p. 17-26, 1990.
- [94] SCHWARTZ, R. N.; WECHSLER, B. A.; WEST, L. Spectroscopic and photorefractive properties of molybdenum-doped barium titanate. **Applied Physics Letters**, v. 67, n. 10, p. 1352, 1995.
- [95] TIAN, Y. The abnormal sensitivity and its mechanism of $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ semiconductor ceramics. **Chinese Science Bulletin**, v. 50, n. 9, p. 936, 2005.
- [96] VELU, G.; CARRU, J.-C.; CATTAN, E.; REMIENS, D.; MELIQUE, X.; LIPPENS, D. Deposition of ferroelectric BST thin films by sol-gel route in view of electronic applications. **Ferroelectrics**, v. 288, p. 59-69, 2003.
- [97] LÁZARO, S. R. D.; LONGO, E.; BELTRAN, A.; SAMBRANO, J. R. Propriedades Eletrônicas e Estruturais do PbTiO_3 : Teoria do Funcional de Densidade Aplicada a Modelos Periódicos. , v. 28, n. 1, p. 10-18, 2005.
- [98] SHIRANE, G.; PEPINSKY, R.; FRAZER, B. C. X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric PbTiO_2 . **Acta Crystallographica**, v. 9, n. 2, p. 131-140, 1956.

- [99] SINGH, K. Antiferroelectric Lead Zirconate, A Material For Energy Storage. **Ferroelectrics**, v. 433, p. 94, 1989.
- [100] OREN, E. E.; TASPINAR, E.; CU, A. Preparation of Lead Zirconate by Homogeneous Precipitation and Calcination. **Society**, v. 16, n. 191153, p. 2714-2716, 1997.
- [101] SINGH, D. Structure and energetics of antiferroelectric PbZrO₃. **Physical Review B**, v. 52, n. 17, p. 12559-12563, 1995.
- [102] SHIRANE, G.; TAKEDA, A. Phase Transitions in solid solutions of PbZrO₃ and PbTiO₃ (I) small concentrations of PbTiO₃. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 7, p. 5, 1952.
- [103] SAWAGUCHI, E. Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of PbZrO₃ and PbTiO₃. **Journal of the physical society of Japan**, v. 8, p. 615, 1953.
- [104] GALASSO, F. S. **Perovskites and high T_c superconductors**. 1st ed. New York: Routledge, 1990. 294p.
- [105] JAFFE, B.; ROTH, R. S.; MARZULLO, S. Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 6, p. 809-810, 1954.
- [106] NOHEDA, B.; COX, D. E.; SHIRANE, G.; GUO, R.; JONES, B.; CROSS, L. E. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite PbZr_{1-x}Ti_xO₃. **Physical Review B**, v. 63, n. 1, p. 14103.1-14103.9, 2000.
- [107] COX, D. E.; NOHEDA, B.; SHIRANE, G. Low-temperature phases in Pb Zr_{0.52} Ti_{0.48}O₃ : A neutron powder diffraction study. **Physical Review B**, v. 71, n. 13, p. 134110.1-134110.10, 2005.
- [108] NOHEDA, B.; COX, D. E.; SHIRANE, G.; GONZALO, J. A.; CROSS, L. E.; PARK, S. E. A monoclinic ferroelectric phase in the PbZr_(1-x)Ti_xO₃ solid solution. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 14, p. 2059-2061, 1999.
- [109] FRANTTI, J.; ERIKSSON, S.; HULL, S.; LANTTO, V.; RUNDLÖF, H.; KAKIHANA, M. Composition variation and the monoclinic phase within Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, n. 35, p. 6031-6041, 2003.
- [110] FRANTTI, J.; IVANOV, S.; LAPPALAINEN, J.; ERIKSSON, S.; LANTTO, V.; NISHIO, S.; KAKIHANA, M.; RUNDLÖF, H. Local and Average Structure of Lead Titanate Based Ceramics. **Ferroelectrics**, v. 266, n. 1, p. 73-90, 2002.
- [111] MISHRA, S. K.; PANDEY, D.; KENNEDY, B. J., with HATCH, D. M.; STOKES, H. T.; RANJAN, R.; Ragini. Antiferrodistortive phase transition in Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O₃: Space group of the lowest temperature monoclinic phase. **Physical Review B**, v. 65, n. 21, p. 212101.1-212101.3, 2002.

- [112] RANJAN, R.; SINGH, A. K.; PANDEY, D. Comparison of the Cc and R3c space groups for the superlattice phase of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃. **Physical Review B**, v. 71, n. 9, p. 092101.1-092101.4, 2005.
- [113] ROGAN, R. C.; USTUNDAG, E.; CLAUSEN, B.; DAYMOND, M. R. Texture and strain analysis of the ferroelastic behavior of Pb(Zr,Ti)O₃ by in situ neutron diffraction. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 7, p. 4104-4111, 2003.
- [114] SINGH, A. K.; PANDEY, D.; YOON, S.; BAIK, S.; SHIN, N. High-resolution synchrotron x-ray diffraction study of Zr-rich compositions of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0.525 ≤ x ≤ 0.60): Evidence for the absence of the rhombohedral phase. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 19, p. 192904.1-192904.3, 2007.
- [115] HUDAK, O. Monoclinic phase in PZT: order parameter and phase transition from Tetragonal Phase. **Phase Transitions**, v. 81, n. 11, p. 1073-1079, 2008.
- [116] ROUQUETTE, J.; BORNAND, V.; HAINES, J.; PAPET, P.; GORELLI, F. Structural Transformation and Pressure-Induced Phase Transition in PZT. **Integrated Ferroelectrics**, v. 48, n. 1, p. 53-58, 2002.
- [117] PAPET, P.; ROUQUETTE, J.; BORNAND, V.; HAINES, J.; PINTARD, M.; ARMAND, P. Structural Transformation and Pressure-Induced Phase Transitions in PZT. **Journal of Electroceramics**, , n. 13, p. 311-314, 2004.
- [118] ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R. J.; IRVINE, J. T. S.; MCEVOY, A. J.; MOGENSEN, M.; SINGHAL, S. C.; VOHS, J. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. **Nature Materials**, v. 3, n. 1, p. 17-27, 2004.
- [119] FLORIO, D. Z. DE; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v. 50, n. 316, 2004.
- [120] TARÔCO, H. A.; ANDRADE, S. T. D. P.; BRANT, M. C.; DOMINGUES, R. Z.; MATENCIO, T. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). **Química Nova**, v. 32, n. 5, 2009.
- [121] ISHIHARA, T. Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO₃-based perovskite type oxide. **Solid State Ionics**, v. 79, p. 147-151, 1995.
- [122] YOUNG, P. J.; CHOI, M. The effect of Ti addition on the electrical conductivity of Sr- and Mg-doped LaAlO₃. **Solid State Ionics**, v. 176, p. 2807-2812, 2005.
- [123] YAMAJI, K. Vaporization process of Ga from doped LaGaO₃ electrolytes in reducing atmospheres. **Solid State Ionics**, v. 135, n. 1-4, p. 389-396, 2000.
- [124] KILNER, J. A.; BROOK, R. J. A study of oxygen ion conductivity in doped nonstoichiometric oxides. **Solid State Ionics**, v. 6, p. 237-252, 1982.

- [125] FISHER, C.; YOSHIYA, M.; IWAMOTO, Y.; ISHII, J.; ASANUMA, M.; YABUTA, K. Oxide ion diffusion in perovskite-structured $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2.5}$: A molecular dynamics study. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 39-40, p. 3425-3431, 2007.
- [126] HERNÁNDEZ, N. C.; SANZ, J. F.; ALVAREZ, L. J. First-principles study of ionic oxygen mobility of Sr containing LaAlO_3 perovskite. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 21, p. 305502-305507, 2009.
- [127] KUROIWA, Y.; TERADO, Y.; KIM, S. J.; SAWADA, A.; YAMAMURA, Y.; AOYAGI, S.; NISHIBORI, E.; SAKATA, M.; TAKATA, M. High-Energy SR Powder Diffraction Evidence of Multisite Disorder of Pb Atom in Cubic Phase of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 9B, p. 7151-7155, 2005.
- [128] CAVALCANTE, L. S.; LONGO, V. M.; ZAMPIERI, M.; ESPINOSA, J. W. M.; PIZANI, P. S.; SAMBRANO, J. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; SIMOES, M. L.; PASKOCIMAS, C. A. Experimental and theoretical correlation of very intense visible green photoluminescence in BaZrO_3 powders. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 6, 2008.
- [129] CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; LONGO, V. M.; DE VICENTE, F. S.; SAMBRANO, J. R.; FIGUEIREDO, A. T. DE; DALMASCHIO, C. J.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Intense violet-blue photoluminescence in BaZrO_3 powders: A theoretical and experimental investigation of structural order-disorder. **Optics Communications**, v. 281, n. 14, p. 3715-3720, 2008.
- [130] MARANA, N. L.; LONGO, V. M.; LONGO, E.; MARTINS, J. B. L.; SAMBRANO, J. R. Electronic and structural properties of the (1010) and (1120) ZnO surfaces. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 38, p. 8958-63, 2008.
- [131] MOREIRA, M. L.; PARIS, E. C.; NASCIMENTO, G. S. DO; LONGO, V. M.; SAMBRANO, J. R.; MASTELARO, V. R.; BERNARDI, M. I. B.; ANDRES, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. **Acta Materialia**, v. 57, n. 17, p. 5174-5185, 2009.
- [132] ORHAN, E.; PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Experimental and theoretical investigation of the room-temperature photoluminescence of amorphized $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. **Chemphyschem: a European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry**, v. 6, n. 8, p. 1530-6, 2005.
- [133] SAMBRANO, J. R.; LONGO, V. M.; LONGO, E.; TAFT, C. A. Electronic and structural properties of the (001) SrZrO_3 surface. **Journal of Molecular Structure-Theochem**, v. 813, n. 1-3, p. 49-56, 2007.
- [134] PISKUNOV, S.; HEIFETS, E.; EGLITIS, R. I.; BORSTEL, G. Bulk properties and electronic structure of SrTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 perovskites: an ab initio HF/DFT study. **Computational Materials Science**, v. 29, p. 165-178, 2004.

- [135] CORÀ, F. The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry: the case of BaTiO₃. **Molecular Physics**, v. 103, n. 18, p. 2483-2496, 2005.
- [136] BREDOW, T.; HEITJANS, P.; WILKENING, M. Electric field gradient calculations for Li₉TiS₂ and comparison with Li⁷ NMR results. **Physical Review B**, v. 70, n. 11, 2004.
- [137] GATTI, C.; SAUNDERS, V. R.; ROETTI, C. Crystal-field effects on the topological properties of the electron-density in molecular-crystals. The case of urea. **J. Chem. Phys.**, v. 1, p. 10686-10696, 1994.
- [138] BREDOW, T.; LERCH, M. Anion Distribution in Zr₂ON₂. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 630, n. 13-14, p. 2262-2266, 2004.
- [139] VALENZANO, L.; TORRES, F. J.; DOLL, K.; PASCALE, F.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; DOVESI, R. Ab Initio study of the vibrational spectrum and related properties of crystalline compounds; the case of CaCO₃ calcite. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 220, p. 893-912, 2006.
- [140] NIZAM, M.; BOUTEILLER, Y.; SILVI, B.; PISANI, C.; CAUSA, M.; DOVESI, R. A theoretical investigation of the electronic structure and some thermodynamic properties of β -PbF₂. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 21, n. 31, p. 5351-5359, 1988.
- [141] CORNO, M.; BUSCO, C.; CIVALLERI, B.; UGLIENGO, P. Periodic ab initio study of structural and vibrational features of hexagonal hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. **Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP**, v. 8, n. 21, p. 2464-72, 2006.
- [142] BIRCH, F. Elasticity and Constitution of the Earth's interior. **Journal of Geophysical Research**, v. 57, n. 2, p. 227-286, 1952. AGU
- [143] PERDEW, J.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048-5079, 1981.
- [144] VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.
- [145] PERDEW, J.; CHEVARY, J.; VOSKO, S.; JACKSON, K.; PEDERSON, M.; SINGH, D.; FIOLHAIS, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Physical Review B**, v. 46, n. 11, p. 6671-6687, 1992.
- [146] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953-17979, 1994.
- [147] KUROIWA, Y.; AOYAGI, S.; SAWADA, A.; HARADA, J.; NISHIBORI, E.; TAKATA, M.; SAKATA, M. Evidence for Pb-O Covalency in Tetragonal PbTiO₃. **Physical Review Letters**, v. 87, n. 21, 2001.

- [148] COX, D.; NOHEDA, B.; SHIRANE, G. Low-temperature phases in $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$: A neutron powder diffraction study. **Physical Review B**, v. 71, n. 13, 2005.
- [149] LIU, H. Study on a new tetragonal phase of Nb-doped lead titanate zirconate by synchrotron X-ray powder diffraction. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, n. 6, p. 729-735, 1999.
- [150] KUROIWA, Y.; TERADO, Y.; KIM, S. J.; SAWADA, A.; YAMAMURA, Y.; AOYAGI, S.; NISHIBORI, E.; SAKATA, M.; TAKATA, M. High-Energy SR Powder Diffraction Evidence of Multisite Disorder of Pb Atom in Cubic Phase of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. No. 9B, p. 7151-7155, 2005.
- [151] ZAMETIN, V. I. Absorption Edge Anomalies in Polar Semiconductors and Dielectrics at Phase Transitions. **Physica Status Solidi (b)**, v. 124, n. 2, p. 625-640, 1984.
- [152] YANG, S.; ZHANG, Y.; MO, D. A comparison of the optical properties of amorphous and polycrystalline PZT thin films deposited by the sol-gel method. **Materials Science and Engineering: B**, v. 127, n. 2-3, p. 117-122, 2006.

Apêndice - A

PROGRAMA CRYSTAL

O CRYSTAL é um dos programas mais populares para o estudo de sólidos cristalinos. A primeira versão pública foi liberada em 1988 e seis versões foram lançadas depois: CRYSTAL92, CRYSTAL95, CRYSTAL98, CRYSTAL03; CRYSTAL06; que permite calcular a estrutura eletrônica de sistemas periódicos utilizando a teoria Hartree-Fock e Teoria do Funcional de Densidade e mais recentemente temos a versão 2009, CRYSTAL09.

O programa pode ser utilizado para executar estudos da estrutura física, eletrônica e magnética de moléculas, polímeros e sólidos cristalinos (*bulk* ou superfícies). Permitindo trabalhar com a simetria espacial (230 grupos espaciais, 80 grupos planares, 99 grupos lineares e 45 grupos pontuais).

Além de possibilitar a simulação de moléculas (sistema 0D), de polímeros (sistema 1D), de sistemas em camadas (sistema 2D) ou de estruturas 3D cristalinas, distorções elásticas dos parâmetros de rede ou a criação de um supercélula com defeitos, bem como executar cálculos *Restricted Closed Shell*, *Restricted Open Shell* e cálculos sem restrições.

Baseia-se na aproximação LCAO onde cada orbital cristalino se expressa como a combinação linear das funções de Bloch, construídas a partir de orbitais atômicos do tipo gaussiano, a estrutura geral do programa CRYSTAL é similar ao fluxograma apresentado na figura 2.1. A seguir apresenta-se um exemplo de arquivo de entrada (*.inp*) do CRYSTAL06 para o PbTiO_3 .

PbTiO3	→	Título ou comentário sobre o cálculo
CRYSTAL	→	Tipo de cálculo que será realizado, neste caso Crystal (sistema 3D)
1 0 0	→	Código para sistema 3D
P M 3 M	→	Grupo espacial
3.951814	→	Parâmetros de rede
3	→	Número de átomos não equivalentes, neste caso 5
282 .0 .0 .0 222 .5 .5 .5 8 .5 .5 .0	→	Descrição das coordenadas fracionais
OPTGEOM FULLOPTG ENDOPT	→	Descrição do tipo de otimização
ENDG	→	Fim do bloco - 1
222 6	→	Início da descrição das bases para os átomos
HAYWSC 0 1 4 8. 1. 16.6627995 0.00528827652 - 0.00247236521 3.82352098 0.348881529 - 0.490787025		
99 0	→	Fim das descrições das funções de base
ENDBS	→	Fim do bloco - 2
DFT	→	Tipo de cálculo a ser realizado, neste caso DFT
B3LYP	→	Tipo de funcional utilizado, no caso B3LYP, B3PW, PWGGA e PZ.
END	→	Fim da descrição da teoria utilizada
SCFDIR TOLINTEG 8 8 8 8 14	→	A palavra TOLITENG nos diz o grau de precisão que será utilizado nos cálculos. Neste caso, serão utilizados a precisão 10^{-6} 10^{-6} 10^{-6} 10^{-6} 10^{-12}
SHRINK 8 8 LEVSHIFT 15 1 FMIXING 40 MAXCYCLE 200 END	→	Os parâmetros SHRINK, LEVSHIFT, MAXCYCLE e FMIXING dizem respeito ao SCF. O LEVSHIFT é utilizado para melhorar a convergência do cálculo, e seu valor é usado para separar a energia do HOMO e LUMO (isto é muito útil em caso de materiais semicondutores). O MAXCYCLE é o maior número de ciclos que um ciclo SCF pode ter, durante a convergência. O FMIXING indica a porcentagem de utilização da matriz Fock em relação a matriz KS.
	→	Fim do bloco - 3

Apêndice - B

PROGRAMA GIBBS

Código que permite o cálculo da equação de estado para um determinado sistema cristalino, realizando aproximação estática e análises de efeitos da temperatura nas propriedades termodinâmicas. Nos cálculos estáticos, utiliza a relação energia-volume, obtida pela otimização de determinadas geometrias (vide capítulo 4), para calcular a energia livre de Gibbs (G), em vários volumes (V) de equilíbrio, correspondendo a diferentes pressões (P), gerando uma curva GxV.

A energia livre de Gibbs controla a estabilidade do sistema e na aproximação estática (sem considerar efeitos vibracionais), a energia interna se iguala a energia eletrônica, ou seja, G se reduz a H, determinando a função H(P). Assim, ajustando a equação de estado de Birch-Murnaghan com os dados da pressão e do volume, obtêm-se os valores do *bulk modulus* de equilíbrio estático B_0 , assim como as derivadas com a pressão B'_0 e B''_0 .

Para a inclusão de efeitos térmicos segue-se o modelo de Debye, método desenvolvido em 1912 por Peter Debye para a estimar a contribuição dos fônons ao calor específico em um sólido. A temperatura de Debye (θ) é um parâmetro não estrutural que está relacionado com as vibrações da rede, ela fornece informações de o quanto rígida é uma rede, quanto maior a temperatura de Debye, menor a vibração dos átomos. Podendo ser representada pela expressão:

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} r \right]^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{B_s}{M}} f(\sigma), \quad (\text{B.1})$$

em que $\hbar$ é a constante de Plank, k_B é a constante de Boltzmann, M é a massa molecular do composto, r é o número de átomos por unidade molecular, B_s é o bulk modulus adiabático do cristal e σ o raio de Poisson. Abaixo um exemplo de arquivo de entrada do programa GIBBS.

PbZrTiO3	→ Nome do arquivo ou comentário
Gibbs-cubic.out	→ Nome do arquivo de saída
6	→ Número de átomos da molécula
394.3	→ Massa molecular (g/mol)
-677.35	→ Valor de energia como referência
2 0	→ Define a equação de estado
0	→ Define o cálculo da temperatura
20 0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20	→ Variação dos valores da pressão (GPa)
2 0 100 300	→ Valores limite para a temperatura (100-300)
15	→ Quantidade de linhas da lista abaixo
377.65 -677.36	→ Lista contendo valores do volume e respectiva energia para cada célula estudada
385.10 -677.37	
392.95 -677.38	
400.40 -677.39	

Apêndice - C

PROGRAMA VASP

O código computacional VASP (*Vienna Ab-initio Package Simulation*), é baseado na DFT e na formulação de Kohn-Sham, utiliza base de ondas planas e pseudopotenciais do tipo Ultrasoft de Vanderbilt ou por PAW, ambos permitem uma redução considerável do número de ondas-planas por átomo em metais de transição e elementos da primeira fila, o que garante a vantagem de uma descrição segura do comportamento dos sistemas com um menor tempo computacional, devido ao número relativamente reduzido de ondas planas exigido por essa teoria.

Permite realizar cálculos de otimização de geometria e de estrutura eletrônica, bem como dinâmicas moleculares (DM). Para tanto, utiliza eficientes esquemas de diagonalização matricial e de mistura de Pulay, técnicas que evitam problemas como os que ocorrem no método original de Car-Parrinello, baseado na integração simultânea de equações eletrônicas. A combinação deste esquema com métodos numéricos apropriados conduz a uma metodologia eficiente e rápida para avaliar a solução autoconsistente do funcional de Kohn-Sham.

A seguir, apresenta-se os 4 arquivos de entrada do programa VASP, são eles: INCAR, POTCAR, KPOINTS e POSCAR.

1. INCAR: arquivo principal de entrada do VASP, nele é descrito os principais parâmetros para o cálculo. Abaixo, exemplo de um arquivo de entrada INCAR para o sistema LaAlO_3 .

```

SYSTEM = LaAlO3

ALGO=AUTO
LREAL=.TRUE.
NELM = 100
EDIFF = 0.000001
EDIFFG = -0.01
LWAVE=.FALSE.
LCHARG=.FALSE.
Ionic Relaxation
NSW = 500 ! number of steps for IOM
ISIF=0
PREC=H
IBRION=2
NBLOCK = 1
POTIM = 0.1 ! time-step for ion-motion
ISMEAR=3
SIGMA=0.05

```

Deste arquivo destacamos o comando ISIF, que controla como o tensor *stress* é calculado. A tabela C.1 apresenta o comando ISIF e suas variáveis com as respectivas características de cálculo.

Tabela C.1: Comando ISIF e suas possibilidades de cálculo.

ISIF	<i>calculate</i>	<i>calculate</i>	<i>relax</i>	<i>change</i>	<i>change</i>
	<i>force</i>	<i>stress tensor</i>	<i>ions</i>	<i>cell shape</i>	<i>cell volume</i>
0	yes	no	yes	no	no
1	yes	<i>trace only</i>	yes	no	no
2	yes	yes	yes	no	no
3	yes	yes	yes	yes	yes
4	yes	yes	yes	yes	no
5	yes	yes	no	yes	no
6	yes	yes	no	yes	yes
7	yes	yes	no	no	yes

2. POTCAR: arquivo que contém o pseudopotencial para cada átomo do material estudado. Contém informações como a massa do átomo, os seus elétrons de valência, entre outros. A seguir, figura contendo parte do arquivo de um pseudopotencial PAW para o lantânio utilizado no programa VASP.

```
PAW_GGA La_s 17Apr2000
9.0000000000000000
parameters from PSCTR are:
VRHFIN =La : 4p5s26d1
LEXCH = 91
EATOM = 545.1908 eV, 40.0704 Ry

TITEL = PAW_GGA La_s 17Apr2000
LULTRA = F use ultrasoft PP ?
IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
RPACOR = 2.280 partial core radius
POMASS = 138.900; ZVAL = 9.000 mass and valenz
RCORE = 3.580 outmost cutoff radius
RWIGS = 3.580; RWIGS = 1.894 wigner-seitz radius(au A)
ENMAX = 136.553; ENMIN = 102.415 eV
RCLOC = 2.802 cutoff for local pot
LCOR = T correct aug charges
LPAW = T paw PP
EAUG = 349.734
DEXC = -.001
RMAX = 3.946 core radius for proj-oper
RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
RDEP = 3.620 core radius for depl-charge
QCUT = -3.168; QGAM = 6.336 optimization parameters

Description
I E TYP RCUT TYP RCUT
1 .000 23 3.200
1 .100 23 3.200
2 .000 23 3.200
2 .000 23 3.200
0 .000 23 3.580
0 .500 23 3.580
3 -.350 23 3.200
3 -.500 23 3.200
Error from kinetic energy argument (eV)
NDATA = 100
STEP = 20.000 1.050
66.2 62.3 60.3 56.4 54.4 50.5 46.6 44.7
40.9 37.3 35.5 32.1 28.9 25.8 22.9 20.3
17.8 15.6 13.5 10.8 9.21 7.81 6.02 5.01
4.13 3.05 2.21 1.76 1.23 .843 .565 .371
.240 .155 .102 .703E-01 .480E-01 .395E-01 .332E-01 .298E-01
.256E-01 .213E-01 .169E-01 .128E-01 .942E-02 .686E-02 .511E-02 .384E-02
.331E-02 .295E-02 .267E-02 .241E-02 .202E-02 .161E-02
```

3. KPOINTS: o número de k -points depende criticamente da precisão necessária. Mas em geral, os sistemas metálicos exigem um número maior de k -points em comparação com os sistemas semicondutores e isolantes. O arquivo KPOINTS contém as coordenadas que determinam o número de k -points, podendo ser gerado automaticamente através do método de Monkhorst-Pack. A seguir, exemplo do arquivo de entrada KPOINTS.

AUTOMATIC MESH			Esquema para geração automática
0			! número de K -points
Monkhorst Pack			! selecione Monkhorst-Pack
2	2	2	! tamanho da rede
0	0	0	! deslocamento da rede k

4. POSCAR: este arquivo que contém as coordenadas atômicas do material. Abaixo, trecho de uma arquivo POSCAR.

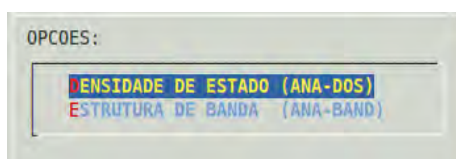
LaAlO ₃	→	Título ou comentário do arquivo
1.0000000000000000	→	Fator de escala (constante de rede)
7.636000000000 0.000000000000 0.0000000000	} →	Vetores que definem a célula unitária (cúbica)
0.000000000000 7.636000000000 0.0000000000		
0.000000000000 0.000000000000 7.6360000000		
8 6 2 23	→	Quantidade de cada tipo de átomo da célula
Direct	→	Descrição das coordenadas fracionais
0.9927729545348 0.0147560661928 0.0046253646923953		
0.9969277539978 0.0093279641040 0.4967632125888053		
0.9896570842961 0.5204239716977 0.0040068170044226		
0.9986463519279 0.5176521100842 0.4972028460004581		
0.5072270454651 0.0147560661928 0.0046253646923953		
0.5030722460021 0.0093279641040 0.4967632125888053		

Apêndice - D

PROGRAMA: ANA-DOS e ANA-BAND

Os programas ANA-DOS e ANA-BAND (cujo o código encontram-se em anexo no CD na última página) foram desenvolvidos durante os estudos desta tese, com a finalidade de auxiliar na elaboração dos arquivos de entrada que serão submetidos ao cálculo no programa CRYSTAL e após, extrair e organizar os dados do *output*, facilitando a construção dos gráficos utilizados na interpretação dos resultados. Foram desenvolvidos em *Shell-script* utilizando o interpretador *Bash* e testados no sistema operativo LINUX. O programa ANA-DOS encontra-se registrado sobre o Nº 018100048367, já o programa ANA-BAND está em processo de registro, ambos são de acesso livre e seus direitos reservados a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. A seguir um exemplo de utilização destes programas com o modelo do PbTiO_3 :

1. Na tela inicial, seleciona-se o tipo de cálculo que se pretende realizar, as opções são: densidade de estado (DOS), que pode ser total (incluindo todos os orbitais atômicos de todos os átomos) ou parcial (incluindo os orbitais atômicos de um determinado átomo).



2. Nesse primeiro exemplo optamos pelo cálculo da estrutura de banda e assim utiliza-se o programa ANA-BAND. Na sequência o programa apresenta algumas informações importantes para o cálculo, como: quantidade de elétrons e número de *k-points*.

```
#####
#.....GRUPO DE MODELAGEM E SIMULACAO MOLECULAR.....#
# .....#
#.....A N A B A N D.....#
#####

ESTE PROGRAMA MANIPULA ARQUIVOS DE SAIDA GERADOS PELO CRYSTAL03/06/09
FORNECENDO A ESTRUTURA DE BANDAS DO MATERIAL

      ANOTE AS INFORMACOES:

1) A quantidade de eletrons
N. OF ELECTRONS PER CELL   50

2) Os numeros dos K POINTS
  1-R(  0  0  0)   2-R(  1  0  0)   3-R(  1  1  0)   4-R(  0  0  1)
  5-R(  1  0  1)   6-R(  1  1  1)
```

3. A seguir devemos informar ao programa o ponto inicial e final das bandas que pretendemos analisar a estrutura e o número de *k-points* utilizados para esse cálculo.

Numero da primeira BANDA considerada:
Numero da ultima BANDA considerada:
Quantidade de K POINTS do calculo:

4. Após informar a quantidade de *K-points* devemos fornecer as coordenadas de cada um desses vetores.

ATENÇÃO: AO DIGITAR O VETOR DEIXE UM ESPAÇO EM BRANCO ENTRE OS NUMEROS
 Digite o vetor referente ao K POINT 1:

Após essa etapa o programa gera um arquivo de entrada (*band.inp*) que é submetido ao programa CRYSTAL, que realiza o cálculo das estruturas de banda. Abaixo um exemplo de arquivo de entrada *band.inp*.

```

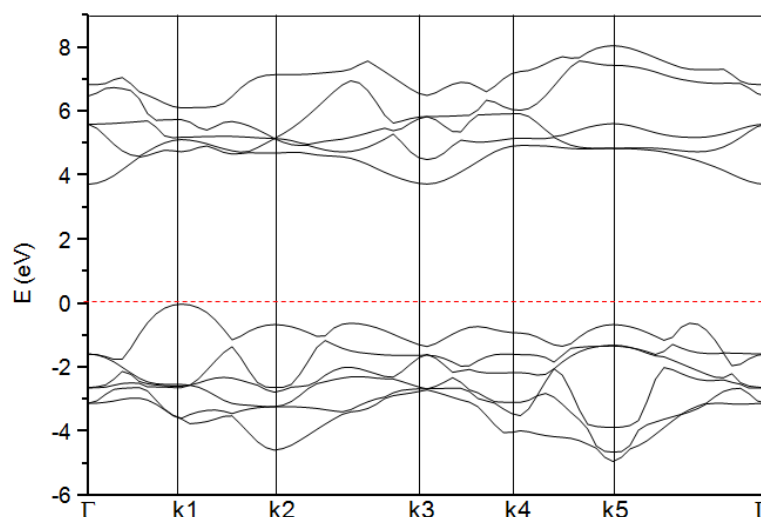
NEWK
0 0
1 0
BAND
ESTRUTURA DE BANDA
4 2 80 20 30 1 0
0 0 0      1 0 0
1 0 0      1 1 0
1 1 0      1 1 1
1 1 1      0 0 0
END

```

Ao final do cálculo das estruturas de banda o programa ANA-BAND, automaticamente, separa os dados de interesse elaborando uma planilha que pode ser analisada por qualquer programa de construção de gráficos. A seguir, exemplo de planilha gerada pelo ANA-BAND.

	A[X]	B[Y]	C[Y]	D[Y]	E[Y]	F[Y]	G[Y]	H[Y]	I[Y]	J[Y]	K[Y]	L[Y]
1	0	-3,1255	-3,1255	-2,64819	-2,63349	-1,5713	-1,5713	3,70456	5,60936	5,60936	6,48393	6,83088
2	0,0401	-3,11652	-3,04904	-2,64427	-2,61401	-1,60038	-1,5917	3,73749	5,48663	5,61208	6,57781	6,83278
3	0,0802	-3,09013	-2,85148	-2,62661	-2,55308	-1,68545	-1,65141	3,833	5,23357	5,62024	6,7223	6,86734
4	0,1203	-3,04877	-2,69992	-2,56438	-2,37626	-1,81919	-1,73837	3,98157	4,97479	5,63303	6,74625	6,98898
5	0,1604	-3,00033	-2,66628	-2,51218	-2,13152	-1,98752	-1,7353	4,16688	4,76825	5,6499	6,71469	7,05428
6	0,2005	-2,96142	-2,65083	-2,49194	-2,22102	-2,16812	-1,38438	4,36879	4,639	5,66977	6,65346	6,86489
7	0,2406	-2,95897	-2,64212	-2,50209	-2,44375	-2,33177	-0,95866	4,56635	4,59328	5,69099	6,40284	6,60693
8	0,28071	-3,02155	-2,74862	-2,61488	-2,51896	-2,44832	-0,58779	4,62621	4,74621	5,71113	5,93263	6,49917
9	0,32081	-3,15217	-3,03543	-2,61738	-2,55164	-2,50688	-0,30792	4,71274	4,90077	5,51493	5,72773	6,37998
10	0,36091	-3,3217	-3,30646	-2,62114	-2,57787	-2,52603	-0,126	4,79029	5,02078	5,24336	5,7397	6,25318
11	0,40101	-3,50945	-3,49585	-2,63202	-2,58862	-2,5287	-0,02943	4,77261	5,09724	5,18323	5,74678	6,14461
12	0,44111	-3,61014	-3,58837	-2,63793	-2,59058	-2,52821	0	4,74131	5,12363	5,2001	5,74895	6,09889
13	0,48121	-3,75789	-3,47136	-2,56432	-2,55929	-2,55006	-0,02843	4,7824	5,10622	5,20472	5,66786	6,1076
14	0,52131	-3,73749	-3,38891	-2,62546	-2,48824	-2,35425	-0,11492	4,88064	5,05996	5,21289	5,50296	6,11549
15	0,56141	-3,69068	-3,34319	-2,73856	-2,40473	-2,08295	-0,2658	4,92907	4,99193	5,21996	5,42269	6,11903
16	0,60151	-3,61884	-3,33095	-2,88305	-2,34116	-1,79451	-0,49264	4,83411	4,91139	5,22486	5,53181	6,1427
17	0,64161	-3,53068	-3,37013	-3,0338	-2,31803	-1,52163	-0,8017	4,72172	4,8322	5,22704	5,6597	6,2461
18	0,68171	-3,51735	-3,44034	-3,13149	-2,34206	-1,34201	-1,125	4,66676	4,76989	5,22432	5,688	6,46488
19	0,72181	-3,77014	-3,36224	-3,16904	-2,40489	-1,67938	-1,01673	4,68091	4,73097	5,21425	5,64011	6,7204
20	0,76191	-4,05722	-3,30319	-3,18863	-2,48527	-2,10717	-0,85436	4,71111	4,75383	5,19819	5,55194	6,92775

Esses resultados podem então serem “plotados”, gerando o gráfico da estrutura de banda representado abaixo.



No segundo exemplo optamos pelo cálculo da densidade de estados e assim utiliza-se o ANA-DOS.

1. De forma semelhante ao anterior, este programa inicialmente apresenta algumas informações que serão utilizados para a elaboração do arquivo de entrada (*dos.inp*).

```
#####
#.....GRUPO DE MODELAGEM E SIMULACAO MOLECULAR.....#
# .....#
#.....A N A - D O S.....#
#####

ESTE PROGRAMA MANIPULA ARQUIVOS DE SAIDA GERADOS PELO CRYSTAL03/06/09
FORNECENDO A DENSIDADE DE ESTADO DO MATERIAL
      ANOTE AS INFORMACOES:

1) A quantidade de eletrons
N. OF ELECTRONS PER CELL   50

2) Os numeros dos K POINTS
  1-R(  0  0  0)   2-R(  1  0  0)   3-R(  1  1  0)   4-R(  0  0  1)
  5-R(  1  0  1)   6-R(  1  1  1)
```

2. A seguir deve-se informar alguns dados ao programa como: nome do arquivo de saída e número da primeira e última banda eletrônica considerada nos cálculos.

```
NUMERO DE PROJECOES DO DOS:  
Numero da primeira BANDA considerada:  
Numero da ultima BANDA considerada:
```

3. Também devem ser informados a quantidade de cada tipo de átomos (passo 1 de 5).

```
**** DOS TOTAL **** passo 1 de 5  
NA PROJECAO 1, EXISTEM ATOMOS EM SEQUENCIA?  
1 - DIGITE OS NUMEROS DOS ATOMOS DESTA PROJECAO:
```

4. A quantidade de k -points utilizada nos cálculos (passo2 de 5).

```
**** CALCULO DOS PRINCIPAIS OA **** passo 2 de 5  
DIGITE A QUANTIDADE DE K_POINTS PARA O CALCULO:  
1 - DIGITE O NUMERO DO K_POINTS:
```

5. O símbolo do elemento químico e a quantidade deste na célula (passo 3 de 5).

```
**** SEPARANDO OS ORBITAIS ATOMICOS S, P, D **** passo 3 de 5  
DIGITE O SIMBOLO DO ELEMENTO 1:  
DIGITE A QUANTIDADE DE ATOMOS QUE DESEJA CALCULAR O DOS:
```

6. Também é possível optar ou não pelo cálculo da densidade de estado para um determinado átomo da célula (passo 4 de 5)

```
**** SEPARANDO OS ORBITAIS ATOMICOS DE ATOMOS ESPECIFICOS ****      passo 4 de 5
                                                                0%
```

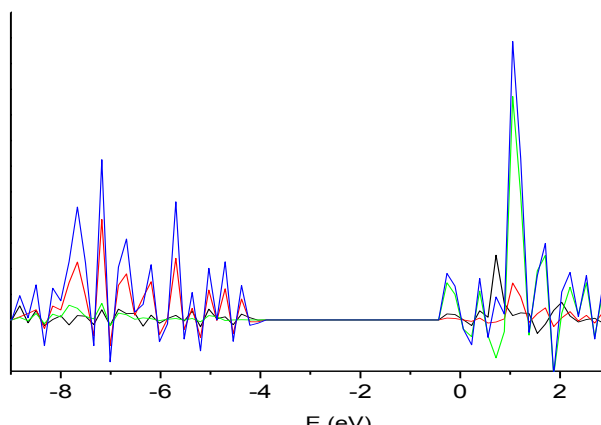
7. E finalizando esta etapa, deve-se informar o número da banda de valência e da banda de condução para o cálculo do *gap* (passo 5 de 5).

```
**** CALCULO DO GAP ****      passo 5 de 5
DIGITE O NUMERO DA BANDA DE VALENCIA (HOMO):
**** CALCULO DO GAP ****      passo 5 de 5
DIGITE O NUMERO DA BANDA DE CONDUCAO (LUMO):
```

Ao final deste procedimento o programa ANA-DOS gera o arquivo de entrada que será submetido ao CRYSTAL para o cálculo da densidade de estado. Abaixo um exemplo do arquivo de entrada *dos.inp* (para o caso do cálculo da densidade de estado total).

<pre> NEWK 0 0 0 1 0 DOSS 3 80 20 30 1 15 0 -1 1 -1 2 -3 3 4 5 END END </pre>		1: Avaliação do nível de Fermi com os novos <i>k</i>-points; 0: Não imprime as opções; keyword 3: Número de projeções; 80: Número de pontos ao longo do eixo da energia, com o qual o DOS é calculado; 20: Primeira banda; 30: Última banda; 1: Imprime as opções (se 1 salva os arquivos no fort.25); 15: Grau do polinômio usado na expansão do DOS; 0: Imprime as opções. Projeção para todos os orbitais atômicos
---	--	--

Após os cálculos o *output* gerado pelo CRYSTAL é automaticamente separado e organizado pelo programa ANA-DOS, que gera ao final um planilha com os dados, que pode ser utilizada para a confecção dos gráficos. A seguir um exemplo de gráfico para o DOS total



O mesmo tipo de procedimento é realizado para o DOS projetado sobre os orbitais atômicos de cada átomo presente no cálculo. A seguir em a) arquivo de entrada para o cálculo do DOS projetado sobre os orbitais e em b) exemplo do arquivo contendo a descrição dos orbitais que mais contribuíram na densidade de estado.

a)

```
NEWK
0 0 0
1 0
ANBD
6 11
0.15
1 2 3 4 5 6
20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30
END
END
```

b)

```
#####
#          GRUPO DE MODELAGEM E SIMULACAO MOLECULAR          #
#####

*****
          ESTE ARQUIVO CONTEM OS PRINCIPAIS
*****          ORBITAIS ATOMICOS - S, P, D          *****
*****

Este arquivo e referente ao atomo de: TI

S      27
PY     25      29
PZ     26      30
D1     35              dxy
D2     36      41      dxz
D3     37      42      dy2
D4     38              dz2
D5     39      44      dx2-y2
```

Novamente, após os cálculos o programa ANA-DOS gera uma planilha com os dados, a qual pode ser usada na construção do gráfico. Abaixo, exemplo de gráfico para o DOS projetado sobre os orbitais atômico do PbTiO_3 .

