



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO
LICENCIATURA EM FÍSICA

**Cálculos *Ab Initio* de Propriedades
Eletrônicas e Ópticas do CaSnO_3 e
 $\beta\text{-Cd(OH)}_2$**

Allyson Irineu Araújo Lima

Cuité - PB

- 2015 -

Allyson Irineu Araújo Lima

Cálculos *Ab Initio* de Propriedades Eletrônicas e Ópticas do CaSnO_3 e $\beta\text{-Cd(OH)}_2$

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Física, Unidade Acadêmica de Educação, Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, como requisito de obtenção do Título de Graduado em Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. José de Miranda Henriques Neto

Cuité - PB

- 2015 -

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Msc. Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

L732c Lima, Allyson Irineu Araújo.

Cálculos *Ab Initio* de Propriedades Eletrônicas e Ópticas do CaSnO_3 e $\beta - \text{Cd}(\text{OH})_2$. / Allyson Irineu Araújo Lima. – Cuité: CES, 2016.

75 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Física) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2016.

Orientador: José de Miranda Henriques Neto.

1. Propriedades Eletrônicas e Ópticas. 2. Estanto de Cálcio. 3. Hidróxido de Cádmio. 4. Cálculos de Primeiros Princípios. I. Título.

Allyson Irineu Araújo Lima

Cálculos *Ab Initio* de Propriedades Eletrônicas e Ópticas do CaSnO_3 e $\beta\text{-Cd(OH)}_2$

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Física, Unidade Acadêmica de Educação, Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, como requisito de obtenção do título de Graduado em Licenciatura em Física.

Aprovada em 20 de janeiro de 2015.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José de Miranda Henriques Neto

(Presidente - UFCG/CES/UAE)

Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos Javier

(Membro - UFCG/CES/UAE)

Prof. Dr. Danyel Judson Bezerra Soares

(Membro - UFCG/CES/UAE)

Prof. Dr. Fábio Ferreira de Medeiros

(Suplente - UFCG/CES/UAE)

"[...] Os que só andam muito devagar podem avançar bem mais, se continuarem sempre pelo caminho reto, do que aqueles que correm mas dele se afastam." (Descartes)

*À todos que tornaram possível a realização deste trabalho
e principalmente ao presente mais bonito e precioso que
Deus me deu: minha família.*

Agradecimentos

Muitas pessoas contribuíram para a realização desta graduação, algumas de forma técnica, outras de maneira pessoal. Nenhuma lista de agradecimentos é completa, mas à lista que segue abaixo, deixo um forte e caloroso abraço.

À Deus, pela sua constante presença em minha vida.

À minha família, que me permitiu nascer e me criar num lar digno onde nunca me faltou incentivo e afeto.

À meus amigos e colegas de curso, pelo companheirismo, ajudas e incentivos.

Aos professores que contribuíram para minha formação profissional e pessoal, em especial ao Prof. Dr. José de Miranda Henriques Neto, pela orientação e dedicação na minha iniciação científica e na construção desta monografia. Também desejo expressar meus agradecimentos a todos os meus professores do ensino básico, que iniciaram a construção do meu conhecimento, que Deus os recompense pelo amor e dedicação ao ensino.

À todos os funcionários que compõem o Centro de Educação e Saúde, pelos serviços prestados durante minha graduação.

Ao grupo de pesquisa de simulação computacional do Depto. de Biofísica Farmacologia do Centro de Biociências – UFRN na pessoa do Prof. Eudenilson L. Albuquerque, que forneceu os computadores para realização dos cálculos.

Ao CNPq que financiou e incentivou minha pesquisa, tendo como resultados o tema desta monografia.

Resumo

As propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do CaSnO_3 ortorrômbico e do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$ Hexagonal foram determinadas através de cálculos de primeiros princípios desenvolvidos no referencial da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) conforme codificados no Software CASTEP, utilizando-se a aproximação da densidade local (LDA) e aproximação do gradiente generalizado (GGA). Uma boa concordância entre os parâmetros de rede calculados e os experimentais foi obtida, além disso, constatamos que ambos os materiais são semicondutores. Neste trabalho obtivemos a otimização da estrutura cristalina, estrutura eletrônica de bandas, densidade de estados, função dielétrica e absorção óptica desses materiais para as duas aproximações.

Palavras-chave: Estanato de Cálcio e Hidróxido de Cádmio, Cálculos de Primeiros Princípios, Propriedades eletrônicas e ópticas.

Abstract

Density functional theory ab initio calculations of the structural parameters, electronic structure, dielectric function, and optical absorption of orthorhombic CaSnO_3 and $\beta\text{-Cd(OH)}_2$ were performed within the local density and generalized gradient approximations, LDA and GGA, respectively. A good agreement between the calculated lattice parameters and experimental results was obtained, and a direct energy gap of 2.912 eV (1.945 eV) is estimated in the GGA (LDA) for orthorhombic CaSnO_3 . The optical absorption increases for photon energies larger than 7.0 eV due to the appearance of transitions involving O 2p valence states and Ca 3d conduction states. $\beta\text{-Cd(OH)}_2$ presented an indirect band gap $E(\text{M} - \Gamma) = 1.724$ eV (1.565 eV) within the GGA (LDA) level of calculation and the optical absorption revealed the appearance of two transition regimes involving O 2p valence states to H 1s conduction states and O 2p valence states to Cd 5s conduction states.

Keywords: Calcium hydroxide stannate and cadmium, calculations Primeiros Principles, Properties and optical eletrônicas.

Conteúdo

1	Introdução	12
1.1	Família dos Materiais Perovskitas (ABO_3)	12
1.2	$CaSnO_3$	15
1.3	$Cd(OH)_2$	16
1.4	Motivações e Escopo deste Trabalho	17
2	Fundamentos teóricos	18
2.1	Equação de Schrödinger	18
2.2	Problemas de muitos corpos	19
2.3	Conceitos de sólidos periódicos e Teorema de Bloch	21
2.4	Teoria do Funcional densidade (DFT)	28
2.5	Contribuição de Kohn - Sham para DFT	30
2.6	A aproximação da Densidade Local (LDA)	33
2.7	A aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	35
2.8	Pseudopotenciais	37
3	Propriedades Eletrônicas e Ópticas do $CaSnO_3$	39
3.1	Introdução	39
3.2	Estrutura Cristalina do $CaSnO_3$	39
3.3	Otimização da Geometria do $CaSnO_3$	40
3.4	Estrutura de Banda	41
3.5	Densidades de Estados Total e Parcial	43
3.6	Propriedades ópticas	49
3.7	Conclusões	52
4	Propriedades Eletrônicas e Ópticas do β- $Cd(OH)_2$	54
4.1	Introdução	54
4.2	Estrutura Cristalina do β - $Cd(OH)_2$	54

4.3	Otimização da Geometria do β - Cd(OH) ₂	55
4.4	Estrutura de Banda	56
4.5	Densidades de Estados Total e Parcial	58
4.6	Propriedades ópticas	64
4.7	Conclusões	67
5	Discussão e Conclusões	69

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABO_3 com o cátion A no centro na centro do cubo.	13
2.1	Célula de Wigner-Seitz.	23
2.2	Redes de Bravais bidimensionais.	24
2.3	Redes de Bravais tridimensionais.	25
3.1	(a)Célula unitária do $CaSnO_3$ no espaço recíproco, (b) cadeia de octaedros SnO_6 do $CaSnO_3$	40
3.2	(a) Estrutura de Bandas com intervalo de energia de -40 eV a 9 eV na aproximação LDA do $CaSnO_3$, (b) Estrutura de Bandas com intervalo de energia de -40 eV a 9 eV na aproximação GGA do $CaSnO_3$	42
3.3	(a) Estrutura de Bandas com intervalo de energia de -1 eV a 8 eV na aproximação LDA do $CaSnO_3$, (b) Estrutura de Bandas com intervalo de energia de -1 eV a 8 eV na aproximação GGA do $CaSnO_3$	43
3.4	(a) Densidades de Estados total na aproximação LDA do $CaSnO_3$, (b) Densidades de Estados total na aproximação GGA do $CaSnO_3$	44
3.5	(a) Densidades de Estados parcial total na aproximação LDA do $CaSnO_3$, (b) Densidades de Estados parcial total na aproximação GGA do $CaSnO_3$	45
3.6	(a) Densidades de Estados parcial do Cálcio na aproximação LDA , (b) Densidades de Estados parcial do Cálcio na aproximação GGA.	46
3.7	(a) Densidades de Estados parcial do Estanho na aproximação LDA , (b) Densidades de Estados parcial do Estanho na aproximação GGA.	47
3.8	(a) Densidades de Estados parcial do Oxigênio na aproximação LDA , (b) Densidades de Estados parcial do Oxigênio na aproximação GGA.	48

3.9	(a) Expressa a parte real da função dielétrica do CaSnO_3 na aproximação LDA e (b) Expressa a parte real da função dielétrica do CaSnO_3 na aproximação GGA	50
3.10	(c) Expressa a parte imaginária da função dielétrica do CaSnO_3 na aproximação LDA e (d) Expressa a parte imaginária da função dielétrica do CaSnO_3 na aproximação GGA.	51
3.11	(a) Absorção óptica do CaSnO_3 na aproximação LDA, (b) Absorção óptica do CaSnO_3 na aproximação GGA.	52
4.1	(a) Célula unitária do $\text{Cd}(\text{OH})_2$, (b) célula unitária primitiva do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$. 55	
4.2	(a) Estrutura de Bandas com intervalo de energia de -20 eV a 25 eV na aproximação LDA do $\text{Cd}(\text{OH})_2$, (b) Estrutura de Bandas com intervalo de energia de -20 eV a 25 eV na aproximação GGA do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$. . .	57
4.3	(a) Estrutura de Bandas com intervalo de energia de -1 eV a 8 eV na aproximação LDA do $\text{Cd}(\text{OH})_2$, (b) Estrutura de Bandas com intervalo de energia de -1 eV a 8 eV na aproximação GGA do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$	58
4.4	(a) Densidades de Estados total na aproximação LDA do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$, (b) Densidades de Estados total na aproximação GGA do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$.	59
4.5	(a) Densidades de Estados parcial total na aproximação LDA do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$, (b) Densidades de Estados parcial total na aproximação GGA do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$	60
4.6	(a) Densidades de Estados parcial do Cádmiio na aproximação LDA , (b) Densidades de Estados parcial do Cádmiio na aproximação GGA. . .	61
4.7	(a) Densidades de Estados parcial do Oxigênio na aproximação LDA , (b) Densidades de Estados parcial do Oxigênio na aproximação GGA.	62
4.8	(a) Densidades de Estados parcial do Hidrogênio na aproximação LDA , (b) Densidades de Estados parcial do Hidrogênio na aproximação GGA.	63
4.9	(a) Expressa a parte real da função dielétrica do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$ na aproximação LDA, (b) Expressa a parte rel da função dielétrica do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$ na aproximação GGA.	65

4.10	(a) Expressa a parte imaginária da função dielétrica do β - Cd(OH) ₂ na aproximação LDA, (b) Expressa a parte imaginária da função dielétrica do β - Cd(OH) ₂ na aproximação GGA.	66
4.11	(a) Absorção óptica do β - Cd(OH) ₂ na aproximação LDA, (b) Absorção óptica do β - Cd(OH) ₂ na aproximação GGA.	67

Capítulo 1

Introdução

1.1 Família dos Materiais Perovskitas (ABO_3)

Os compostos cristalinos perovskita do tipo ABO_3 são materiais com um vasto campo de aplicabilidade devido a suas propriedades elétricas e magnéticas, por isso vêm recebendo grande atenção dos pesquisadores nos últimos anos. As perovskitas abrangem características físicas desde isolantes, semicondutores em função da temperatura (RAYCHAUDHURI, 1995), condutores e supercondutores (BEDNORZ; MULER, 1986), entre outros. Embora vários estudos já foram realizados até o momento sobre essa família de materiais, ainda não existe um entendimento definitivo sobre o mecanismo primordial para essa gama de propriedades nas perovskitas. Os estudos presentes na atualidade permitem relacionar boa parte das propriedades fundamentais a variações nas redes cristalinas dessas estruturas, provocadas pelo tamanho relativo dos íons no sítios A ou B [(MEDEIROS et al., 2007), (HENRIQUES et al., 2006), (HENRIQUES et al., 2007a), (HENRIQUES et al., 2007b), (BARBOZA et al., 2009)], ou pela implementação de dopagem que substitue parcialmente os átomos A e ou B, em uma dada proporção [(SHEIN; KOZHEVNIKOV; IVANOVSKII, 2006), (MOUNTSTEVENS; ATTFIELD; REDFERN, 2003)].

O titanato de bário ($BaTiO_3$) é um composto enquadrado na família das perovskitas com sistema cristalino cúbico que possui comportamento ferroelétrico e piezoeétrico de vastas aplicações industriais, como em capacitores, termistores, dispositivos piezoeétricos e optoeletrônicos (LI; BERGMAN, 2005). Outras perovskitas são o silicato de ferro ($FeSiO_3$), e o silicato de magnésio ($MgSiO_3$), que estão sendo empregados como supercondutores cerâmicos (NAVROTSKY; WEIDNER, 1989), além disso, esses materiais vêm despertando interesse por serem encontrados no interior da terra em grande

quantidade (JUNG; OGANOV, 2005). A estrutura cristalina ideal das perovskitas ABO_3 possui uma simetria cúbica ($Pm\bar{3}m$) e é formada por uma rede tridimensional de octaedros BO_6 , que compartilham um de seus vértices. O cátion A ocupa o centro de um cubo determinado por oito desses octaedros (Observe a Fig. (1.1)).

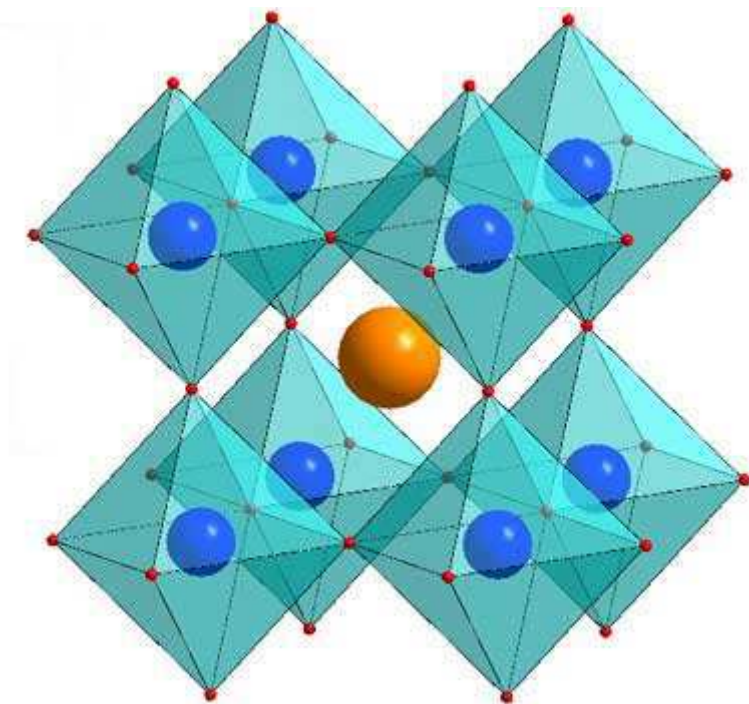


Figura 1.1: Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABO_3 com o cátion A no centro na centro do cubo.

No entanto em condições ambiente, poucos sistemas possuem uma estrutura perovskita ideal com simetria cúbica ($Pm\bar{3}m$), pois já foram observadas algumas distorção de rede. Magyari-köpe et al (MAGYARI-KOPE et al., 2002) identificaram uma inclinação nos octaedros BO_6 , geradas por um número finito de rotações nas quais o cátion B preserva a simetria central, porém o cátion A desloca-se para fora do centro da estrutura cúbica. Em determinadas perovskitas, a rotação do octaedro pode ser de ordem muito pequena, como no caso do $CaSiO_3$ (MAGYARI-KOPE B.PE et al., 2002), já em outras pode ser nula a baixas temperaturas e pressões, como o material $SrZnO_3$ (D.ANDRAULT; POIRIE, 1991). Por outro lado a inclinação dos octaedros é mais acentuada na perovskita $MgSiO_3$ (STIXRUDE; COHEN, 1993), conduzindo a uma rede mais distorcida em relação a estrutura cúbica ideal com o aumento da pressão e temperatura ou levando a uma rede menos distorcida como no caso do $ScAlO_3$ (MAGYARI-KÖPE L. VITOS; KOLLÁR, 2002).

Estudos através de cálculos *ab initio* e dinâmica molecular, mostraram que a perovskita MgSiO_3 mantém uma estrutura cristalina ortorrômbica distorcida em relação a estrutura cúbica ideal nas condições físicas do manto interior, enquanto o CaSiO_3 permanece com simetria cúbica (WENTZCOVITCH; ROSS; PRICE, 1995). Posteriormente essas mesmas conclusões é indicada por Karki et al (KARKI et al., 2000), ou seja, com o aumento da pressão e temperatura o MgSiO_3 estabiliza em uma estrutura ortorrômbica. Nessa oportunidade, tendo aplicações de cálculos *Ab initio* baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) levando em consideração a aproximação da densidade local (LDA), foi determinada a relação de dispersão de fônons do MgSiO_3 submetido a pressões que variavam até 150 GPa e densidade de estados, além de outras propriedades termodinâmicas.

O ScAlO_3 é vêm despertando interesse na literatura por ser considerada um protótipo de estruturas perovskitas (REID; RINGWOOD, 1975), no qual ela tem apresentada uma estrita analogia com a estrutura do MgSiO_3 , além disso, esse material é relevante para interpretar outros compostos ABO_3 . Magyari -kope et al (MAGYARI-KOPE; KOLLAR, 2001) determinou a expansão térmica e a equação de estado do ScAlO_3 , bem como suas propriedades estruturais na dependência da pressão por meio de cálculos *ab initio*. nesta ideologia, o ScAlO_3 é reconhecido como um dos mais importantes materiais na área das ciências da terra.

Diante destes trabalhos, dentre vários presentes na literatura, nota-se o imenso interesse de demonstrar a origem e o mecanismo das distorção e torção nas redes cristalinas para determinados ambientes, responsável para levar os sistemas ABO_3 de uma estrutura de mais alta simetria há uma de simetria mais baixa. Em termos gerais, tem chamado a atenção dos pesquisadores, para entender esses mecanismos, pois não são completamente conhecidos. Os modelos teóricos para as perovskitas envolvendo cálculos *ab initio* fundamentados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), enfatizam os problemas de determinação das simetrias próprias de cada fase alcançada por estes materiais dependendo das condições de pressão e temperatura, de forma que os dados termodinâmicos e equações de estado, possuem como foco as aplicações tecnológicas destes materiais. Além disso, estes modelos tendem a investigar o comportamento de perovskitas em condições similares as que existem na região do manto terrestre e, de modo, a prever possíveis características geofísicas de tal região. Nota-se também que

determinados trabalhos priorizam o cálculo de propriedades elásticas por meio cálculos *ab initio* de materiais que dominam o manto terrestre. Estes estudos seriam determinantes para estabelecer a velocidade de propagação de ondas sísmicas e da composição dessa região (KARKI; CRAIN, 1998)

1.2 CaSnO₃

O Estanato de Cálcio é um composto cristalino enquadrado na família das perovskitas, no qual sua estrutura possui a característica de ser constituído por octaedros SnO₆ ligados pelos vértices. Esse composto como na maioria dos pertencentes ao grupo ABO₃, em condições ambiente contém uma estrutura cristalina ortorrômbica(Pbmm) que são derivadas de estruturas cúbicas ideais (Pm3m), onde essa mudança ocorre devido a distorção dos octaedros SnO₆. Em uma amostra monocristalina de CaSnO₃ tratada adequadamente, Zhao et al (ZHAO; ANGEL, 2004) realizou medidas de difração de raios X à temperatura ambiente submetida a uma pressão de 7 GPa para demonstrar o mecanismo de compressão que ocorre nesse material. Nesta análise foram observadas variações nos comprimentos das ligações Sn-O e nas inclinações dos ângulos entre os octaedros SnO₆, no qual, esses poliedros apresentaram compressão anisotrópica e que a distorção cresce com o aumento da pressão. Além do mais, revelou que os sítios CaO₁₂ é mais compressível do que o sítio SnO₆, indicando que a estrutura do CaSnO₃ é influenciada por ambos os sítios.

Através de interferometria ultrassônica e difração de raios X sobre uma amostra monocristalina do CaSnO₃ em altas pressões Kung et al (KUNG; ANGEL; ROSS, 2001) calcularam as propriedades elásticas. Nessa perspectiva observou-se que os dados coletados para esse material revelou que o CaSnO₃ não apresenta transições de fases abaixo de 8,5 GPa em temperatura ambiente. Além disso, uma suave diminuição dos parâmetros de rede e conseqüentemente do volume da célula, com a elevação da pressão foi detectado, com os eixos cristalográficos a e c mais compressíveis do que o eixo b, caminhando para um conclusão que a elevação da pressão causa um maior distorcimento na estrutura do CaSnO₃.

O CaSnO₃ é um material que vêm despertando interesses nos pesquisadores pelo seu amplo campo de aplicação, na literatura ele ja foi reportado como por exemplo: ânodo de alta capacidade para baterias lítio (SHARMA et al., 2002), é fosforescente com

grandes aplicações em sinais de trânsitos e decorações (LIU; LIU, 2005), componente de capacitor que um vez sintetizado apresenta durabilidade de várias décadas (AZAD; SHYAN; ALIM, 1999), um forte candidato a um condutor óxido transparente com um vasto ramo de aplicabilidade, inclusive em monitores de tela plana, revestimentos anti-estáticos (MIZOGUCHI; WOODWARD, 2004). Dentre essas e muitas outras aplicações do estano de cálcio, um das principais motivações para o estudo desse material é por ele está presente no manto terrestre em uma boa quantidade. Diante disso, se torna interessante o seu estudo para tentar entender os fenômenos geofísicos do tipo abalos sísmicos, etc.

1.3 Cd(OH)₂

A partir do ano de 1930, estudos sobre os processos eletroquímicos de formação do Cd(OH)₂, em suas formas alotrópicas (α, β, γ) está se destacando dentro da comunidade científica, pois esse material têm sido conduzido para entender o problema de passivação do Cd. Além disso ele é anódico ativo em baterias de níquel-cádmio no estado descarregado [(CUDENNEC; LECERF, 1999), (SIMIC; AHLBERG, 1998)].

O hidróxido de cádmio é considerado um semicondutor de banda gap largo com um vasto campo de aplicações, incluindo células solares, transistores, fotodiodos, eletrodos transparentes, sensores, dentre outras. Este imenso leque de aplicações estão baseadas nas suas propriedades ópticas e elétricas. Por exemplo, os filmes de Cd(OH)₂ mostram uma alta condutividade elétrica, bem como uma elevada transparência na região do espectro visível. Por outro lado também foi provado que esse material através de um processo de desidratação pode ser convertido em óxido de cádmio (CdO) (YANG et al., 2010). Recentemente, o desenvolvimento de métodos de preparação de nanofios monocristalinos de CdO e Cd(OH)₂ (LIU et al., 2011), bem como nanotubos SiO₂/Cd(OH)₂ (YANG et al., 2010), foram reportados.

Como já citado anteriormente o hidróxido de cádmio é encontrado em três formas, a versão α - Cd(OH)₂ dificilmente cristaliza, o γ - Cd(OH)₂ apresenta uma célula unitária monoclinica e β - Cd(OH)₂ possui célula unitária hexagonal (HENRIQUES et al., 2015).

1.4 Motivações e Escopo deste Trabalho

Neste trabalho, estamos apresentando no primeiro capítulo uma breve introdução de revisão bibliográfica de trabalhos que envolvem perovskitas, de forma que enfocamos uma descrição da sua estrutura cristalina e transições de fase que acontecem em diversas condições envolvendo variações de pressões e temperaturas. Um levantamento bibliográfico mais detalhado para o Estanato de Cálcio e Hidróxido de Cádmiu foi realizado. Já no capítulo dois, apresentaremos uma fundamentação teórica básica na qual estabelecemos embasamentos da teoria do funcional da densidade (DFT), nas aproximações de densidade local (LDA) e do gradiente generalizado (GGA), o conceito de pseudopotenciais e de sistemas cristalinos, visando dar um suporte para os resultados teóricos obtidos.

No terceiro e quarto capítulos, mostraremos as propriedades eletrônicas e ópticas dos cristais CaSnO_3 e $\beta\text{-Cd(OH)}_2$, além de uma breve apresentação do software utilizado, bem como uma descrição dos procedimentos nele realizados para destacar a metodologia utilizadas nos cálculos. Nessa perspectiva, estabelecemos cálculos de otimização da geometrias da molécula, densidade eletrônica, estrutura de bandas, absorção óptica e função dielétrica do estanato de cálcio e do hidróxido de cádmio, nas aproximações LDA e GGA. No quinto capítulo apresentaremos as conclusões sobre nossos trabalhos.

A motivação para a execução desse trabalho foi o vasto campo de aplicações desses materiais envolvendo propriedades eletrônicas e ópticas, e que vêm se destacando na literatura. Além disso, estes estudos faziam parte de um projeto de Iniciação Científica ao qual estávamos engajados.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1 Equação de Schrödinger

Após vários estudos Erwin Schrödinger em 1926 sugeriu uma equação ainda não conhecida, de tal forma que as soluções dessa equação representa funções de onda de um sistema quântico. Essa equação ficou conhecida como “Equação de Schrödinger”, no qual pode ser expressa do seguinte modelo,

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r, t) + V(r) \Psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t}. \quad (2.1)$$

Na Eq. (2.1), a energia potencial associada a interação das partículas do sistema está expressa como $V(r)$, $\Psi(r, t)$ é a função de onda que discrimina o estado do sistema em estudo, \hbar trata-se de uma constante, representada pela razão constante de Planck (h) por 2π e ∇^2 é o operador laplaciano. Nela as funções de ondas estão em termos de duas variáveis, " r " referente a posição e " t " ao tempo, utilizando o método de separação de variável,

$$\Psi(r, t) = \psi(r)T(t), \quad (2.2)$$

depois de substituir a Eq. (2.2) na Eq. (2.1) e realizar algumas operações algébricas, chegamos a duas equações, a Equação de Schrödinger independente do tempo e a Equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(r)} \nabla^2 \psi(r) + V(r) = E \quad (2.3)$$

e

$$i\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = E. \quad (2.4)$$

onde "E" representa a energia do sistema, multiplicando ambos os lados da Eq. (2.3) por $\psi(r)$, temos,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r) + V(r)\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.5)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \psi(r) = E\psi(r). \quad (2.6)$$

A Equação de Schrödinger independente do tempo é praticável resolvê-la analiticamente apenas sistemas simples, como é o caso do átomo de um elétron, onde suas soluções tem a função de descrever propriedades do sistema.

Considerando,

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right], \quad (2.7)$$

Associando a Eq. (2.6) com a Eq. (2.7), podemos reescrever a equação (2.6) da seguinte forma,

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2.8)$$

A quantidade de energia "E" do sistema, corresponde ao autovalor do autovetor $\psi(r)$ e \hat{H} é denominado operador hamiltoniano, esse operado é denotado pela seguinte expressão,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2.9)$$

no qual, \hat{T} expressa o operador energia cinética do sistema e \hat{V} expressa o operador energia potencial.

2.2 Problemas de muitos corpos

Um sistema quântico de muitos corpos contendo n elétrons e N núcleo, apresenta interações coulombiana, elétron - elétron, elétron - núcleo e núcleo - núcleo, possui um hamiltoniano da forma seguinte,

$$\widehat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \widehat{T}_n + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{nn} + \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{ee}. \quad (2.10)$$

onde, \widehat{T}_n representa a energia cinética dos núcleos atômicos; \widehat{T}_e a energia cinética dos elétrons; \widehat{V}_{nn} a energia potencial (de repulsão) entre os núcleos; \widehat{V}_{ne} a energia potencial (de atração) entre núcleos e os elétrons; e \widehat{V}_{ee} representa a energia potencial (de repulsão) entre os elétrons. De onde cada elemento da Eq. (2.10) está associado as seguintes relações,

$$\begin{aligned} \widehat{T}_n &= -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2, \\ \widehat{T}_e &= -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2, \\ \widehat{V}_{nn} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \\ \widehat{V}_{ne} &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}, \\ \widehat{V}_{ee} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

A resolução do hamiltoniano de um sistema de muitos corpos não é muito viável tentar resolvê-lo diretamente, dessa forma algumas considerações relevantes devem ser adotadas. Os elétrons possuem uma massa muito pequena em relação a do núcleo, assim sendo, em 1927 Max Born e Robert Oppenheimer, promoveram uma simplificação do hamiltoniano de um sistema de vários corpos, essa proposta se baseia no fato do núcleo ser muito mais pesado do que os elétrons, dessa forma, os elétrons possuem velocidade muito alta em relação a do núcleo, isso implica que a energia cinética dos elétrons são muito maiores do que as do núcleo. Diante disso, consideraram que o núcleo estaria em repouso em relação aos elétrons (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Sendo assim, o termo da energia cinética dos núcleos pode ser desprezado, além disso a energia potencial de repulsão núcleo- núcleo, se torna constante. Dessa forma, essas considerações ficaram conhecida como a "aproximação de Born-Oppenheimer", logo o hamiltoniano pode ser reescrito da seguinte maneira.

$$\widehat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{ee}. \quad (2.12)$$

2.3 Conceitos de sólidos periódicos e Teorema de Bloch

Cada material possui sua própria estrutura cristalina de tal forma que é composta por átomos. A partir da análise da estrutura atômica de um material é possível extrair informações importantes, como parâmetros de rede, quantidade de átomos por célula unitária, dentre outras informações.

Um cristal ideal é formado por infinitas repetições de unidades idênticas no espaço. Sua estrutura pode ser discriminada em termos de uma rede e um grupo de átomos anexado em cada ponto da rede. Onde esse grupo de átomos é chamado de base, de forma que sua repetição no espaço de acordo com a rede cristalina determina a forma da estrutura cristalina, ou seja, a **rede** mais a **base** define a **estrutura cristalina** do cristal (KITTEL, 2006).

Por sua vez a rede é definida através de três vetores fundamentais, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , de modo que as suas configurações eletrônicas são as mesmas tanto para um observador situado em \mathbf{r} , quanto para um observador situado no ponto \mathbf{r}' , representado por,

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (2.13)$$

Onde n_1, n_2 e n_3 são números inteiros quaisquer. Cujo o conjunto de pontos \mathbf{r}' expresso na Eq. (2.13) para todos os valores inteiros de n_1 , n_2 e n_3 , determina um agrupamento periódico de pontos no espaço denominada **rede**. A rede e os vetores de translação \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 são chamados de primitivos quando as características forem as mesmas tanto no ponto \mathbf{r} , quanto em \mathbf{r}' e satisfação a Eq.(2.13). Esses vetores são usados para definir os eixos cristalinos, no qual eles formam as três arestas de um paralelepípedo primitivo, que garante a célula de menor volume que serve como unidade elementar para construção de uma estrutura cristalina (KITTEL, 2006). Nessa construção a operação de translação da rede defini-se como o deslocamento de um cristal em torno de se mesmo, por meio de um vetor de translação do cristal definido por,

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (2.14)$$

No qual dois pontos quaisquer da rede podem serem ligados por um vetor dessa configuração. Na descrição de uma estrutura cristalina devemos responder três indagações a princípio, qual é a base? qual a rede? e quais os eixos cristalinos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 ? desejados para descrever a rede. Pois é possível existir mais de uma rede em uma estrutura cristalina, e para uma determinada rede é possível identificar mais de um conjunto de eixos cristalinos. Dessa maneira, primeiro determina a rede, depois a base adequada que deseja-se utilizar. As operações de simetrias de um cristal são aquelas que modifica uma estrutura cristalina nela mesma. Essas operações são baseadas em translação de rede e em rotações e reflexões pontuais, ao redor de um ponto de rede ou em torno de um ponto especial de um paralelepípedo elementar. Para cada ponto de rede existe uma base de átomos associado, de forma que, o arranjo e suas orientações são idênticas (KITTEL, 2006). A posição do centro de um átomo j de uma base em relação a uma rede é descrito como

$$\mathbf{X}_j = x_j\mathbf{a}_1 + y_j\mathbf{a}_2 + z_j\mathbf{a}_3 \quad (2.15)$$

no qual x_j , y_j e z_j pode variar de 0 a 1.

O paralelepípedo definido pelos eixos primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 é chamada de célula primitiva, no qual, ela é um tipo de célula unitária. A célula primitiva é a celular que possui menor volume. O número de átomos nessa célula primitiva e na base primitiva é sempre os mesmos para uma determinada estrutura cristalina (KITTEL, 2006), havendo sempre um ponto de rede por célula primitiva, cujo volume dessa célula é dado por

$$\Omega_{CP} = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| \quad (2.16)$$

Dentre várias maneiras de se escolher uma célula primitiva utiliza-se a célula de Wigner-Seitz, como mostra na Figura 2.1, que consiste em traçar retas de um ponto a outro simétrico, e traçando uma normal no ponto médio dessas retas, o resultado é um pequeno volume que chamamos de célula primitiva. Que por sua vez em 3D forma um poliedro criado pelas interações desses segmentos, tendo como centro o ponto adotado inicialmente (KITTEL, 2006).

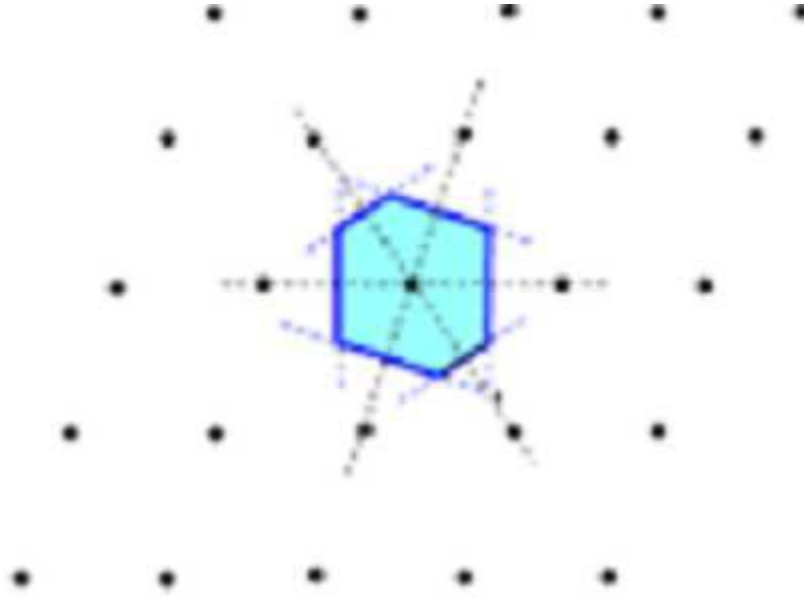


Figura 2.1: Célula de Wigner-Seitz.

A base associada a um ponto de rede de uma celular primitiva é chamada de *base primitiva*. As redes cristalinas podem ser transformadas nelas mesmas por meio de translação da rede e por várias outras operações de simetria. Cada tipo de rede cristalina distinta é denominada de *rede de Bravais*. As rede de Bravais são repetições periódicas de unidades idênticas de células unitárias (KITTEL, 2006). As redes de Bravais em duas dimensões, os grupos pontuais estão associados com cinco tipos diferentes de redes, representadas na Figura 2.2 . Já em três dimensões, os grupos de simetria pontuais estão distribuídos em 14 tipos de redes Bravais, ou seja, 14 formas de dispor os pontos no espaço, de tal forma que tenham sempre um mesmo ambiente, no qual, é agrupada em sete sistemas cristalinos; cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, trigonal, hexagonal e triclinico. Na Figura 2.3 , os módulos a , b e c denominam-se parâmetros da rede.

A importância da célula de Wigner-Seitz é pela relação que ela apresenta com a Zona de Brillouin. Por sua vez ela no espaço recíproco é denominado primeira Zona de Brillouin. A base de vetores de rede real se relaciona com a base de vetores de rede recíproca pela seguinte expressão:

$$b_i \cdot a_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.17)$$

no qual b_i são vetores de rede recíproca e a_j são vetores de rede real. Essa relação

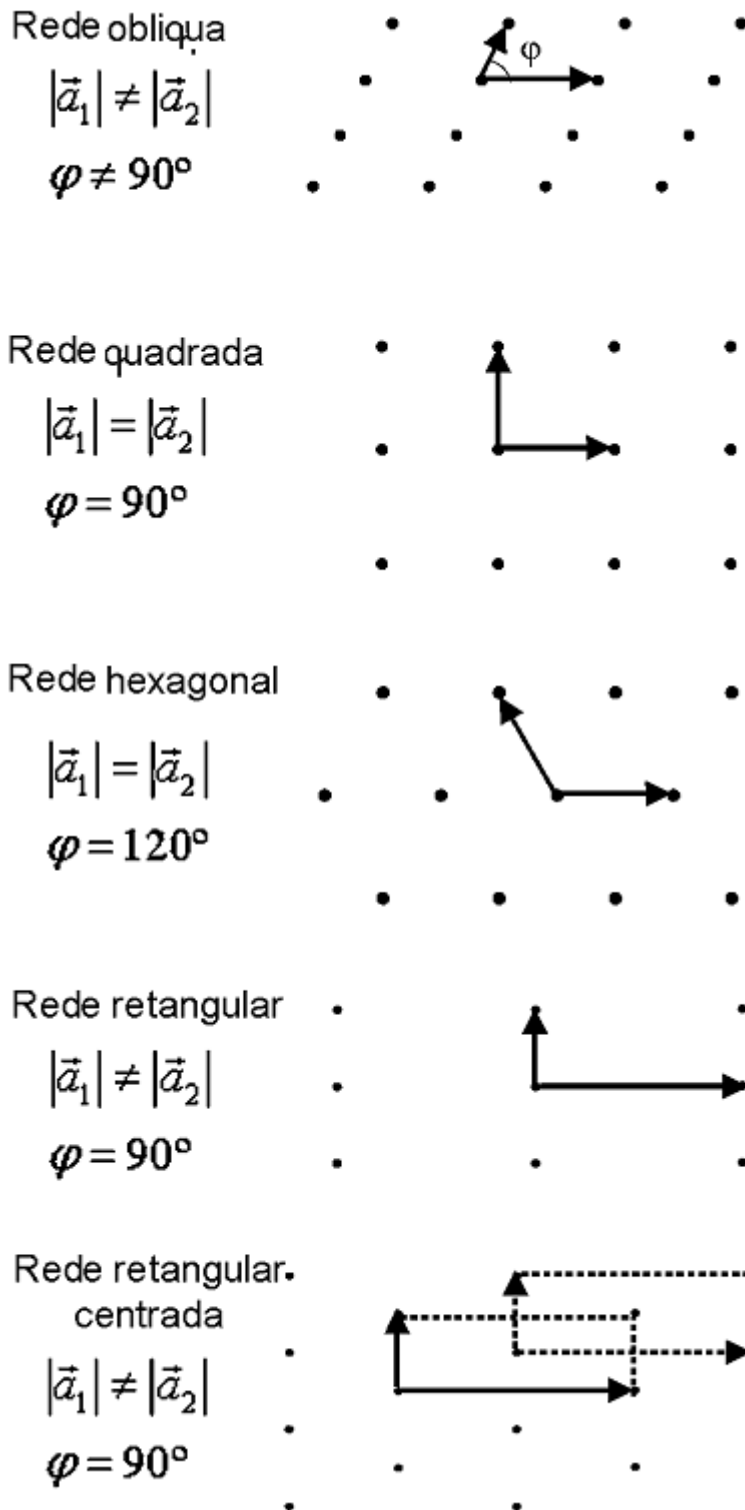


Figura 2.2: Redes de Bravais bidimensionais.

aplicadas aos vetores de rede da célula de Wigner-Seitz conduz a construção da primeira Zona de Brillouin, como citado anteriormente.

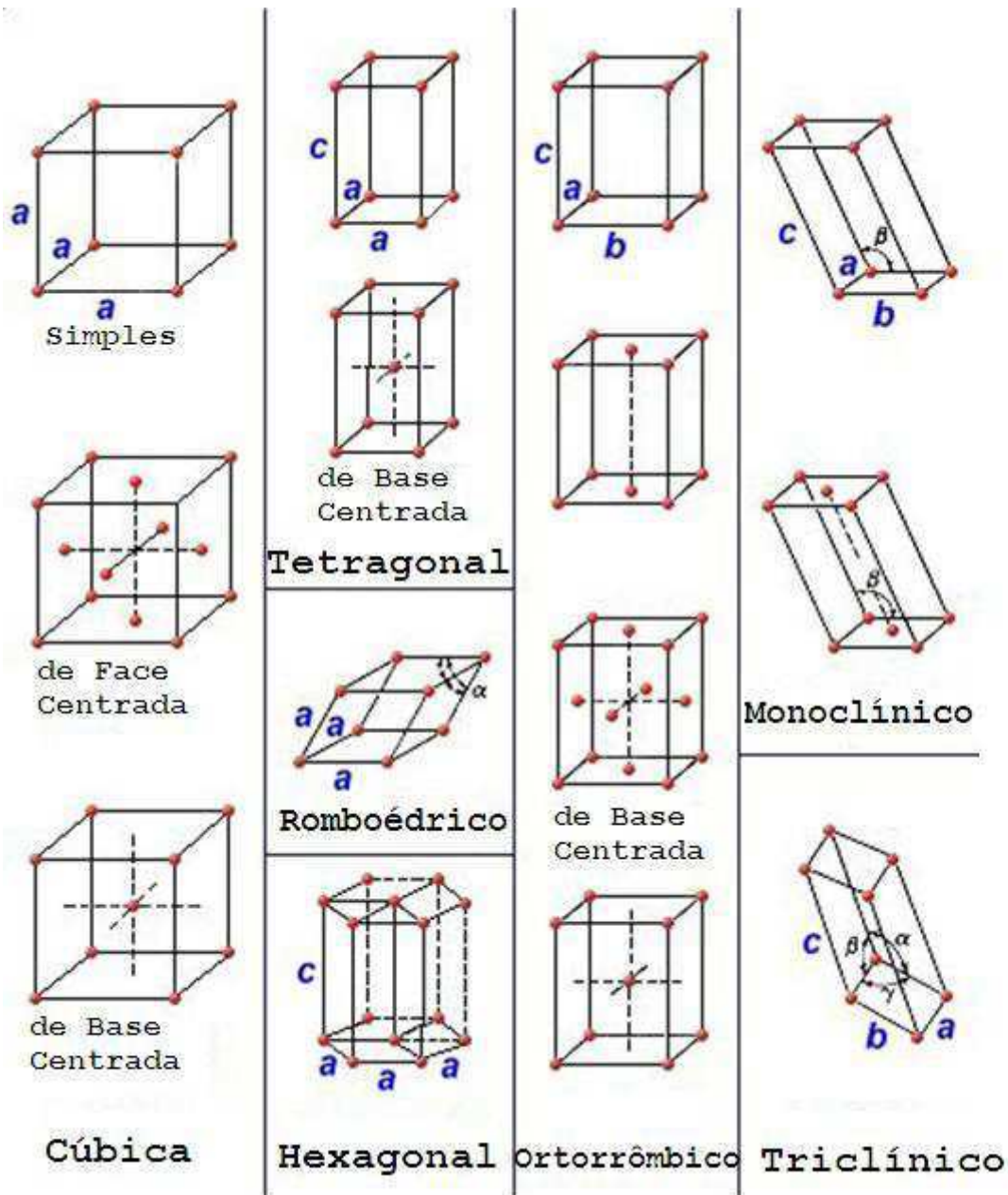


Figura 2.3: Redes de Bravais tridimensionais.

Pontos de rede recíproco que determina sítios vizinhos é obtido pelo vetor \mathbf{G} dado por:

$$\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3 \quad (2.18)$$

onde n_k são números inteiros arbitrários. Por sua vez esse vetor \mathbf{G} é perpendicular ao sistema de planos de rede real, de tal forma que seu comprimento é inversamente proporcional a distância entre os planos desse sistema denotado pelos índices de Miller

(h, k, l). No qual a notação utilizada para vetores de rede recíproca e conjuntos de planos cristalinos é (hkl) (KITTEL, 2006).

Os autovetores de um operado Hamiltoniano de cristais periódicos são invariantes para uma translação tipo $\mathbf{T}(n_1, n_2, n_3)$. Dessa forma pode-se definir o operadores de translação $\hat{T}(n_1, n_2, n_3)$ que deslocam os argumentos de uma função de \mathbf{r} ,

$$\hat{T}(n_1, n_2, n_3)\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}(n_1, n_2, n_3)) \quad (2.19)$$

O Teorema de Bloch estabelece que os autovetores do operador de translação sofrem apenas uma mudança de fase na mudança de fase quando passa de uma célula de um cristal para outra de tal forma que é válida a expressão dada por:

$$\hat{T}(n_1, n_2, n_3)\psi(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, n_3)]\psi(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

Para valores definido de \mathbf{k} a Eq. (2.20) tem como consequência autofunções dada por:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

No qual \mathbf{k} pode ser usado para designar uma excitação de um cristal periódico, já que possui uma periodicidade de rede cristalina:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}(n_1, n_2, n_3)) \quad (2.22)$$

onde \mathbf{T} é um vetor translação de rede. A Eq. (2.21) é a expressão matemática do teorema de Bloch. As autofunções da equação de onda para uma partícula submetida a um potencial periódico são produtos de uma onda plana $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ por uma função $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ com periodicidade de rede. Uma função de onda de um elétron da forma da Eq. (2.21) é chamada de função de Bloch. De forma que elas podem serem agrupadas em pacotes de ondas que representam elétrons que se propagam livremente no potencial criados pelos íons da rede (KITTEL, 2006). Os autoestados do operador hamiltoniano, por exemplo, podem ser determinados individualmente para cada vetor \mathbf{k} em uma célula primitiva de rede recíproca(zona de Brillouin). Sendo assim, para cada \mathbf{k} existe um conjunto discreto de autovalores, $\epsilon_{i\mathbf{k}}$, que determinam a formação de bandas de energia, com os *gaps* onde é proibida a ocorrência de autoestados para qualquer valor de \mathbf{k} . Todos os autoestados possíveis são especificados por \mathbf{k} dentro de uma célula primitiva da rede periódica no espaço recíproco, de tal maneira que essa célula corresponde á

primeira Zona de Brillouin, aquela adotada para representar as excitações eletrônicas nos cristais, porque suas fronteiras são os planos bissetores onde ocorre o espalhamento de Bragg. Dessa forma, as bandas ϵ_{ik} devem ser funções analíticas de \mathbf{k} no interior da Zona de Brillouin e apresentam descontinuidades nas fronteiras. As funções de Bloch $u_k(\mathbf{r})$ obedecem á equação de autovalor dada por:

$$\hat{H}(\mathbf{r})u_k(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla + i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_k(\mathbf{r}) = \epsilon_{ik}u_k(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

Propriedades como energia total e densidade de estados de um sistema cristalino requer uma soma sobre os estados com números quânticos \mathbf{k} . Para autofunções que obedecem as condições de contorno periódicos de um cristal macroscópico de volume Ω , compostos de $N_1 N_2 N_3$ células, logo existe exatamente um valor de \mathbf{k} para cada célula. dessa maneira, em uma soma sobre estados feita para determinar uma propriedade intrínseca de um cristal por célula unitária, basta fazer uma soma sobre os valores de \mathbf{k} divididos por $N_1 N_2 N_3$. Para uma função geral $f_i(\mathbf{K})$, onde i representa qualquer um dos estados discretos em cada valor de \mathbf{k} . O valor médio por célula será:

$$\bar{f}_i(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_k f_i(\mathbf{k}) \quad (2.24)$$

A partir da Eq .(2.24) podemos realizar uma transformação do somatório por uma integração sobre a zona de Brillouin, quando fazemos $\Delta\mathbf{k}$ tender a zero (considerando as dimensões do cristal tenderem ao infinito) e aplicamos o limite, assim podemos reescrever a Eq .(2.24) como sendo :

$$\bar{f}_i(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{ZB} f_i(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \frac{\Omega_{CP}}{(2\pi)^3} \int_{ZB} f_i(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (2.25)$$

Onde Ω_{CP} é o volume da célula primitiva na rede real, representado por:

$$\Omega_{CP} = \frac{V}{N_1 N_2 N_3} \quad (2.26)$$

Por sua vez o volume da célula primitiva da rede recíproca Ω_{ZB} é da por:

$$\Omega_{ZB} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{CP}} \quad (2.27)$$

2.4 Teoria do Funcional densidade (DFT)

O surgimento da mecânica quântica foi uma grande fonte de inspiração para os físicos explicar e descrever propriedades microscópicas dos materiais. Porém, ao se tratar de sistemas eletrônicos de muitos corpos interagentes soluções das equações de alta complexidade são criadas, não permitindo soluções analíticas. Dessa forma, a partir de vários estudos apareceram métodos teóricos que possibilitam soluções de forma numérica e aproximada. Dentre eles existem os fundamentados na Teoria do Funcional Densidade (DFT), de tal forma que eles na prática são descritos em forma de códigos nos computadores. Esses desenvolvimentos trouxeram consigo a capacidade de estudar sistemas reais ou fictício. Na atualidade esses métodos são capazes de estudar cristais com defeitos, superfícies, interfaces, moléculas biológicas, e investigar fenômenos como magnetismo, supercondutividade, interações hiper-finas, transições óticas, correlações eletrônicas, dentre outros. Em conjuntos com os estudos experimentais, esses métodos se tornaram uma metodologia poderosa para investigar o amplo leque das propriedades microscópicas da matéria (MARQUES; BOTTI, 2006).

Na década de 60 Walter Kohn, propôs a DFT como uma teoria revolucionária, pois ela expressa em conjunto simplicidade e precisão, sendo assim permitindo estudar o que está em nosso redor . A DFT com auxílio de computadores nos permite estudar cada vez mais sistemas complexos, ajudando assim na compreensão e previsão das propriedades dos átomos, moléculas e sólidos (MARQUES; BOTTI, 2006). Porém ela se consolidou-se mais a partir do surgimento de teoremas fundamentais propostos por de Pierre Hohenberg e por ele mesmo (Walter Kohn), fato esse que lhe redederam o prêmio Nobel de Química de 1998 (KOHN, 1999), e pelo desenvolvimento de um conjunto equações deduzidas por Walter Kohn e Lu J. Sham. A DFT em síntese está baseada na densidade eletrônica que representa o número de elétrons de um determinado volume, de forma que é possível obter a densidade de carga eletrônica a partir da densidade eletrônica multiplicada pela carga do elétron. Uma condição necessária para a densidade eletrônica é que sua integral em todo o espaço deva ser igual ao número de elétrons do sistema. Por sua vez o fundamento da Teoria do Funcional da Densidade é utilizar a densidade eletrônica ($\rho(\mathbf{r})$) expressa como função das três coordenadas espaciais, para obter uma solução da equação de Schrödinger. Hohenberg e Kohn como já citado anteriormente propuseram dois teoremas que fundamentam a DFT, onde ambos en-

volvem diretamente a densidade eletrônica do sistema. O primeiro teorema enunciado por Hohenberg e Kohn afirma:

Teorema 1: *O potencial externo, $v_{ext}(\mathbf{r})$, sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$; uma vez que $v_{ext}(\mathbf{r})$ determina \hat{H} , observamos que o estado fundamental completo de várias partículas é um funcional único de $\rho(\mathbf{r})$.*

O **Teorema 1** nos garante que o potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ é especificado de forma única pela densidade eletrônica do estado fundamental do sistema. Por sua vez a energia total do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes é um funcional da densidade eletrônica nesse estado, de tal forma que cada parcela da integrante da energia também o será. Sendo assim podemos escrever a energia como funcional da densidade eletrônica pela seguinte expressão.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \hat{T}_e[\rho(\mathbf{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \hat{V}_{en}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.28)$$

No segundo membro da Eq. (2.28) os dois primeiros termos são independentes do sistema em análise, pois eles são comuns a todos os sistemas independentes das coordenadas, dos elétrons e das cargas nucleares. Por sua vez esses termos se reúnem para forma os funcionais de Hohenberg - Kohn (F_{HK})

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = \hat{T}_e[\rho(\mathbf{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.29)$$

dessa forma podemos reescrever a Eq. (2.28) em termos de F_{HK} ,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + V_{en}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.30)$$

onde $V_{en}[\rho(\mathbf{r})]$ é um termo dependente do sistema. Na medida que o funcional de Hohenberg - Kohn recebe uma densidade de carga arbitrária $\rho(\mathbf{r})$ para operar, ele fornece como resposta o valor esperado $\langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle$. Esta é a soma operador energia cinética com operador energia potencia de repulsão elétron - elétron para uma função ψ vinculada á densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, de maneira que ψ é dentre todas as funções de onda, a que dá como resposta o valor mais baixo para a energia. Isto é,

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = \hat{T}_e[\rho(\mathbf{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad (2.31)$$

No primeiro teorema vimos que, a densidade eletrônica do estado fundamental

é suficiente para obter as propriedades de interesse de um sistema. Entretanto, é necessário ter certeza que essa densidade é realmente a densidade eletrônica do estado fundamental que se está a procura. O sendo teorema de Hohenberg-kohn assegura que o funcional F_{HK} aplicado à densidade eletrônica do estado fundamental(ρ_0) de um sistema resultará na energia mínima desse, ou seja:

Teorema 2 de Hohenberg-Kohn: *O funcional da energia do estado fundamental $E[\rho(\mathbf{r})]$ é minimizado se, e somente se, $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade exata para o estado fundamental.*

Uma densidade eletrônica tentativa que satisfaça as condições de contorno do problema de muitas partículas e que está associada a um potencial externo fornecerá um valor maior que a energia do estado fundamental E_0 . A energia será igual a E_0 apenas se a densidade correta para o estado fundamental for inserida na Eq. (2.28).

2.5 Contribuição de Kohn - Sham para DFT

Os teoremas de Hohenberg-Kohn foi de grande importância para o desenvolvimento da DFT, pois eles nos garante a princípio que se a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$ é conhecida, propriedades eletrônicas desse estado pode ser calculadas a partir de $\rho_0(\mathbf{r})$ sem ter que determinar a função de onda. Porém não nos mostra como determinar a energia E_0 a partir da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$, pois o funcional F_{HK} não estar determinado e não mostra como encontrar $\rho_0(\mathbf{r})$ sem primeiro encontrar a função de onda. Diante disso, Kohn e Shan (KOHNS; SHAM, 1965) estabeleceram um método para calcular $\rho_0(\mathbf{r})$ e conseqüentemente E_0 a partir de $\rho_0(\mathbf{r})$.

Kohn e Sham consideram um sistema de referência fictício composto de N_e elétrons que se comportam totalmente independente e não interagente, de forma que compartilham a mesma energia potencial $V_s(\mathbf{r}_i)$, explicita de forma que a densidade eletrônica para o estado fundamental $\rho_s(\mathbf{r}_i)$ do sistema de referência seja igual à densidade eletrônica para o estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r}_i)$ do sistema real.

Para um sistema de elétrons não interagente o hamiltoniano é expresso por:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^{N_e} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_s(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n \hat{H}_i^{KS} \quad (2.32)$$

onde o terceiro membro representa a soma dos Hamiltonianos de cada elétron de Kohn - Sham. O Hamiltoniano que relaciona sistema fictícios de referência de Kohn - sham com sistema real é escrito da seguinte maneira:

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T}_e + \sum_{i=1}^{N_e} V_\lambda(\mathbf{r}_i) + \lambda V(\mathbf{r}_{ee}) \quad (2.33)$$

no qual o parâmetro λ varia de 0 (sistema não interagente) até 1 (sistema real), e $V_\lambda(\mathbf{r}_i)$ é o potencial externo que definirá a densidade eletrônica para o estado fundamental do sistema com hamiltoniano \hat{H}_λ a densidade para o estado fundamental do sistema real.

Kohn e Sham reescreveram a equação de Hohenberg-Kohn a partir da definição de uma quantidade $\Delta\bar{T}_{es}$ que é a diferença na energia cinética média do estado fundamental entre a do sistema real e a sistema formado por elétrons não - interagentes com densidade eletrônica igual a do sistema real, dado por

$$\Delta\bar{T}_{es}[\rho_0(\mathbf{r})] = \bar{T}_e[\rho_0(\mathbf{r})] - \bar{T}_{es}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.34)$$

Kohn e Sham também estabeleceu uma expressão para diferença das energias potenciais dos elétrons entre os sistemas real e fictício representada por

$$\Delta\bar{V}_e[\rho_0(\mathbf{r})] = \bar{V}_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.35)$$

A integral da Eq (2.35) é a expressão clássica para a energia eletrostática de repulsão entre dois elétrons separados por uma distância $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ cujas as cargas foram espalhadas segundo uma densidade de carga proporcional à densidade eletrônica. Diante dessas definições a energia total pode ser expressa como:

$$\begin{aligned} E_{VEXT}[\rho_0(\mathbf{r})] &= \int V_{EXT}(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_{es}[\rho_0(\mathbf{r})] \\ &+ \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \Delta\bar{T}_{es}[\rho_0(\mathbf{r})] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.36)$$

Assim sendo, o funcional de energia de troca e correlação , $E_{XC}[\rho_0(\mathbf{r})]$, pode ser definido em termos de dois funcionais desconhecidos $\Delta\bar{V}_{ee}$ e $\Delta\bar{T}_{es}$, logo é representada pela seguinte expressão:

$$E_{XC}[\rho_0(\mathbf{r})] = \Delta\bar{T}_{es} + \Delta\bar{V}_{ee} \quad (2.37)$$

Portanto podemos escrever a energia total do estado fundamental em termos do funcional de energia de troca e correlação $E_{XC}[\rho_0(\mathbf{r})]$, por:

$$E_0 = E_{VEXT}[\rho_0(\mathbf{r})] = \int V_{EXT}(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_{es}[\rho_0(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.38)$$

O cálculo da densidade eletrônica para o estado fundamental deve se proceder antes de determinar os termos da Eq. (2.36). O sistema fictício de elétrons não-interagentes é definido de modo a ter a mesma densidade eletrônica do que o estado fundamental do sistema real, ou seja, $\rho_s = \rho_0$. Demonstra-se que:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i)|^2 \quad (2.39)$$

No qual θ_i^{KS} são os orbitais de Kohn-Sham a serem determinados. A Eq. (2.36) em seus termos guardam, as relações da densidade eletrônica e os orbitais de Kohn-Sham:

$$\int V_{EXT}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = - \sum_{I=1}^{N_n} Z_I \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} d\mathbf{r} \quad (2.40)$$

$$\bar{T}_{es}[\rho_0(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \langle \Psi_{s0} | \sum_{I=1}^{N_e} \nabla_i^2 | \Psi_{s0} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_e} \langle \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) | \nabla_i^2 | \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.41)$$

Portanto podemos reescrever a Eq. (2.36) na forma seguinte:

$$E_0 = - \sum_{I=1}^{N_n} Z_I \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_e} \langle \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) | \nabla_i^2 | \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) \rangle + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.42)$$

Observamos se conhecemos os orbitais de Kohn-Sham θ_i^{KS} e a energia de troca e correlação E_{XC} , pode-se calcular a energia total do sistema no estado fundamental a partir da densidade eletrônica $\rho_0(\mathbf{r})$. No entanto o termo da energia de repulsão entre os núcleos atômicos V_{mn} devem ser acrescidos para levar em conta essa contribuição. Kohn-Sham também afirma que é possível encontrar a energia do estado fundamental variando-se ρ_0 , ao mesmo impõe-se o vínculo $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_e$, de forma a minimizar o

funcional $E[\rho]$. De modo equivalente, possível variar os orbitais de Kohn- Sham θ_i^{KS} que determina ρ como mostra na Eq. (2.39). Dessa maneira como resposta direta, os orbitais de Kohn-Sham minimizam a Eq. (2.40), para a energia do estado fundamental, satisfazerem a equação:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{I=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \int \frac{\rho}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \theta_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (2.43)$$

no qual $V_{XC}(\mathbf{r})$ é o potencial de troca e correlação obtido a partir da derivada funcional da energia de troca e correlação, de tal forma que,

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.44)$$

Portanto se conhecemos $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ e realiza-se uma derivada funcional em função $\rho(\mathbf{r})$ determina-se V_{XC} . Entretanto, não se conhecendo o funcional correto $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ para se proceder com o cálculo de $\rho(\mathbf{r})$ e de E_0 . Essa limitação conduz á utilização de métodos de aproximação para determinação de $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$.

2.6 A aproximação da Densidade Local (LDA)

Na aproximação LDA (Local Density Approximation) o funcional da energia de troca e correlação é expresso como sendo:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.45)$$

Onde $\rho(\mathbf{r})$ varia muito lentamente com a posição, $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca e correlação por elétrons em um gás de elétrons homogêneo para um dado volume. Realizando a derivada funcional de $E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$, temos como resposta :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.46)$$

Kohn e Sham propuseram a aplicação das equações (2.43) e (2.44) como aproximação para V_{XC} e E_{XC} que aparecem nas equações (2.40) e (2.42), respectivamente. O termo ϵ_{XC} pode ser reescrito na forma de soma de duas partes, uma de troca e outra de correlação, assim sendo,

$$\epsilon_{XC} [\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_X [\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_C [\rho(\mathbf{r})] \quad (2.47)$$

Onde,

$$\epsilon_X [\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [\rho(\mathbf{r})]^{1/3} \quad (2.48)$$

O segundo termo do segundo membro da Eq. (2.47) referente a energia de correlação $E_C [\rho(\mathbf{r})]$ foi calculado por Vasko, Wilk e Nusair (VWN) (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980), de tal forma, que os resultados obtidos em forma de função foram satisfatórios, onde $\epsilon_C [\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_C^{VWN} [\rho(\mathbf{r})]$, que omitiremos aqui.

Por outro lado o potencial de troca e correlação será expresso também em forma de duas parcelas, uma referente ao potencial de troca e outra o potencial de correlação denotados por:

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = V_X^{LDA}(\mathbf{r}) + V_C^{LDA}(\mathbf{r}) \quad (2.49)$$

onde o potencial de troca é dado por,

$$V_X^{LDA}(\mathbf{r}) = - \left[\frac{3}{\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (2.50)$$

e o potencial de correlação é expresso por,

$$V_C^{LDA}(\mathbf{r}) = V_C^{VWN}(\mathbf{r}) \quad (2.51)$$

e a energia de troca será,

$$E_X^{LDA} [\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_X(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [\rho(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.52)$$

Um gás de elétrons uniforme possui a densidade eletrônica constante, ou seja, $\rho(\mathbf{r}) = k$. De maneira que o potencial de troca e correlação, $V_{XC} = V_{XC} [\rho(\mathbf{r})]$, assim sendo, V_{XC} será constante, podendo ser omitido na equação de Kohn-Sham, Eq. (2.43), sem afetar as autofunções do sistema. O potencial externo grandeza essa referente na equação (2.43) ao segundo termo entre colchetes deve ser substituído pela atração entre um elétron e a densidade de carga positiva que equilibra a densidade de carga negativa do gás de elétron. Como resposta, o segundo termo e o terceiro dentro dos colchetes na equação (2.43) se cancelam, sobrando apenas o termo de energia cinética

para o sistema em questão na expressão. Além do mais, os orbitais de Kohn - Sham podem ser adotados como ondas planas com amplitudes adequadas para fornecer a densidade de elétrons de acordo com a Eq. (2.39)

Como o sistema em análise é uniforme ele é eletricamente neutro, a soma das repulsões eletrostáticas entre os elétrons espalhados com a soma das atrações entre a distribuição de carga positiva uniforme e a densidade eletrônica mais a repulsão entre os elementos da distribuição de carga positiva será zero, tornando o segundo membro da Eq. (2.42) apenas com o termo de energia cinética T_{es} e o de energia de troca e correlação E_{XC} , que é calculado a partir dos orbitais de Kohn-Sham conhecidos. Expondo E_{XC} separadamente, um termo referente a energia de troca e outro de correlação, calculam-se E_X e os orbitais de Kohn-Sham, com o resultado da Eq. (2.52), deixando apenas E_C como incógnita. A equação de Schrödinger é calculada numericamente para encontrar a energia da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r}) = k$. Essa energia com a energia de Kohn-Sham já calculada permite a determinação de E_C para $\rho(\mathbf{r})$. A repetição desse processo para várias densidades fornece a energia de correlação do gás de elétrons uniforme em função da densidade $\rho(\mathbf{r})$. Embora a aproximação LDA apresente ótimos resultados para determinadas propriedades dos sólidos (cálculo de estrutura de bandas e parâmetros de rede) ela, pode fornecer problemas quando a densidade não for uniforme, dessa forma pode levar a resultados imprecisos para algumas propriedades físicas como energia de ligação entre os átomos, gap de energia e parâmetros de rede. Para se obter melhor precisão não apenas em sistemas com densidade uniforme é introduzido outro tipo aproximação denominadas GGA (*Generalized Gradient approximation*) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

2.7 A aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A aproximação da Densidade Local (LDA) superestima a intensidade das ligações eletrônicas, de forma que a constante de rede obtida na minimização da energia total incorpora valores com erros na ordem de 3 unidades menores que os valores experimentais. A energia de troca e correlação LDA, exposta na Eq. (2.43) é uma função apenas da densidade eletrônica, sendo apropriada para sistemas na qual a densidade eletrônica varia lentamente com a posição, baseado no modelo de gás de elétrons homogêneos. Na perspectiva de promover a correções no método LDA, foi incorporada

a aproximação do gradiente generalizado (GGA), na qual a energia de troca e correlação não é função apenas da densidade eletrônica, mas também do gradiente da mesma. Após a inclusão do gradiente da densidade eletrônica os funcionais de troca e correlação são denotados na forma geral por:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \cong E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int (\rho(\mathbf{r}))(\nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (2.53)$$

A energia de troca e correlação $E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})]$ pode ter reescrita em termos de duas parcelas distintas, uma parte referente a troca e outra a correlação, permitindo o tratamento separadamente:

$$E_X^{GGA} = E_{XC}^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.54)$$

Os funcionais de troca e correlação GGA aproximados são desenvolvidos admitindo considerações teóricas como o comportamento que se espera dos funcionais verdadeiros.

Dentre os quais os funcionais de troca mais utilizados são:

- O funcional de Becke de 1988, conhecido por B88, Bx88m, Becke 88 ou B (BECKE, 1988);
- O funcional de Perdew e Wang de 1986 (sem parâmetro empíricos) conhecido por PW86 ou PWx86 (PERDEW; YUE, 1986);
- O funcional de Perdew e Wang de 1991, PWx 91 (BURKE; PERDEW; WANG, 1998)

Os funcionais de correlação corrigidos pelo gradiente mais utilizados são:

- O funcional de Lee-Yang-Par (LYP) (LEE; YANG; PARR, 1988);
- O funcional de correlação de Perdew 1986 (P 86 ou Pc 86) (PERDEW; YUE, 1986);
- O funcional de correlação livre de parâmetros de Perdew-Wang de 1991 (PW91 ou PWc91) (BURKE; PERDEW; WANG, 1998);
- O funcional de becke denominado Bc 95 ou B 96:

Dentre os funcionais de troca e correlação o de Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) sem parâmetro empírico tem sido amplamente aplicado (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Qualquer combinação entre funcionais de troca com um de correlação pode ser usado segundo a natureza do sistema em questão e as características dos funcionais mais aptos a descrever a energia de troca correlação.

2.8 Pseudopotenciais

Os pseudopotenciais são utilizados com proposito de facilitar os cálculos de propriedades de espalhamento de sistemas complexos. Nestes sistemas os elétrons interiores que são mais fortemente ligados ao núcleo (elétrons de caroço) não influênciam significativamente nas ligações químicas. Diante disso, os estados ocupados do caroço assim como os potenciais responsáveis por mantê-los ligados podem serem assumidos como fixos e um pseudopotencial pode ser construído para cada espécie atômica. Desta maneira um sistema de um átomo pode ser separado em duas regiões fisicamente:

1. Região mais interna vinculada por um raio arbitrário, chamado de raio de corte r_c , no qual reside os elétrons de caroço.
2. Região mais afastada com base a este raio de corte, onde estão os elétrons de valência.

Diante dos vários tipos de pseudopotenciais presente na literatura, a maior parte dos cálculos envolvendo pseudopotenciais está fundamentado nos chamados potenciais de norma conservada. Os potenciais de norma conservada são chamados de *ab initio* por não serem estabelecidos com ajuste experimental, de forma, que suas pseudofunções normalizadas são soluções de um potencial escolhido para descrever as propriedades de valência de um determinado sistema atômico. As pseudofunções de valência devem satisfazerem às condições de ortonormalidade.

Um procedimento para definição de pseudopotenciais de norma conservada *ab initio* foi proposto por Hamam, Chiaang e Schluter (HCS) (BACHELET; HAMANN; SCHLÜTER, 1982), de tal forma que:

1. Os autovalores de energia determinados a partir de pseudopotenciais e a partir de um cálculo para todos os elétrons devem ser os mesmos para uma determina

configuração atômica de referência. Esses cálculos são ditos exatos e as funções de onda obtidas são nomeadas funções de onda exatas.

2. As funções de onda encontradas para raios maiores do que o de corte, devem ser igual as funções de onda para o raio de corte.
3. As pseudofunções geradas a partir desse processo devem ser contínuas juntamente com suas derivadas.
4. Para os estados de Valência, os cálculos com pseudopotenciais devem resultar nos mesmos autovalores de energia que o cálculo original: $E_{i(PS)} = E_i$
5. A carga integrada de $\mathbf{r} = 0$ até $r = r_c$ deve ser a mesma tanto para funções exatas como para pseudofunções (conservação da carga).

$$Q_I = \int_0^{r_c} |\Psi_I(\mathbf{r})|^2 r^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} |\Psi_I^{PS}(\mathbf{r})|^2 r^2 d\mathbf{r} \quad (2.55)$$

Estas condições garantem que o pseudo-orbital é correto na região $r > r_c$ entre os átomos, e que o potencial é igual ao obtido via cálculo para todos os elétrons.

Um dos principais papéis dos pseudopotenciais é gerar pseudofunções tão suaves quanto possível sem perder precisão. Nessa perspectiva os pseudopotenciais de norma conservada ganha na precisão, mas deixa a desejar na suavidade. Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) propôs a criação de potenciais que não possuem a propriedade de conservação de norma, e por esse motivo, podem gerar pseudofunções muito mais suave, permitindo reduzir a energia de corte das ondas planas.

Capítulo 3

Propriedades Eletrônicas e Ópticas do CaSnO_3

3.1 Introdução

No presente capítulo apresentaremos algumas propriedades eletrônicas e ópticas do cristal de CaSnO_3 , em condições de temperatura e pressão ambiente, obtidas através de cálculos *ab initio* baseados no formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT)(HOHENBERG; KOHN, 1964) (KOHN; SHAM, 1965), as aproximações LDA (KOHN; SHAM, 1965) (JONES; GUNNARSSON, 1989) e GGA (CORSO et al., 1996) (FUCHS et al., 1998). Nessa perspectiva foi utilizado o código CASTEP (Cambridge Sequencial Total Energy Package) (SEGALL et al., 2002), para otimização da geometria e dos parâmetros de rede da estrutura cristalina nas duas aproximações citadas. Posteriormente, cálculos de densidade de estado total e por átomo e estrutura de bandas para cada aproximação, além disso, propriedades ópticas do cristal (absorção óptica e função dielétrica).

3.2 Estrutura Cristalina do CaSnO_3

O cristal do estannato de cálcio teve sua estrutura cristalina determinada por Zhao e Rossi (ZHAO; ANGEL, 2004), em condições ambiente, através de difração de raio X. Diante disso, observaram em seus resultados que o cristal possuía 4 moléculas por célula unitária ortorrômbica cujo grupo espacial é o $Pbnm$, o qual apresenta o seguinte conjunto de operações de simetria, identidade (x, y, z) , eixos de parafusos $(x+1/2, -y+1/2, -z)$, $(-x, -y, z+1/2)$, $(-x+1/2, y+1, -z/2+1/2)$, centro de inversão $(-x, -y, -z)$, plano de espelho $(x, y, -z+1)$ e plano de deslize $(-x+1/2, y+1/2, z)$ e $(x+1/2, -y+1/2, z+1/2)$. Os parâmetros de rede determinados experimentalmente foram: $a =$

$a = 5,5142$, $b = 5,6634$ e $c = 7,88162$, enquanto os ângulos da célula unitária foram $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, e $\gamma = 90^\circ$, com volume da célula unitária de $246,14 \text{ \AA}^3$.

Na Figura (3.1) está expressa a célula unitária do CaSnO_3 e a cadeia de octaedros distorcidos formada na estrutura desse material a determinadas condições que estão sendo consideradas.

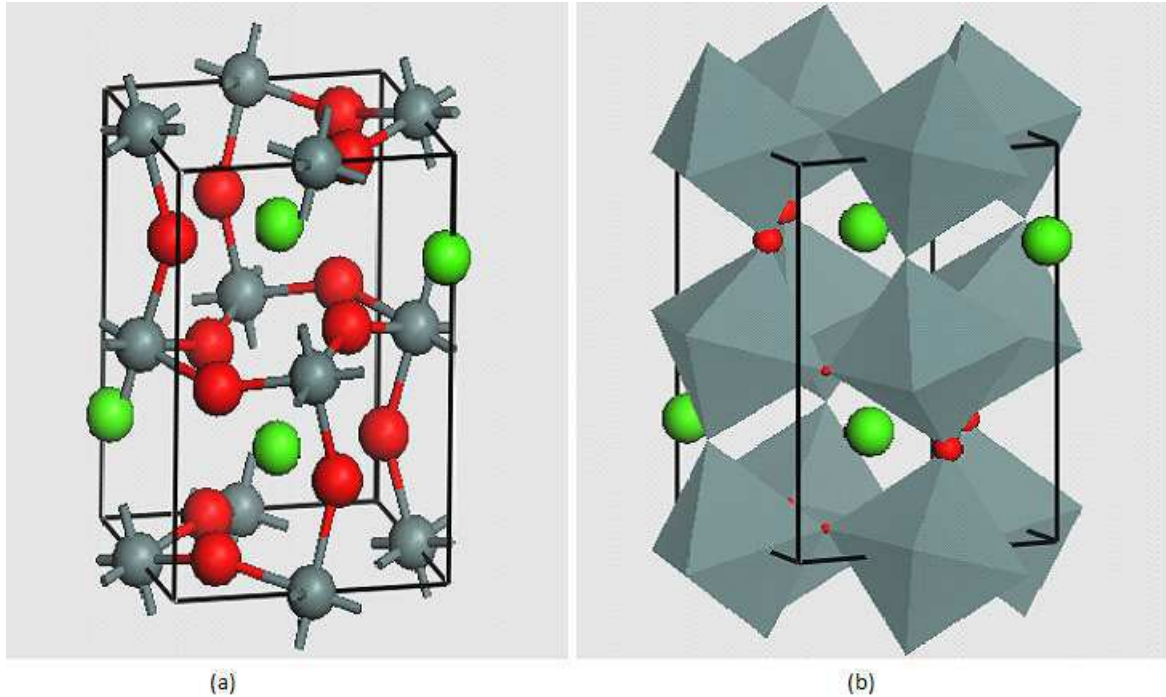


Figura 3.1: (a) Célula unitária do CaSnO_3 no espaço recíproco, (b) cadeia de octaedros SnO_6 do CaSnO_3 .

3.3 Otimização da Geometria do CaSnO_3

Para otimização da geometria do CaSnO_3 realizamos dois tipos de aproximações LDA (KOHN; SHAM, 1965) (JONES; GUNNARSSON, 1989) e GGA (CORSO et al., 1996) (FUCHS et al., 1998) através do software CASTEP. Nelas aplicamos os pseudopotenciais ultramacios do tipo Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) para as configurações eletrônicas dos elétrons de valência do Cálcio- $3s^23p^64s^2$, do Estanho $5s^25p^2$ e do Oxigênio $2s^23p^4$. Com o tratamento do funcional de troca e correlação na aproximação LDA a parametrização CAPZ (Ceperley e Alder) (PERDEW; ZUNGER, 1981) (CEPERLEY; ALDER, 1980), enquanto no cálculo com a aproximação GGA o funcional de Berke-Ernzerhot (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Ambas aproximações foi utilizada uma

base de ondas planas com energia de corte de 600 eV, sendo que os pseudopotenciais para o Oxigênio foram gerados On-the-Fly com ondas planas com energia de corte de 550 eV.

Parâmetros	Dados Experimentais	LDA	GGA
a	5.5142	5.409603	5.605342
b	5.6634	5.59005	5.792216
c	7.88162	7.744868	8.054865
α	90	90	90
β	90	90	90
γ	90	90	90
Ω	246.14	234.20	261.52

Tabela 3.1: Parâmetros de rede do CaSnO_3 ortorrômbica calculados de acordo com os funcionais LDA-CAPZ e GGA-PBE. Os dados experimentais também são apresentados (ZHAO; ANGEL, 2004). Os comprimentos (a , b , c) estão em Å, os ângulos (α , β , γ) estão em graus e o volume (Ω), está em Å³.

No cálculo CASTEP-GGA foram realizadas 68 interações no processo altoconsistente resultando em uma energia total de -9663.34 eV, onde os parâmetros de rede (a , b , c) e volume da célula unitária (Ω) convergiram para valores que em comparação aos dados experimentais (ZHAO; ANGEL, 2004), respectivamente, sofreram um aumento percentual de 1.6 %, 2.3 % e 2.2 % , no qual o erro no volume da célula unitária foi de 6.2%. Os ângulos da célula unitária não sofreram alterações, uma vez que a estrutura em análise é ortorrômbica. Por outro lado, para o cálculo realizado no CASTEP considerando a aproximação LDA, o processo altoconsistente convergiu em 50 interações resultando em uma energia total de -9675.40 eV, de tal forma que os parâmetros de rede (a , b , c) e volume da célula unitária (Ω) convergiram para valores, que em comparação com os valores experimentais mostrou uma diminuição percentual, respectivamente de 1.9 %, 1.1 % e 1.2 % , no qual o erro no volume da célula unitária foi de 4.9%. Analogamente como na aproximação GGA os ângulos da célula unitária por se tratar de uma estrutura ortorrômbica não sofreram alterações (ver Tabela 3.1).

3.4 Estrutura de Banda

No cálculo de Estrutura de Bandas e Densidades de Estados (total e parcial) nós seguimos os mesmos passos utilizados na programação da otimização da estrutura cristalina (mesmos pseudopotenciais, mesma energia de corte nas duas aproximações).

Na Figura 3.2 está expressa a Estrutura de Bandas nas aproximações LDA e GGA do CaSnO_3 ortorrômbico com intervalo de energia de -40 eV a 9 eV, já na Figura 3.3 mostra uma edição gráfica da Estrutura de Bandas desse material apresentando intervalo de energia de -1 eV a 8 eV. Nelas observamos que o topo da banda de valência revela máximos nos pontos Γ , T, Y e S, por outro lado apresentou na banda de condução mínimos nos pontos Γ , Y. Em ambas aproximações nos revelou uma Banda de gap direto de $\Gamma - \Gamma$, onde na LDA foi um valor de 2.912 eV e na GGA 1.945 eV, apresentando uma boa concordância com (HENRIQUES et al., 2007b) que obteve 2,92 eV e 195 eV, respectivamente.

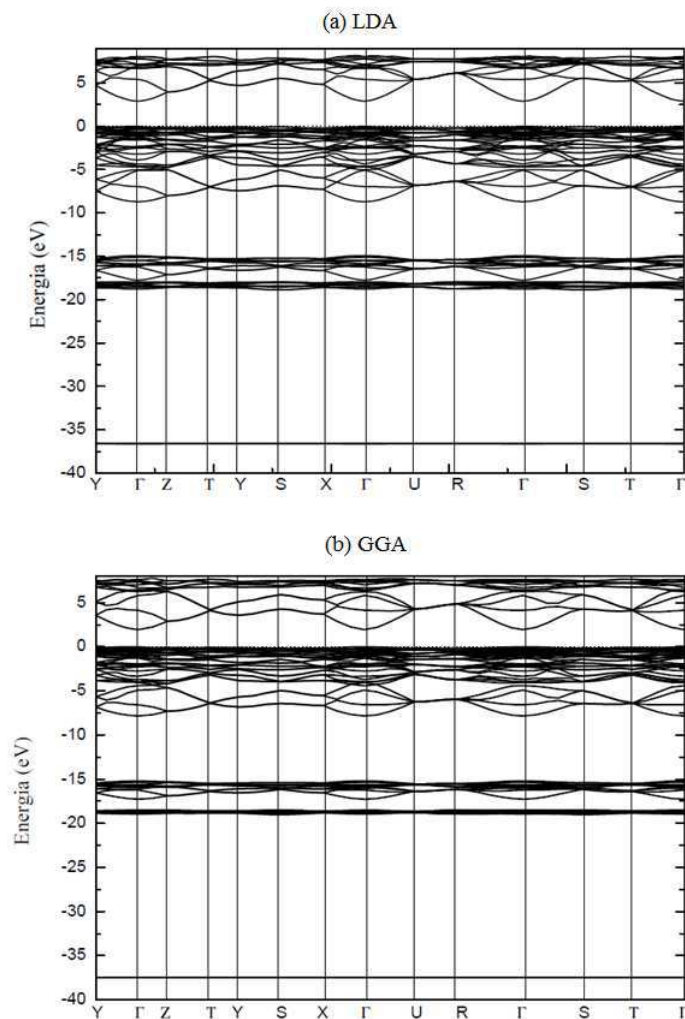


Figura 3.2: (a) Estrutura de Bandas com intervalo de energia de -40 eV a 9 eV na aproximação LDA do CaSnO_3 , (b) Estrutura de Bandas com intervalo de energia de -40 eV a 9 eV na aproximação GGA do CaSnO_3 .

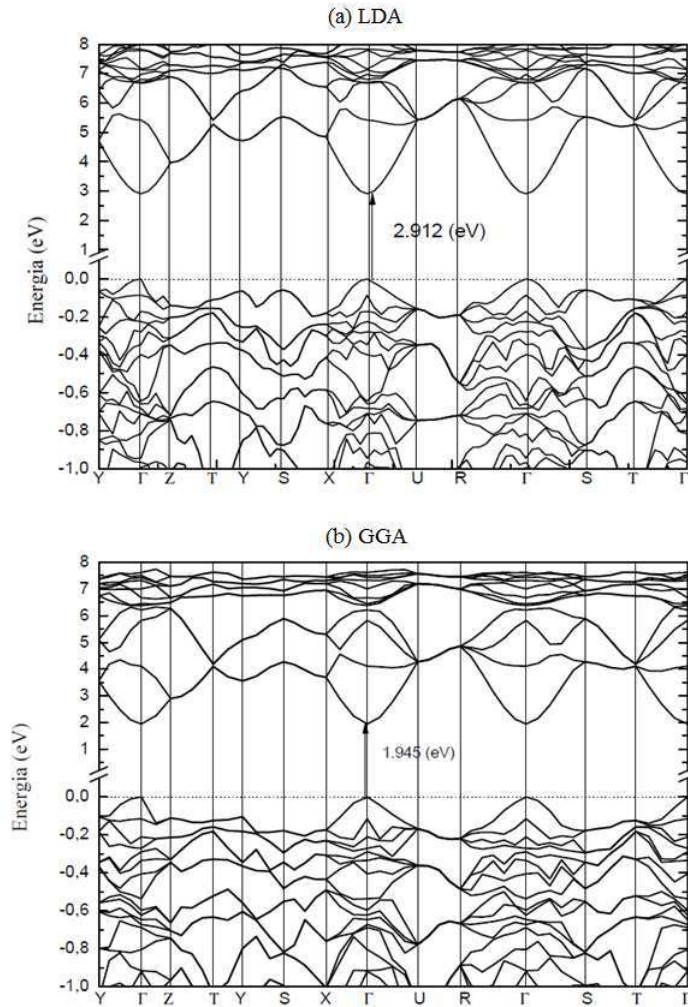


Figura 3.3: (a) Estrutura de Bandas com intervalo de energia de -1 eV a 8 eV na aproximação LDA do CaSnO_3 , (b) Estrutura de Bandas com intervalo de energia de -1 eV a 8 eV na aproximação GGA do CaSnO_3 .

3.5 Densidades de Estados Total e Parcial

Como citado na seção anterior os procedimentos da programação computacional do código CASTEP para os cálculos da densidade de estados total e parcial seguiram os mesmos da otimização da estrutura cristalina (mesmos pseudopotenciais, mesma energia de corte nas duas aproximações). Na Figura 3.4 está expressa a densidade de estados total, Figura 3.5 densidade de estados parcial total, Figura 3.6 densidade de estados parcial do Cálcio, Figura 3.7 densidade de estados parcial do Estanho e Figura 3.8 densidade de estados parcial do Oxigênio, onde elas estão sendo apresentada em

um intervalo de energia de -40 a 10 eV,. Analisando esses gráficos percebemos que na faixa de energia de -37.5 a -36 eV apresenta um pico intenso proveniente do orbital s do átomo de cálcio que é responsável pela formação da base da banda de valência, ja na faixa de energia de -19 a -15 eV todos os átomos da estrutura do CaSnO_3 apresenta contribuição, porém o orbital p do cálcio apresenta um pico mais intenso, na faixa de -8 a -5 eV os átomos de Estanho e Oxigênio apresenta predominância, na faixa de -5 a 0 eV todos os átomos da estrutura do CaSnO_3 apresentam contribuição, no entanto o orbital p do Oxigênio e o orbital d do cálcio predominam no topo da banda de valência. Na parte inferior da banda de condução oxigênio apresenta baixa predominância.

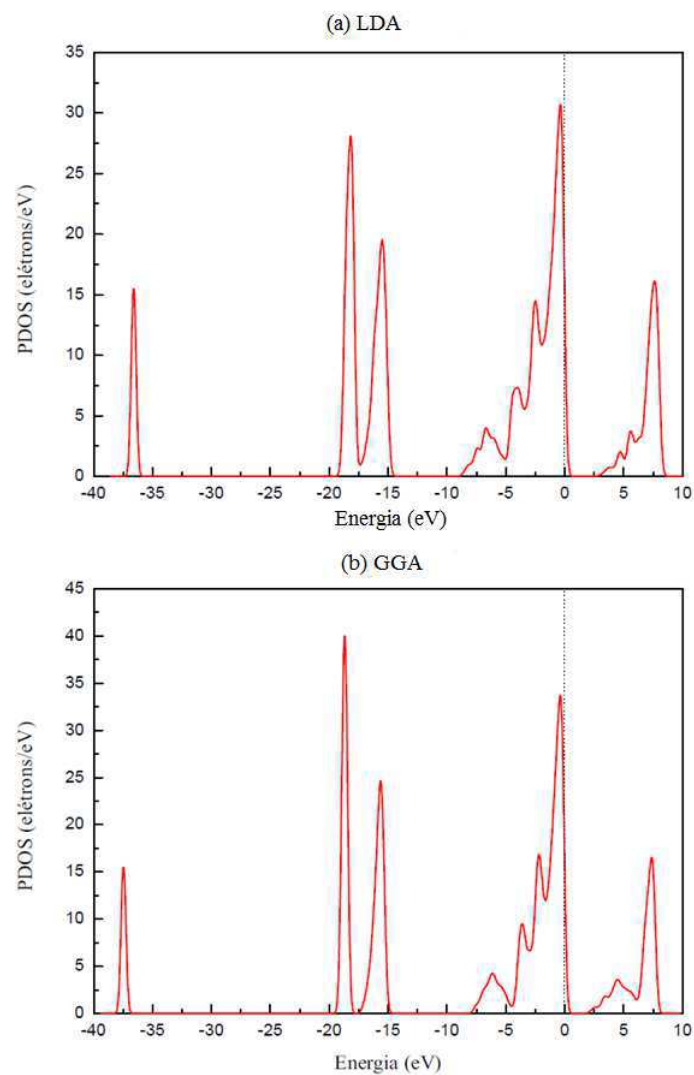


Figura 3.4: (a) Densidades de Estados total na aproximação LDA do CaSnO_3 , (b) Densidades de Estados total na aproximação GGA do CaSnO_3 .

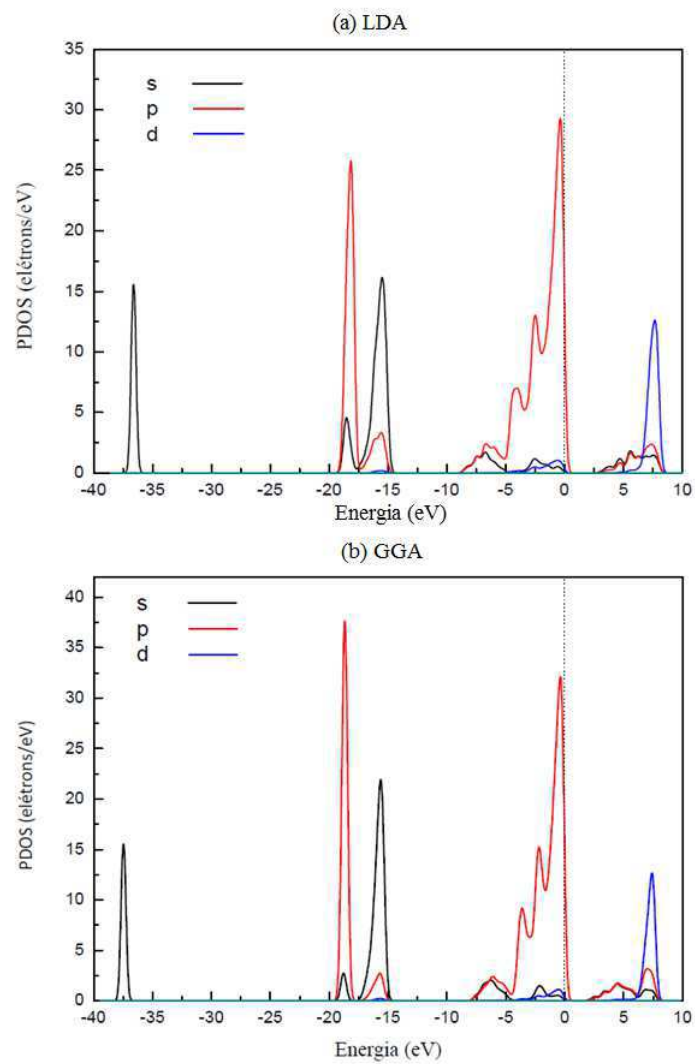


Figura 3.5: (a) Densidades de Estados parcial total na aproximação LDA do CaSnO_3 , (b) Densidades de Estados parcial total na aproximação GGA do CaSnO_3 .

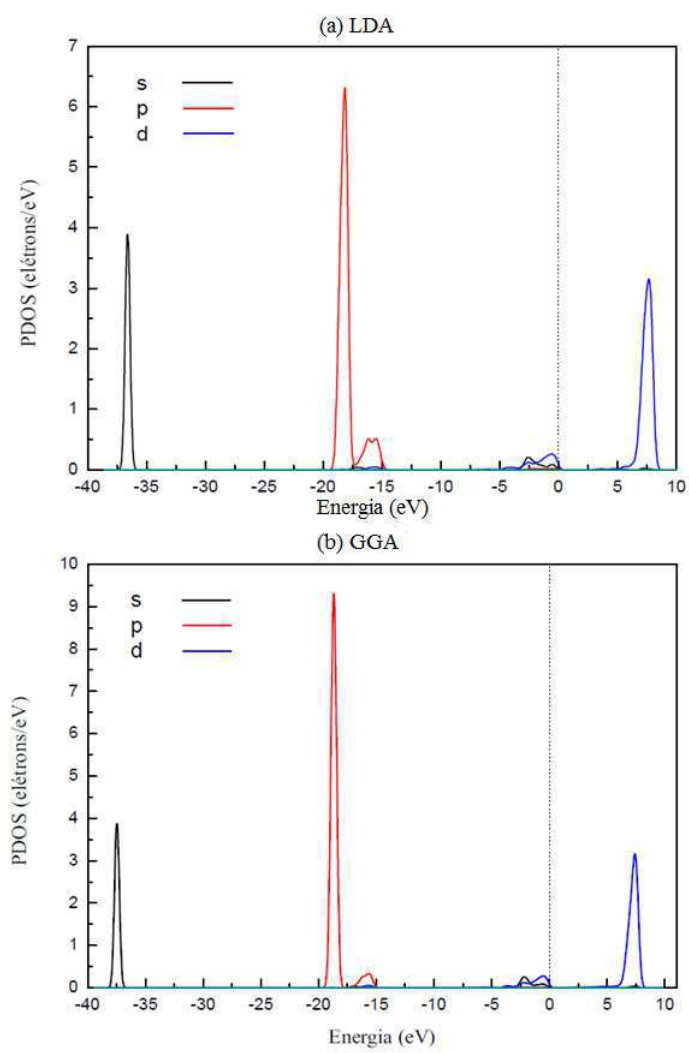


Figura 3.6: (a) Densidades de Estados parcial do Cálcio na aproximação LDA , (b) Densidades de Estados parcial do Cálcio na aproximação GGA.

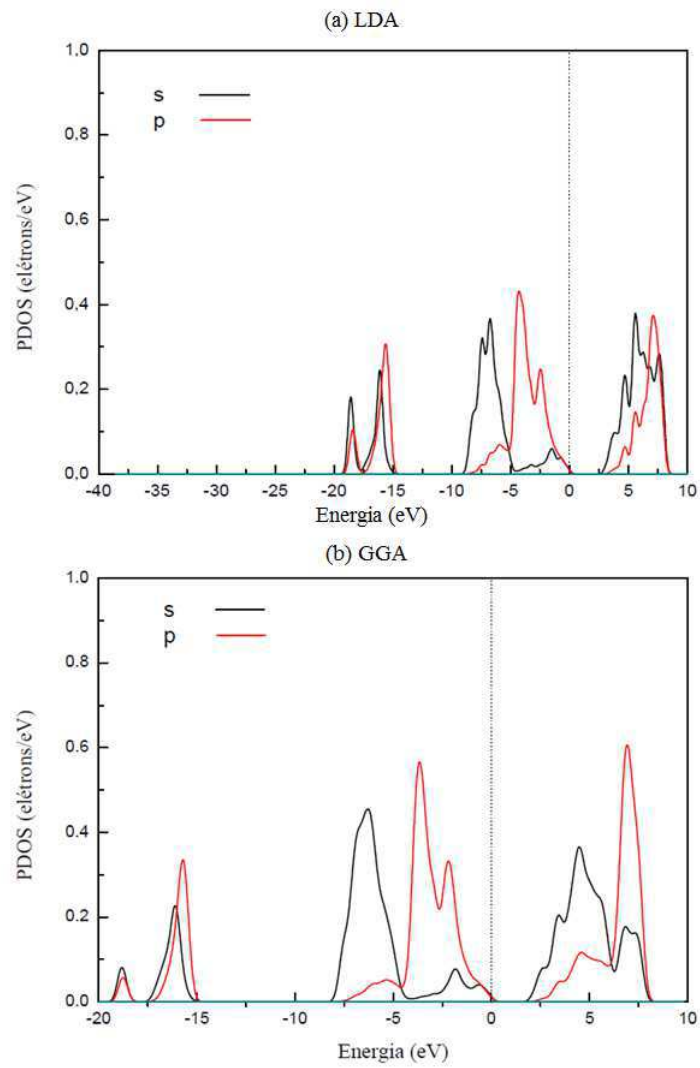


Figura 3.7: (a) Densidades de Estados parcial do Estanho na aproximação LDA , (b) Densidades de Estados parcial do Estanho na aproximação GGA.

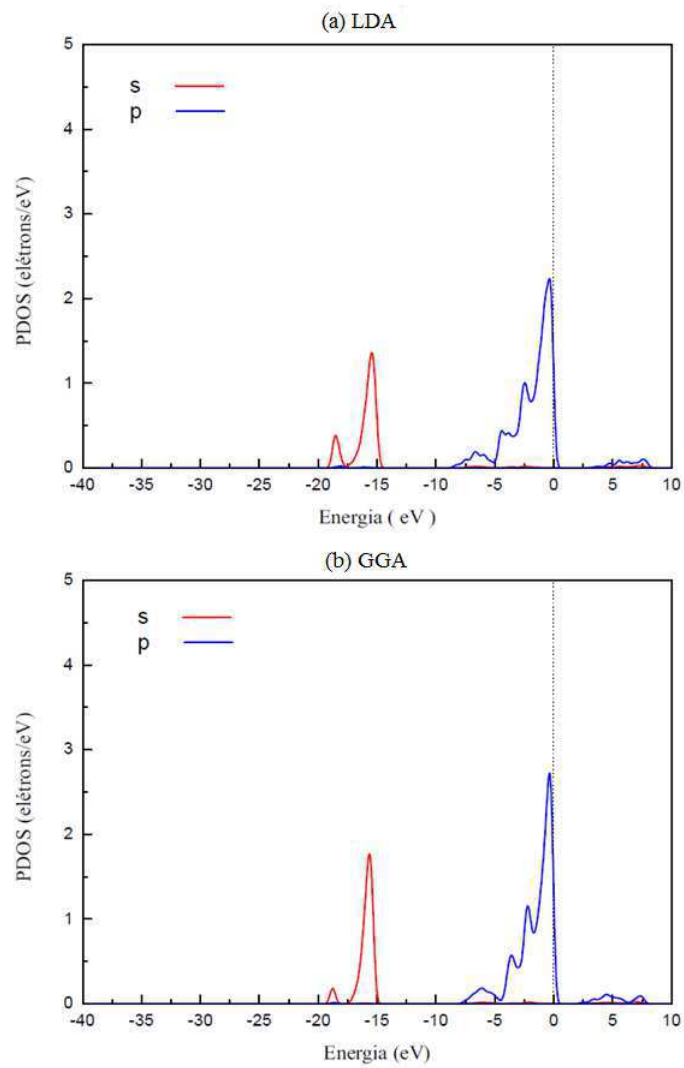


Figura 3.8: (a) Densidades de Estados parcial do Oxigênio na aproximação LDA , (b) Densidades de Estados parcial do Oxigênio na aproximação GGA.

3.6 Propriedades ópticas

Para os cálculos das propriedades ópticas foi adotada uma energia de corte de 900 eV, além disso, pseudopotenciais de norma conservada tanto na aproximação LDA-CAPZ, quanto na GGA-PBE. A função dielétrica $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ foi calculada considerando três planos de polarização para a luz incidente, também foi considerada uma amostra policristalina, como mostra na parte superior dos gráficos presente nas Figuras 3.9 e 3.10. A mais intensa ressonância da parte real $\epsilon_1(\omega)$ da função dielétrica para uma amostra policristalina ocorre para uma energia de 3.02 eV para a aproximação LDA, enquanto para a GGA em 2.82 eV. A parte real torna-se negativa entre 8.3 eV e 12.7 eV (LDA), e entre 7.7 eV e 11.75 eV (GGA). A constantes dielétrica é em torno de 3 para uma amostra policristalina em ambas as aproximações.

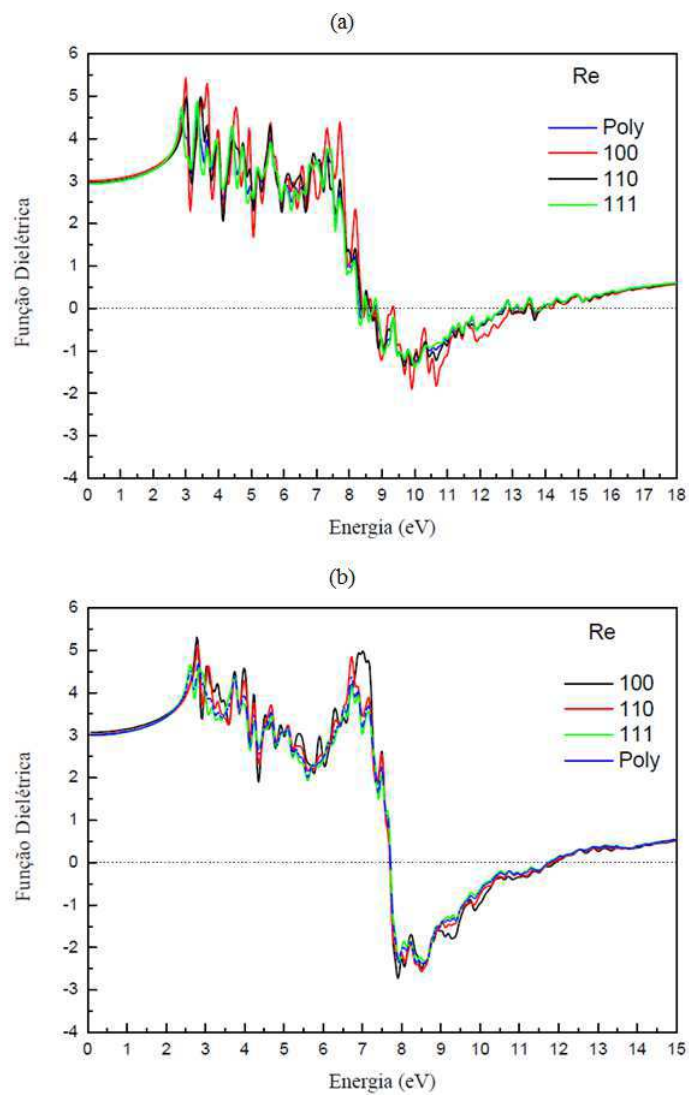


Figura 3.9: (a) Expressa a parte real da função dielétrica do CaSnO_3 na aproximação LDA e(b) Expressa a parte real da função dielétrica do CaSnO_3 na aproximação GGA

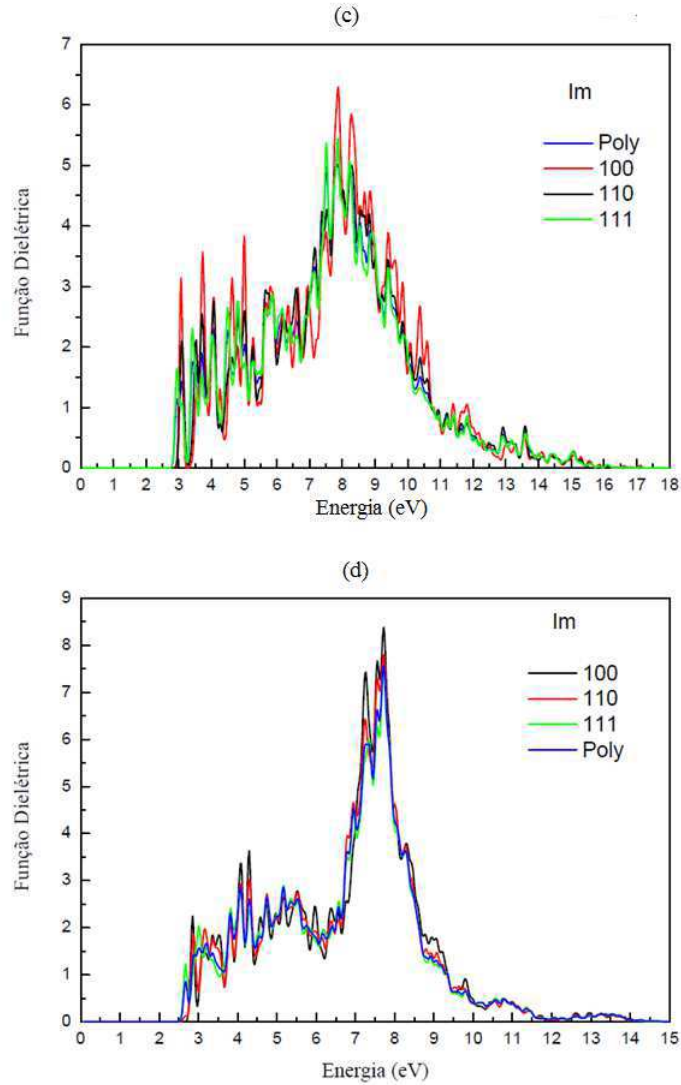


Figura 3.10: (c) Expressa a parte imaginária da função dielétrica do CaSnO_3 na aproximação LDA e (d) Expressa a parte imaginária da função dielétrica do CaSnO_3 na aproximação GGA.

A Figura 3.11 mostra a absorção óptica calculada para o CaSnO_3 ortorrômbico tanto na aproximação LDA, quanto GGA, considerando-se uma incidência de luz polarizada ao longo de diferentes direções do cristal (100), (110), (111) e luz incidente polarizada sobre uma amostra policristalina. Podemos observar que a intensidade da absorção se mantém com o mesmo aspecto gráfico sem um aumento apreciável de intensidade nas direções de incidência mencionadas, indicando um forte caráter isotrópico nas duas aproximações. Identificamos dois regimes para a absorção óptica mais notável, entre 2.7 eV e 7 eV e a partir de 7 eV (LDA), e entre 2.48 eV e 6.7 eV e a partir de

6.7 eV (GGA).

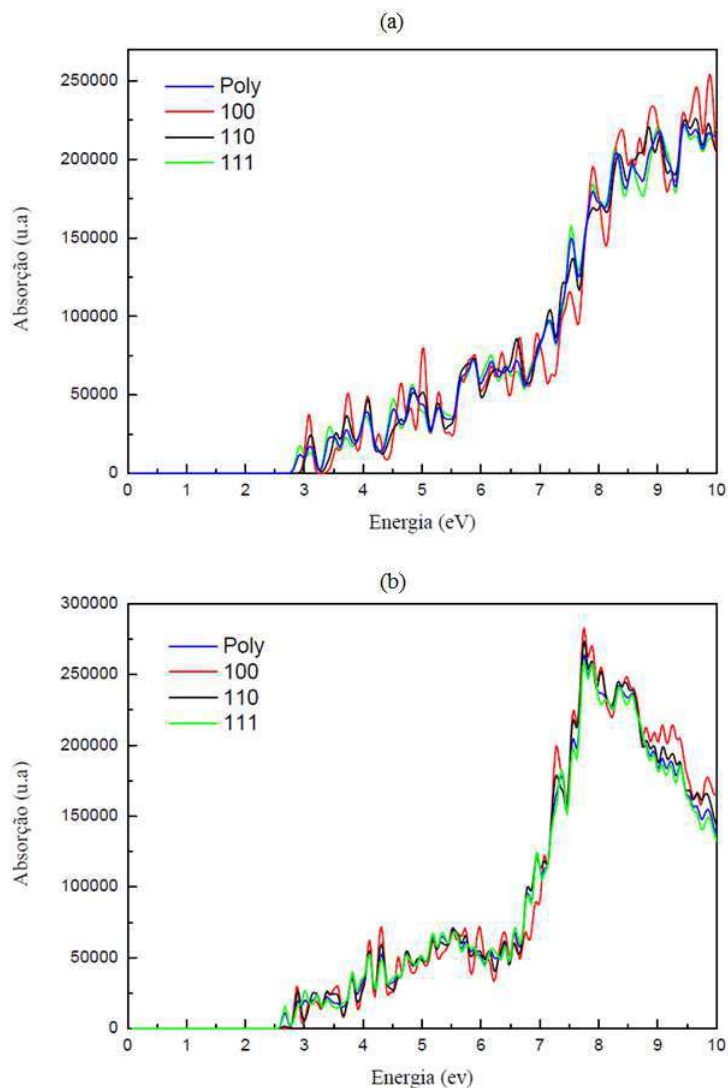


Figura 3.11: (a) Absorção óptica do CaSnO_3 na aproximação LDA, (b) Absorção óptica do CaSnO_3 na aproximação GGA.

3.7 Conclusões

Os cálculos DFT para o CaSnO_3 ortorrômbico predizem propriedades estruturais muito próximas dos valores experimentais em ambas as aproximações de funcionais de correlação e troca adotados. O máximo de diferença entre valores calculados e experimentais dos comprimento atômicos ocorreu para o parâmetro de rede b (+2,3 %) com na aproximação GGA. A estrutura eletrônica de bandas revela que o CaSnO_3 é um semicondutor com band gap direto, cujo valor é 1,945 eV (GGA) e 2,912 eV (GGA),

sendo bem próximo dos valores encontrados na literatura Henriques (HENRIQUES et al., 2007b) (1,95 eV – LDA e 2,92 eV – GGA). A absorção óptica calculada mostrou um aumento de intensidade de absorção para luz polarizada ao longo da direção cristalográfica (100), provavelmente devido a um alinhamento quase perfeito de átomos de oxigênio e cálcio nessa direção. Dois regimes de absorção existem, sendo um abaixo de aproximadamente 7 eV, e o outro, para energia acima desse valor. No primeiro regime, temos a ocorrência principal de transições de primeira ordem dos estados de valência O 2p para os estados de condução Sn 5s, no segundo regime, temos as transições entre estados de valência O 2p e os estados de condução Ca 3d.

Capítulo 4

Propriedades Eletrônicas e Ópticas do β - Cd(OH)₂

4.1 Introdução

Analogamente ao capítulo anterior apresentaremos algumas propriedades eletrônicas e ópticas, porém com o cristal de Cd(OH)₂, em condições de temperatura e pressão ambiente, obtidas através de cálculos *ab initio* baseados no formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT)(HOHENBERG; KOHN, 1964) (KOHN; SHAM, 1965), as aproximações LDA (KOHN; SHAM, 1965) (JONES; GUNNARSSON, 1989) e GGA (CORSO et al., 1996) (FUCHS et al., 1998). Nessa perspectiva foi utilizado o código CASTEP (Cambridge Sequencial Toatal Energy Package) (SEGALL et al., 2002), para otimização da geometria e dos parâmetros de rede da estrutura cristalina nas duas aproximações citadas. Posteriormente, cálculos de densidade de estado total e por átomo e estrutura de bandas para cada aproximação, além disso, propriedades ópticas do cristal (absorção óptica e função dielétrica).

4.2 Estrutura Cristalina do β - Cd(OH)₂

O cristal do Hidróxido de cádmio teve sua estrutura cristalina determina por HEMMINGSEN et al (HEMMINGSEN et al., 1999), em condições ambiente, através de difração de raio X. Diante disso, observaram em seus resultados que o cristal possuía uma molécula por célula unitária hexagonal cujo grupo espacial é o P-3m1(164), o qual a apresenta o seguinte conjunto de operações de simetria, identidade (x,y,z), eixos de rotação $(-y, x - y, z)$, $(-x + y, -x, z)$, $(x, y, -z)$, $(x - y, -y, -z)$, $(-x, -x + y, -z)$, centro de inversão $(-x, -y, -z)$, plano de espelho $(-y, -x, z)$, $(-x + y, y, z)$, $(x,$

$x - y, z$) e inversão de roto $(-x, -x + y, -z)$ e $(-x, -y, -z)$. Os parâmetros de rede determinados experimentalmente foram: $a = 3.49494 \text{ \AA}$, $b = 3.49494 \text{ \AA}$ e $c = 4.7059 \text{ \AA}$, enquanto os ângulos da célula unitária foram $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, e $\gamma = 120^\circ$, com volume da célula unitária de 49.78 \AA^3 . Na Figura (4.1) está expressa a célula unitária e a célula unitária primitiva do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$ em condições ambiente.

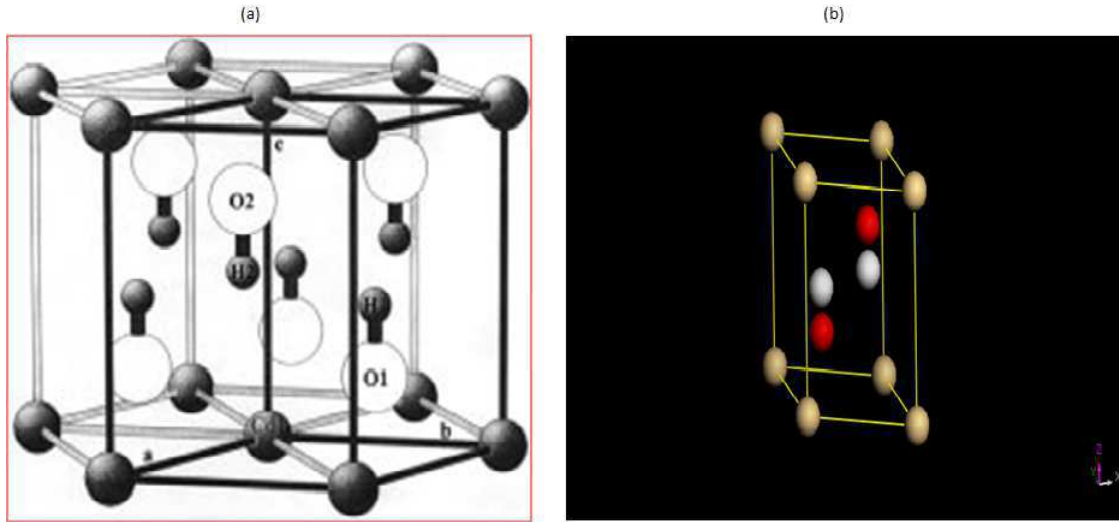


Figura 4.1: (a) Célula unitária do $\text{Cd}(\text{OH})_2$, (b) célula unitária primitiva do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

4.3 Otimização da Geometria do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$

Para otimização da geometria do $\text{Cd}(\text{OH})_2$ realizamos dois tipos de aproximações LDA (KOHN; SHAM, 1965) (JONES; GUNNARSSON, 1989) e GGA (CORSO et al., 1996) (FUCHS et al., 1998) através do software CASTEP. Nelas aplicamos os pseudopotenciais ultramacios do tipo Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) para as configurações eletrônicas dos elétrons de valência do Cádmiio- $4d^{10}5s^2$, do Hidrogênio $1s^1$ e do Oxigênio $2s^23p^4$. Com o tratamento do funcional de troca e correlação na aproximação LDA a parametrização CAPZ (Cerpeley e Alder) (PERDEW; ZUNGER, 1981) (CEPERLEY; ALDER, 1980), enquanto no cálculo com a aproximação GGA o funcional de Berke-Ernzerhot (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Ambas aproximações foi utilizada uma base de ondas planas com energia de corte de 800 eV, sendo que os pseudopotenciais para o Hidrogênio foram gerados On-the-Fly com ondas planas com energia de corte de 300 eV.

Parâmetros	Dados Experimentais	LDA	GGA
a	3.49494	3.46849	3.565841
b	3.49494	3.46849	3.565841
c	4.7059	4.46014	4.834697
α	90	90	90
β	90	90	90
γ	120	120	120
Ω	49.78	46.47	53.24

Tabela 4.1: Parâmetros de rede do β - Cd(OH)₂ hexagonal calculados de acordo com os funcionais LDA-CAPZ e GGA-PBE. Os dados experimentais também são apresentados (HEMMINGSEN et al., 1999). Os comprimentos (a , b , c) estão em Å, os ângulos (α , β , γ) estão em graus e o volume (Ω), está em Å³.

No cálculo CASTEP-GGA foram realizadas 19 interações no processo altoconsistente resultando em uma energia total de -2196.684 eV, onde os parâmetros de rede (a , b , c) e volume da célula unitária (Ω) convergiram para valores que em comparação aos dados experimentais (HEMMINGSEN et al., 1999), respectivamente, sofreram um aumento percentual de 1.98 %, 1.98 % e 2.7 % , no qual o erro no volume da célula unitária foi de 6.5%. Os ângulos da célula unitária permaneceram inalterados. Por outro lado, para o cálculo realizado no CASTEP considerando a aproximação LDA, o processo altoconsistente convergiu em 27 interações resultando em uma energia total de -2190.957 eV, de tal forma que os parâmetros de rede (a , b , c) e volume da célula unitária (Ω) convergiram para valores, que em comparação com os valores experimentais mostrou uma diminuição percentual, respectivamente de 0.76 %, 0.76 % e 5.5 % , no qual o erro no volume da célula unitária foi de 7.1%. Analogamente como na aproximação GGA os ângulos da célula unitária não sofreram alterações (ver Tabela 4.1).

4.4 Estrutura de Banda

No cálculo de Estrutura de Bandas e Densidades de Estados (total e parcial) nós seguimos os mesmos passos utilizados na programação da otimização da estrutura cristalina (mesmos pseudopotenciais, mesma energia de corte nas duas aproximações). Na Figura 4.2 está expressa a Estrutura de Bandas nas aproximações LDA e GGA do Cd(OH)₂ ortorrômbico com intervalo de energia de -20 eV a 25 eV, já na Figura 4.3 mostra uma edição gráfica da Estrutura de Bandas desse material apresentando

intervalo de energia de -1 eV a 8 eV. Nelas observamos que o topo da banda de valência revela máximos nos pontos A e M, por outro lado apresentou na banda de condução mínimos nos pontos Γ e A. Em ambas aproximações nos revelou uma Banda de gap indireto de M - Γ , onde na LDA foi um valor de 1.565 eV e na GGA 1.724 eV.

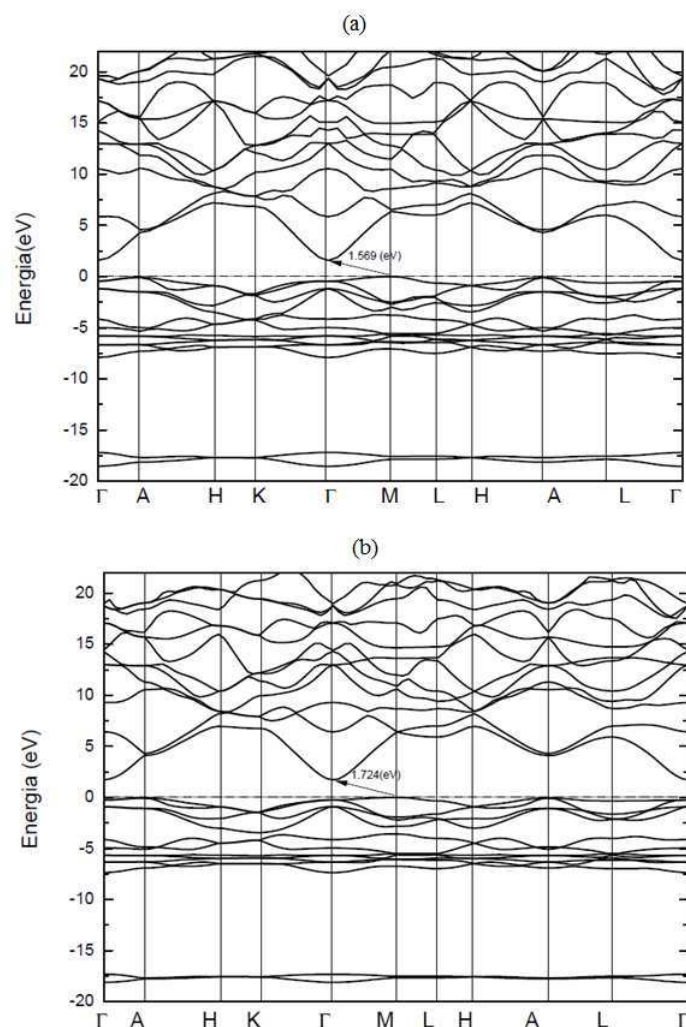


Figura 4.2: (a) Estrutura de Bandas com intervalo de energia de -20 eV a 25 eV na aproximação LDA do Cd(OH)₂, (b) Estrutura de Bandas com intervalo de energia de -20 eV a 25 eV na aproximação GGA do β - Cd(OH)₂.

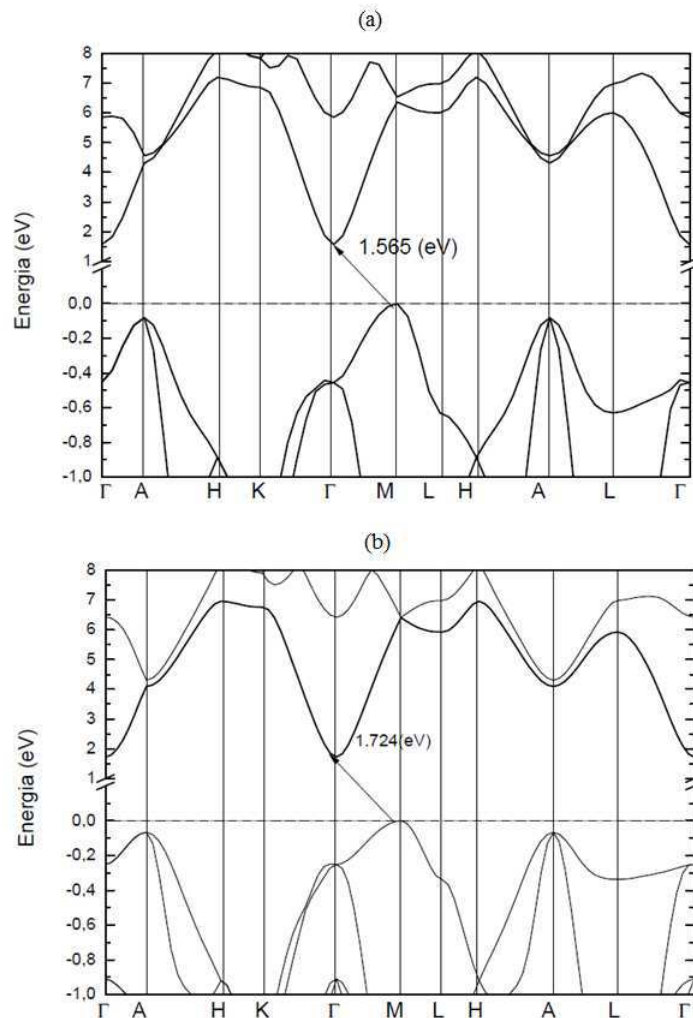


Figura 4.3: (a) Estrutura de Bandas com intervalo de energia de -1 eV a 8 eV na aproximação LDA do $\text{Cd}(\text{OH})_2$, (b) Estrutura de Bandas com intervalo de energia de -1 eV a 8 eV na aproximação GGA do $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$.

4.5 Densidades de Estados Total e Parcial

Como citado na seção anterior os procedimentos da programação computacional do código CASTEP para os cálculos da densidade de estados total e parcial seguiram os mesmos da otimização da estrutura cristalina (mesmos pseudopotenciais, mesma energia de corte nas duas aproximações). Na Figura 4.4 está expressa a densidade de estados total, Figura 4.5 densidade de estados parcial total, Figura 4.6 densidade de estados parcial do Cádmiio, Figura 4.7 densidade de estados parcial do Oxigênio e Figura 4.8 densidade de estados parcial do Hidrogênio, onde elas estão sendo apresentada

em um intervalo de energia de -20 a 25 eV. Analisando esses gráficos percebemos que na faixa de energia de -18.5 a -17 eV apresenta picos intensos proveniente do orbital s dos átomos de cádmio e Oxigênio que é responsável pela formação da base da banda de valência, na faixa de energia de -17 a -7.5 eV apresenta ausência de orbitais, na faixa de -7.5 a -5 eV orbital d do Cádmio apresenta um pico mais intenso, na faixa de -5 a 0 eV o orbital p do Oxigênio apresenta predominância, porém todos os orbitais dos átomos da estrutura do $\text{Cd}(\text{OH})_2$ apresentam contribuição para o trânsito de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Na parte inferior da banda de condução todos os orbitais dos átomos dessa estrutura apresenta contribuição com picos pouco elevados.

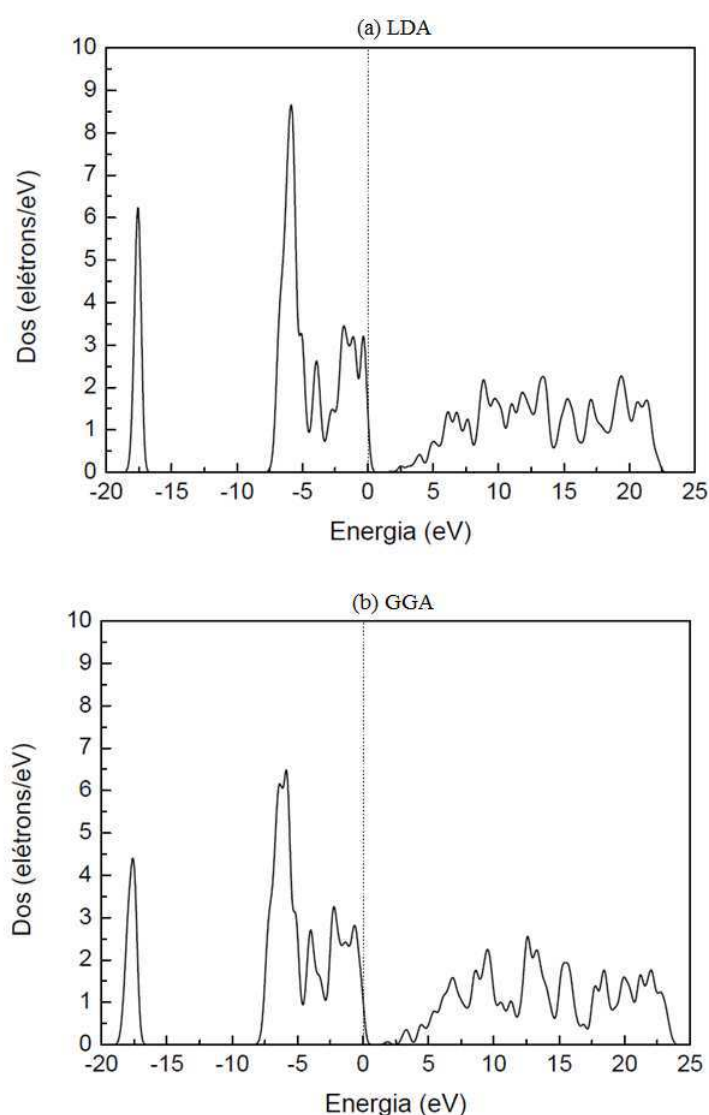


Figura 4.4: (a) Densidades de Estados total na aproximação LDA do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$, (b) Densidades de Estados total na aproximação GGA do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

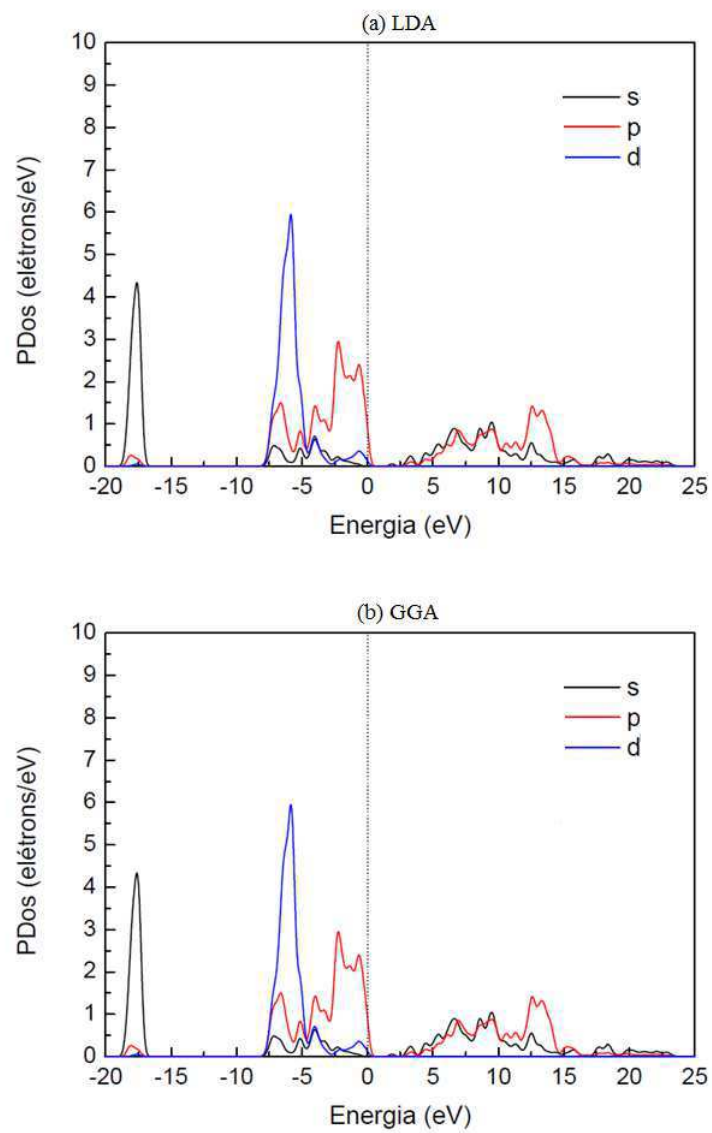


Figura 4.5: (a) Densidades de Estados parcial total na aproximação LDA do β -Cd(OH)₂, (b) Densidades de Estados parcial total na aproximação GGA do β -Cd(OH)₂.

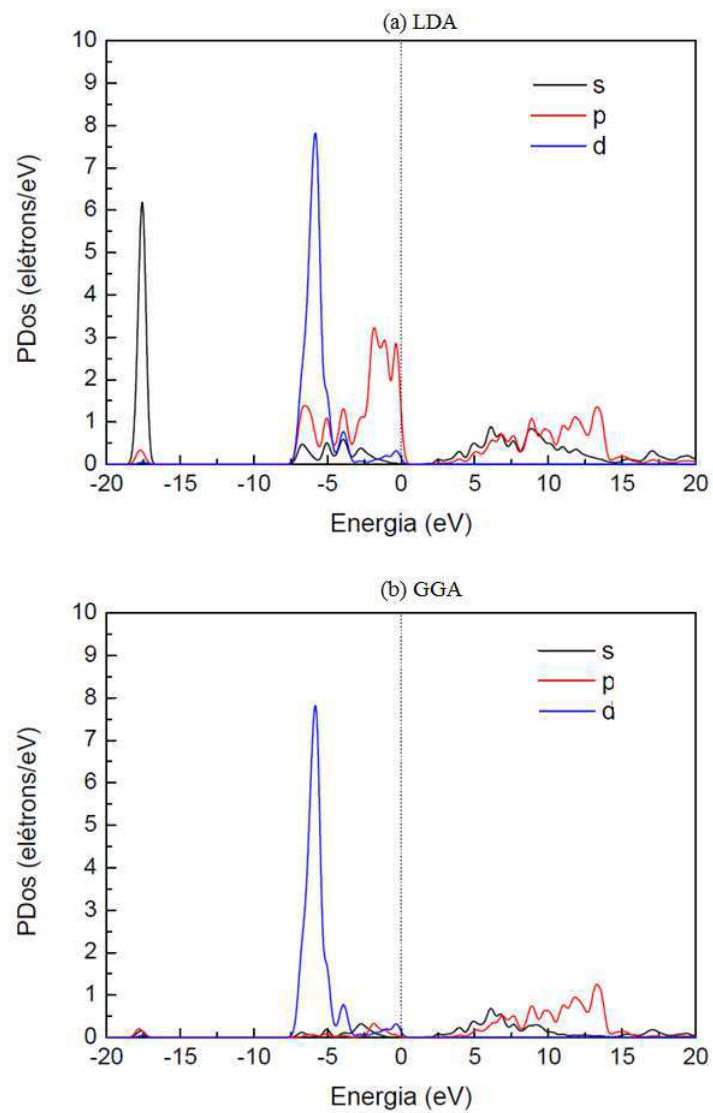


Figura 4.6: (a) Densidades de Estados parcial do Cádmiio na aproximação LDA , (b) Densidades de Estados parcial do Cádmiio na aproximação GGA.

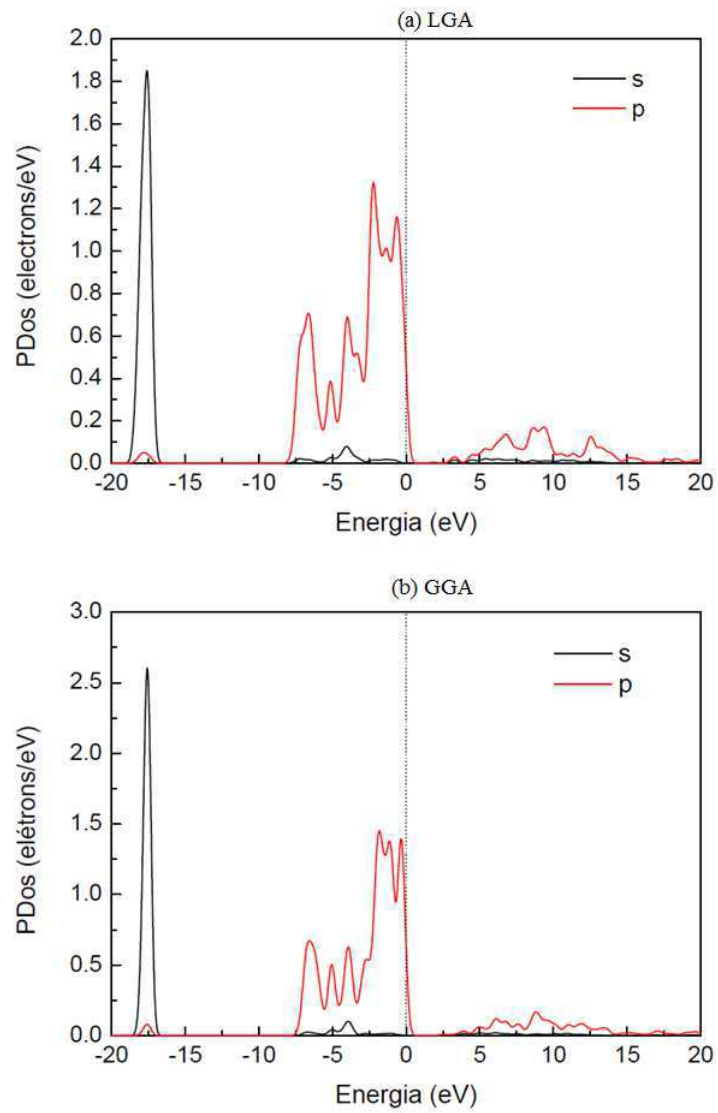


Figura 4.7: (a) Densidades de Estados parcial do Oxigênio na aproximação LDA , (b) Densidades de Estados parcial do Oxigênio na aproximação GGA.

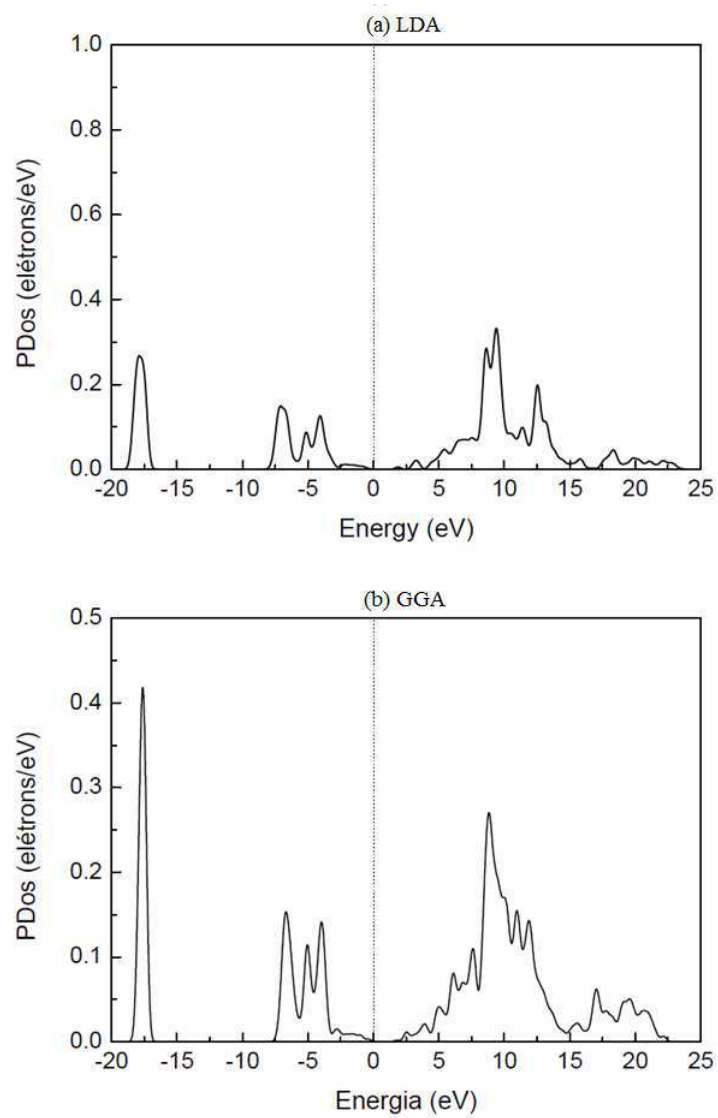


Figura 4.8: (a) Densidades de Estados parcial do Hidrogênio na aproximação LDA ,
 (b) Densidades de Estados parcial do Hidrogênio na aproximação GGA.

4.6 Propriedades ópticas

Na programação dos dados no CASTEP para os cálculos das propriedades ópticas foi adotado pseudopotenciais de norma conservada tanto na aproximação LDA-CAPZ, quanto na GGA-PBE considerando a mesma energia de corte das outras propriedades estudadas nesse capítulo. A função dielétrica $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ foi calculada considerando três planos de polarização para a luz incidente, também foi considerada uma amostra policristalina, como mostra na parte superior dos gráficos presente nas Figuras 4.9 e 4.10 . A mais intensa ressonância da parte real $\epsilon_1(\omega)$ da função dielétrica para uma amostra policristalina ocorre para uma energia de 2,5 eV para a aproximação LDA, enquanto para a GGA em 4,0 eV. A parte real torna-se negativa entre 14.2 eV e 15.1 eV (LDA), e entre 18 eV e 18.5 eV (GGA) aproximadamente. A constante dielétrica é de 3,8 para uma amostra policristalina (LDA) e de 3,2 (GGA).

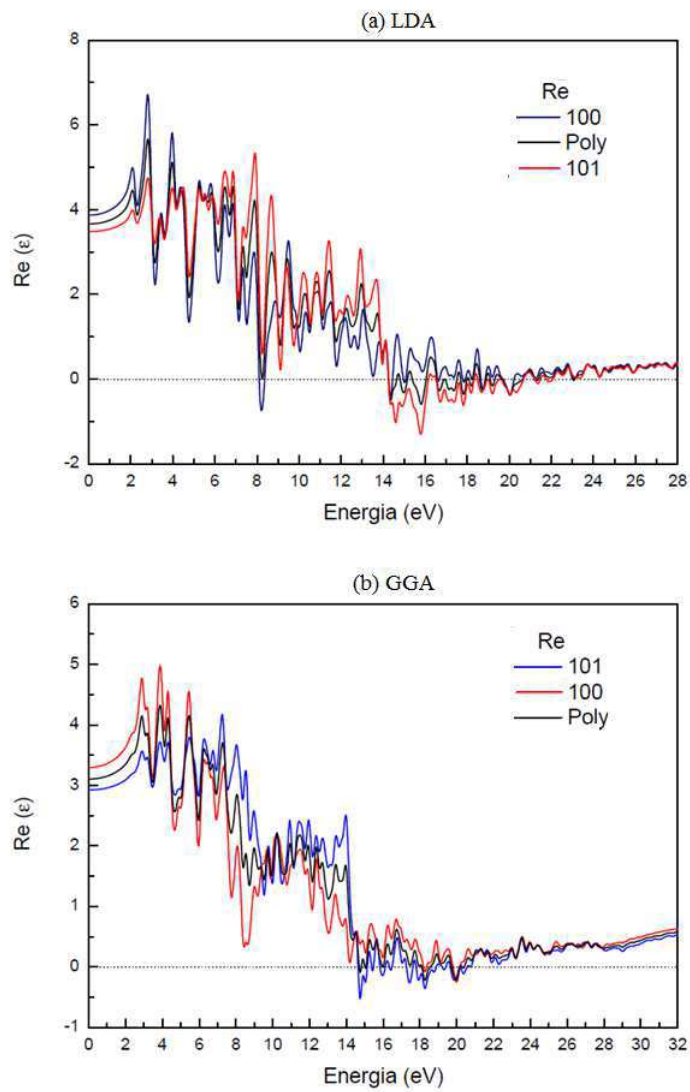


Figura 4.9: (a) Expressa a parte real da função dielétrica do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$ na aproximação LDA, (b) Expressa a parte rel da função dielétrica do β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$ na aproximação GGA.

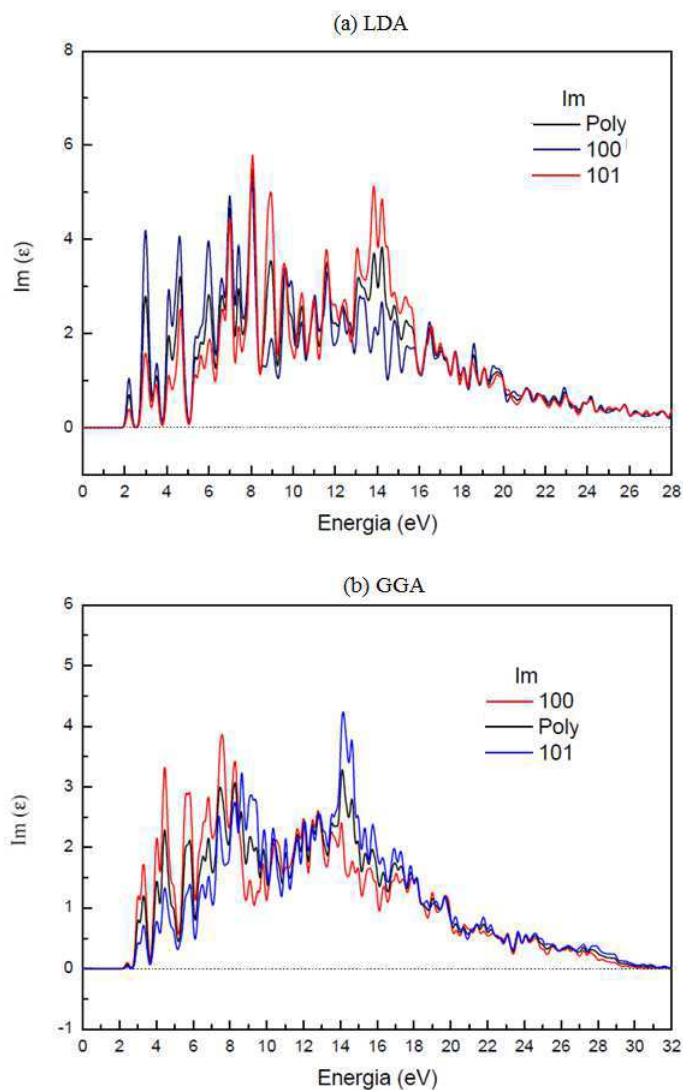


Figura 4.10: (a) Expressa a parte imaginária da função dielétrica do β - Cd(OH)₂ na aproximação LDA, (b) Expressa a parte imaginária da função dielétrica do β - Cd(OH)₂ na aproximação GGA.

A Figura 4.11 mostra a absorção óptica calculada para o β - Cd(OH)₂ Hexagonal, considerando-se uma incidência de luz polarizada ao longo de diferentes direções do cristal (100), (101) e luz incidente polarizada sobre uma amostra policristalina. Podemos observar que a intensidade da absorção se mantém com o mesmo aspecto gráfico sem um aumento apreciável de intensidade nas direções de incidência mencionadas, indicando um forte caráter isotrópico nas duas aproximações. Identificamos dois regimes para a absorção óptica de maior interesse tecnológico, entre 2.0 eV e 2.5 eV e de 2.5 eV a 3.8 eV (LDA) e entre 2.6 eV e 3.6 eV e de 3.6 eV a 5.2 eV (GGA), região de absorção

do ultravioleta indicada na literatura.

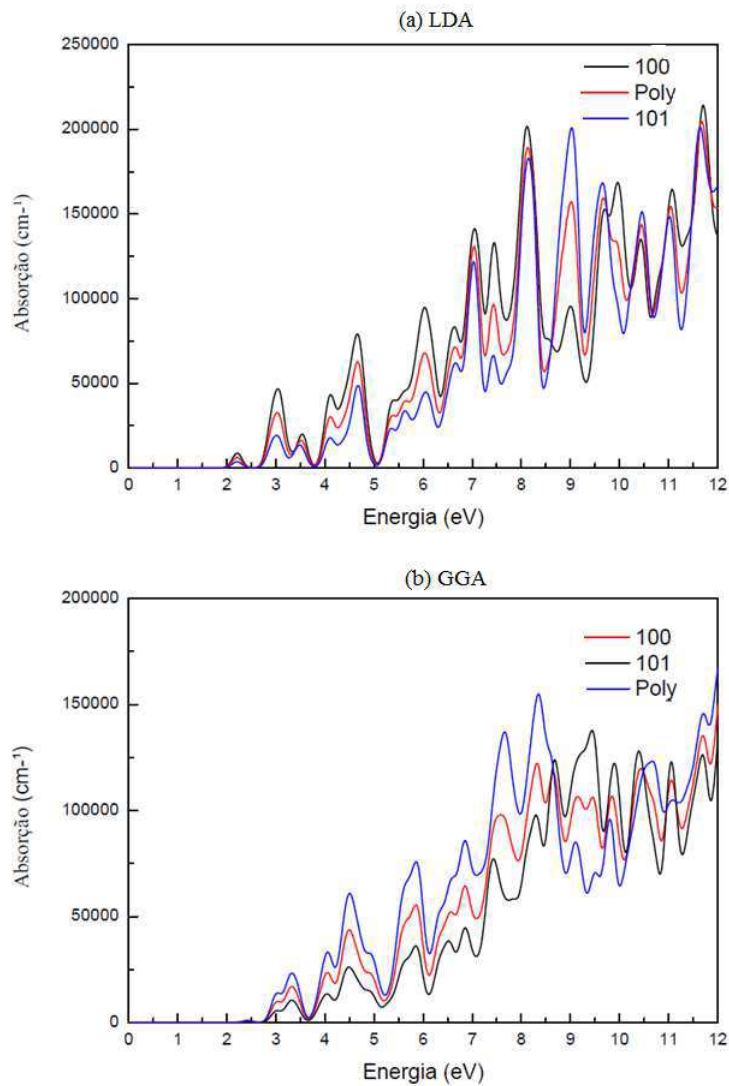


Figura 4.11: (a) Absorção óptica do β - Cd(OH)₂ na aproximação LDA, (b) Absorção óptica do β - Cd(OH)₂ na aproximação GGA.

4.7 Conclusões

Os cálculos DFT para o β - Cd(OH)₂ Hexagonal predizem propriedades estruturais muito próximas dos valores experimentais em ambas as aproximações de funcionais de correlação e troca adotados. O máximo de diferença entre valores calculados e experimentais ocorreu para o parâmetro de rede c (-5,5 %) com a aproximação LDA. A estrutura eletrônica de bandas revela que o β - Cd(OH)₂ Hexagonal é um semiconductor com band gap indireto M - Γ comparado com (HEMMINGSEN et al., 1999), cujo valor do

gap é de 1.565 eV (LDA) e 1.724 eV (GGA). A absorção óptica calculada mostrou um caráter isotrópico, sendo que apresentou dois regimes de absorção com maiores interesses tecnológico em cada tipo de aproximação, na LDA entre 2.0 eV e 2.5 eV e de 2.5 eV a 3.8 eV, já na GGA entre 2.6 eV e 3.6 eV e de 3.6 eV a 5,2 eV. No primeiro regime, temos a ocorrência principal de transições de primeira ordem dos estados de valência O 2p para os estados de condução H 1s, no segundo regime, temos as transições entre estados de valência O 2p e os estados de condução Cd 5s. A função dielétrica mostrou que para uma amostra policristalina na aproximação LDA uma constante dielétrica de 3.8, já na GGA de 3.2.

Capítulo 5

Discussão e Conclusões

Nesse capítulo, apresentaremos os resultados principais e conclusões dessa monografia, obtidos por meio de cálculos *ab initio* baseado na DFT usando o código CASTEP aplicando as aproximações LDA-CAPZ e GGA-PBE, para os materiais CaSnO_3 e $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Os parâmetros de rede obtidos para o Estanado de Cálcio na aproximação LDA foram $a = 5.409603 \text{ \AA}$, $b = 5.59005 \text{ \AA}$ e $c = 7.744868 \text{ \AA}$, mostrando uma pequena diminuição dos parâmetros em relação aos dados experimentais, havendo uma maior variação em a (-1.9 %), já na aproximação GGA os parâmetros de rede foram $a = 5.605342 \text{ \AA}$, $b = 5.792216 \text{ \AA}$ e $c = 8.054865 \text{ \AA}$, que nos revelou um pequeno aumento dessas constantes, onde a maior variação ocorreu em b (+ 2.3%). Essas ocorrências de variações acontecem pois na aproximação LDA a intensidade das ligações atômicas e correspondentes comprimentos de ligação são superestimados e na aproximação GGA subestima a intensidade das ligações atômicas e correspondentes comprimentos de ligação. A estrutura de bandas desse material nos revelou um gap direto de $\Gamma - \Gamma$ de 2.912 eV (LDA) e 1.945 eV (GGA). A absorção óptica e a função dielétrica desse material apresentou um caráter isotrópico e uma constante dielétrica de 3 aproximadamente.

Para o Hidróxido de Cádmio os parâmetros de rede obtidos na aproximação LDA foram $a = 3.46849 \text{ \AA}$, $b = 3.46849 \text{ \AA}$ e $c = 4.46014 \text{ \AA}$, revelando uma boa concordância com os dados experimentais havendo uma maior variação de comprimento em c (-5.5 %), na aproximação GGA também mostrou uma boa concordância com os dados experimentais, no qual os parâmetros obtidos foram $a = 3.565841 \text{ \AA}$, $b = 3.565841 \text{ \AA}$ e $c = 4.834697 \text{ \AA}$, onde a maior variação aconteceu em c (+2.7 %). A estrutura de bandas do $\text{Cd}(\text{OH})_2$ nos apresentou um gap indireto de $M - \Gamma$ de 1.565 eV (LDA) e

1.724 eV (GGA). A função dielétrica e absorção óptica nos revelou um caráter isotópico, com uma constante dielétrica de 3.8 (LDA) e 3.2 (GGA). Ambos materiais estudados nesse trabalho revelou características dielétrica e em análise observamos que eles são semicondutores característicos.

Bibliografia

- AZAD, A.-M.; SHYAN, L.; ALIM, M. Immittance response of CaSnO_3 prepared by self-heat-sustained reaction. *Journal of Materials Science*, Kluwer Academic Publishers, v. 34, n. 6, p. 1175, 1999.
- BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Phys. Rev. B*, v. 26, p. 4199–4228, Oct 1982.
- BARBOZA, C. et al. CdXO_3 (X = C, Si, Ge, Sn, Pb) electronic band structures. *Chemical Physics Letters*, v. 480, p. 273 – 277, 2009.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, v. 38, p. 3098–3100, Sep 1988.
- BEDNORZ, J.; MULER, K.
Possible high Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, Springer-Verlag, v. 64, n. 2, p. 189–193, 1986.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Annalem der physik. *Leipzig*, p. 84, 1927.
- BURKE, K.; PERDEW, J.; WANG, Y. Derivation of a Generalized Gradient Approximation: The PW91 Density Functional. In: DOBSON, J.; VIGNALE, G.; DAS, M. (Ed.). *Electronic Density Functional Theory*. [S.l.]: Springer US, 1998. p. 81–111. ISBN 978-1-4899-0318-1.
- CEPERLEY, D.; ALDER, B. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 45, p. 566–569, 1980.
- CORSO, A. D. et al. Generalized-gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 53, p. 1180–1185, 1996.
- CUDENNEC, Y. G. Y.; LECERF, A. The ternary diagram of system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{H}_2\text{O}$ at room temperature. *Materials Research Bulletin*, v. 34, p. 1557 – 1562, 1999.

- D.ANDRAULT; POIRIE, J. P. Evolution of the distortion of perovskites under pressure: An EXAFS study of BaZrO₃, SrZrO₃ and CaGeO₃, *phys. chem. miner. Phys. Chem. Miner.*, v. 14, p. 91–105, 1991.
- FUCHS, M. et al. Pseudopotential study of binding properties of solids within generalized gradient approximations: The role of core-valence exchange correlation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 57, p. 2134–2145, 1998.
- HEMMINGSSEN, L. et al. Structure, chemical bonding, and nuclear quadrupole interactions of β -Cd(OH)₂: Experiment and first principles calculations. *Inorganic Chemistry*, v. 38, p. 2860–2867, 1999.
- HENRIQUES, J. et al. Structural, optoelectronic, infrared and raman spectra from first principles calculations of γ -Cd(OH)₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 76, p. 45–50, 2015.
- HENRIQUES, J. et al. Structural and electronic properties of CaSiO₃ triclinic. *Chemical Physics Letters*, v. 427, p. 113 – 116, 2006.
- HENRIQUES, J. et al. Ab initio structural, electronic and optical properties of orthorhombic CaGeO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 180, p. 974 – 980, 2007.
- HENRIQUES, J. M. et al. Structural, electronic, and optical absorption properties of orthorhombic CaSnO₃ through ab initio calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, n. 10, p. 106214, 2007.
- HOHENBERG, P. C.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, p. B864–B871, 1964.
- JONES, R.; GUNNARSSON, O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 61, p. 689–746, Jul 1989.
- JUNG, D.; OGANOV, A. Ab initio study of the high-pressure behaviour of CaSiO₃ perovskite. *Phys. Chem. Minerals*, v. 32, p. 146, 2005.
- KARKI, B. B.; CRAIN, J. First-principles determination of elastic properties of CaSiO₃ perovskite at lower mantle pressures. *Geophysical Research Letters*, v. 25, p. 2741, 1998.

- KARKI, B. B. et al. Percolative growth of photodarkening in amorphous As₂S₃ films. *Phys. Rev. B*, v. 62, p. 14750–14756, 2000.
- KITTEL, C. *Introdução a Física do Estado Sólido*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- KOHN, W.
Electronic Structure of Matter - Wave Functions and Density Functionals. *Reviews of Modern Physics*, v. 71, p. 1253–1266, Outubro 1999.
- KOHN, W. S. G.; SHAM, L. J.
Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, v. 140, p. A1133–A1138, Novembro 1965.
- KUNG, J.; ANGEL, R. J.; ROSS, N. L. Elasticity of CaSnO₃ perovskite. *Physics and Chemistry of Minerals*, Springer-Verlag, v. 28, n. 1, p. 35–43, 2001.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, v. 37, p. 785–789, Jan 1988.
- LI, Z. C.; BERGMAN, B. Electrical properties and ageing characteristics of batio₃ ceramics doped by single dopants. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, n. 4, p. 441 – 445, 2005.
- LIU, X.-L. et al. SiO₂/Cd(OH)₂ composite nanotubes prepared by microwave-solvothermal transformation using water-dissolvable {KCdCl₃} nanowires as precursor and template. *Materials Letters*, v. 65, n. 2, p. 343 – 345, 2011.
- LIU, Z.; LIU, Y. Synthesis and luminescent properties of a new green afterglow phosphor CaSnO₃:Tb. *Materials Chemistry and Physics*, v. 93, n. 1, p. 129 – 132, 2005.
- MAGYARI-KOPE, B. et al. Origin of octahedral tilting in orthorhombic perovskites. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 66, p. 092103, Sep 2002.
- MAGYARI-KOPE B.PE, B. et al. Low-temperature crystal structure of CaSiO₃ perovskite: An ab initio total energy study. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 65, p. 193107, May 2002.

- MAGYARI-KOPE, L. V. B. ; KOLLÁR, J. Ab initio study of structural and thermal properties of ScAlO_3 perovskite. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 63, p. 104111, 2001.
- MAGYARI-KöPE L. VITOS, B. J. B.; KOLLÁR, J. High-pressure structure of ScAlO_3 perovskite. *Geophysical Research*, v. 107, 2002.
- MARQUES, M. A. L.; BOTTI, S. O que é e para que serve a teoria dos funcionais de densidade? *Gazeta de Física*, v. 29, 2006.
- MEDEIROS, S. et al. First-principles calculations of structural, electronic, and optical absorption properties of CaCO_3 vaterite. *Chemical Physics Letters*, v. 435, p. 59 – 64, 2007.
- MIZOGUCHI, H.; WOODWARD, P. M. Electronic structure studies of main group oxides possessing edge-sharing octahedra: implications for the design of transparent conducting oxides. *Chem. Mater*, v. 16, p. 5233, 2004.
- MOUNTSTEVENS, E. H.; ATTFIELD, J. P.; REDFERN, S. A. T. Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 49, p. 8315, 2003.
- NAVROTSKY, A.; WEIDNER, D. J. *Perovskite: a structure of great interest to geophysics and materials science*. [S.l.]: American Geophysical Union, 1989.
- PERDEW, J.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, v. 23, p. 5048–5079, May 1981.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996.
- PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, v. 33, p. 8800–8802, Jun 1986.
- RAYCHAUDHURI, A. Metal-insulator transition in perovskite oxides: A low-temperature perspective. *Advances in Physics*, v. 44, n. 1, p. 21–46, 1995.
- REID, A.; RINGWOOD, A. F. High-pressure modification of scandium aluminate and some geophysical implications. *Journal of Geophysical Research*, v. 80, p. 3363, 1975.

- SEGALL, M. D. et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the castep code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, p. 2717, 2002.
- SHARMA, N. et al. Sol-gel derived nano-crystalline CaSnO_3 as high capacity anode material for Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, v. 4, n. 12, p. 947 – 952, 2002.
- SHEIN, I.; KOZHEVNIKOV, V.; IVANOVSKII, A. Energy-band structure of the $\text{A}(\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ (A = Ca, Sr, Ba; M = Mn, Fe, Co) perovskite-type phases: A search for new magnetic semimetals. *Semiconductors*, Nauka/Interperiodica, v. 40, n. 11, p. 1261–1265, 2006.
- SIMIC, N.; AHLBERG, E. Electrochemical, spectroscopic and structural investigations of the Cd|Cd(II) system in alkaline media. I. Cation effects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 451, p. 237 – 247, 1998.
- STIXRUDE, L.; COHEN, R. Stability of orthorhombic MgSiO_3 perovskite in earth's lower mantle. *Nature*, v. 364, p. 613–614, 1993.
- VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 41, p. 7892–7895, 1990.
- VOSKO, S.; 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.
- WENTZCOVITCH, R. M.; ROSS, N. L.; PRICE, G. Ab initio study of MgSiO_3 and CaSiO_3 perovskites at lower-mantle pressures. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 90, p. 101 – 112, 1995.
- YANG, Z.-x. et al. Controllable Synthesis of Single - Crystalline CdO and $\text{Cd}(\text{OH})_2$ Nanowires by a Simple Hydrothermal Approach. *Nanoscale Res Lett*, v. 5, p. 961–965, 2010.
- ZHAO, N. R. J.; ANGEL, R. J. Tilting and distortion of CaSnO_3 perovskite to 7 GP a determined from single-crystal x-ray diffraction. *Physics and Chemistry of Minerals*, Springer-Verlag, v. 31, n. 5, p. 299–305, 2004.