

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA TEÓRICA E EXPERIMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CÁLCULOS *AB INITIO* DE PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DE
COMPOSTOS $CAXO_3$ (X = SI, GE, SN)

JOSÉ DE MIRANDA HENRIQUES NETO

Orientador: **Prof. Dr. JOSÉ ALZAMIR PEREIRA DA COSTA**

Co-Orientador: **Prof. Dr. VALDER NOGUEIRA FREIRE**

Tese de doutorado apresentada ao
Departamento de Física Teórica e
Experimental da Universidade Federal do
Rio Grande do Norte como requisito parcial à
obtenção do grau de **DOUTOR** em
FÍSICA.

Natal, 21 de dezembro de 2006.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Para:

Jesus Cristo,

o Nome que está acima de todo o nome,

Aquele que sustenta todas as coisas pela palavra do Seu poder,

meu Senhor e Salvador, a quem amo, sirvo e aguardo.

AΩ

Elbia,

minha esposa querida e

Gustavo,

meu filho amado,

fontes constantes de alegria, conforto e abrigo.

Seria impossível sem vocês.

Heraldo e Celi (*in memoriam*),

meus inesquecíveis pais.

*”Senhor, meu Deus, quando eu maravilhado,
contemplo a Tua imensa criação,
a terra e o mar e o céu todo estrelado
me vêm falar da tua perfeição.*

*Quando as estrelas, tão de mim distantes,
vejo a brilhar com vívido esplendor,
relembro, ó Deus, as glórias cintilantes
que meu Jesus deixou, por meu amor!*

*Olho as florestas murmurando ao vento
e, ao ver que Tu plantaste cada pé,
recordo a cruz, o lenho tão cruento,
e no Teu filho afirmo a minha fé.*

*E quando penso que Tu não poupaste
Teu filho amado por amor de mim,
meu coração, que nEle Tu ganhaste,
transborda, ó Pai, de amor que não tem fim!*

*E quando Cristo, o amado meu, voltando,
vier dos céus o povo seu buscar,
no lar eterno quero, jubilando,
a Tua santa face contemplar.*

*Então minh’alma canta a Ti, Senhor:
Grandioso és Tu! Grandioso és Tu!
Então minh’alma canta a Ti, Senhor:
Grandioso és Tu! Grandioso és Tu!”*

Hino 526 da Harpa Cristã, por Stuart K. Hine

Agradecimentos

Registro nas linhas que se seguem o meu reconhecimento e gratidão pela ajuda, apoio e incentivo dos quais fui alvo, certo de que este gesto não será suficiente para expressar dignamente a honra a eles devida.

Ao Professor Dr. José Alzamir Pereira da Costa pela orientação geral, visão, apoio e direcionamento nos rumos a seguir. As palavras de incentivo não serão esquecidas.

Ao Professor Dr. Valder Nogueira Freire pela percepção na definição do problema a ser investigado e oportunidade de interagir com seu grupo em Fortaleza.

Ao Professor Dr. Ewerton Wagner dos Santos Caetano pelos trabalhos computacionais e conhecimento amplo que compartilhou comigo, imprescindíveis e fundamentais para esta realização.

Ao Professor Dr. Eudenilson Lins Albuquerque pela confiança depositada ao receber-me como aluno na pós-graduação e conceder-me o benefício da bolsa.

Ao Professor Dr. Josué Mendes Filho que empenhou sua palavra em meu favor junto ao professor Eudenilson quando de minha transferência para a UFRN. Novamente, o Senhor meu Deus trabalhou por meio dele.

Ao professor Dr. Eraldo Costa Ferreira pelas valiosas correções conceituais e textuais, e por sua participação na banca avaliadora.

Ao professor Dr. Dory Hélio pelos préstimos computacionais importantíssimos.

Um agradecimento especial para a minha irmã Ana, meu cunhado Amilcar e minhas sobrinhas, Yanna e Yvanna, pelo suporte, encorajamento e amor nas constantes estadias em Fortaleza, o aconchego da sua casa me fortaleceu nas muitas jornadas.

A minha cunhada Nilda, a seu esposo Elias e a minha sobrinha Ana Lídia o meu reconhecimento pela amizade zelosa e fiel, pelo desprendimento e amor a mim e a minha família, por vocês estarem sempre por perto quando precisei, minha sincera gratidão.

A minha cunhada Girley, a seu esposo Pr. Sandro e a minha sobrinha Rute pelas palavras de incentivo e amizade preciosa.

Aos colegas Franciné Maia Jr., Marcelo Zimmer e Subênia Medeiros, o meu muito abrigado pela ajuda e o ensino que recebi de vocês.

Aos colegas Fábio, Paulo, Carlos e Erlânia pela ajuda em muitas ocasiões importantes.

Aos professores do DFTE que, direta ou indiretamente, participaram de minha formação expresso meu agradecimento.

A secretária da pós-graduação Celina pela prestatividade e gentileza tão necessários ao bom andamento do trabalho.

Aos Funcionários do DFTE, Roberto, Lindalva, Jacira, Clea, Jalmir, George, pelos serviços prestados.

Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Apresentamos neste trabalho um estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas, em condições ambiente, dos cristais de CaSiO_3 , CaGeO_3 e CaSnO_3 , todos integrantes da classe das Ca-perovskitas. Para cada um destes materiais foram obtidos, a partir de dados experimentais, a otimização da geometria cristalina, parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade, ângulos e distâncias interatômicas, estrutura de bandas, massas efetivas de portadores, densidade de estados total e por átomo, função dielétrica, índice de refração, absorção óptica, reflectividade, condutividade óptica e função perda. Foi empregada para estas determinações cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade, nas aproximações LDA e GGA, procedendo-se uma comparação entre os resultados alcançados nas duas abordagens, excessão feita para o CaSiO_3 , em que apenas o cálculo com GGA não foi realizado devido ao alto custo computacional que sua estrutura cristalina com baixa simetria impôs. A bibliografia sobre a família das perovskitas, juntamente com o levantamento dos principais problemas estudados referentes a estes materiais em geral, e as Ca-perovskitas em particular, nos permite atestar a ausência de cálculos *ab initio* em estrutura eletrônica no contexto das principais produções científicas relacionadas, justificando a relevância do presente trabalho.

Abstract

In this work we present a study of structural, electronic and optical properties, at ambient conditions, of CaSiO_3 , CaGeO_3 and CaSnO_3 crystals, all of them a member of Ca-perovskite class. To each one, we have performed density functional theory *ab initio* calculations within LDA and GGA approximations of the structural parameters, geometry optimization, unit cell volume, density, angles and interatomic length, band structure, carriers effective masses, total and partial density of states, dielectric function, refractive index, optical absorption, reflectivity, optical conductivity and loss function. A result comparative procedure was done between LDA and GGA calculations, a exception to CaSiO_3 where only LDA calculation was performed, due high computational cost that its low symmetry crystalline structure imposed. The Ca-perovskite bibliography have shown the absence of electronic structure calculations about this materials, justifying the present work.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
1 Introdução	1
1.1 Os Materiais ABO_3 .	1
1.2 Os Materiais $CaXO_3$ ($X = C, Si, Ge, Sn$).	4
1.3 O $CaCO_3$.	5
1.4 O $CaSiO_3$.	6
1.5 Aplicação da Wollastonita como Biomaterial.	8
1.6 O $CaGeO_3$.	12
1.7 O $CaSnO_3$.	14
1.8 O Escopo deste Trabalho.	16
2 Fundamentos Teóricos e Metodológicos	18
2.1 Introdução.	18
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer.	18
2.3 Estado Cristalino e o Teorema de Bloch.	19
2.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT).	23
2.5 O Método de Kohn-Sham.	26
2.6 A Aproximação da Densidade Local (LDA).	29
2.7 A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).	31

2.8	Densidade de Estados.	32
2.9	Pseudopotenciais.	34
2.10	Cálculo de Propriedades Ópticas em Cristais.	38
3	As Propriedades Eletrônicas e Ópticas do	
	CaSiO₃.	42
3.1	Introdução	42
3.2	Estrutura Cristalina do CaSiO ₃	42
3.3	Otimização da Geometria	43
3.4	Propriedades Ópticas e Eletrônicas na Aproximação LDA	46
3.5	Estrutura de Bandas e Densidade de Estados	48
3.6	Densidade de Estados Parcial	49
3.7	Propriedades Ópticas	54
4	As Propriedades Eletrônicas e Ópticas do	
	CaGeO₃.	68
4.1	Introdução	68
4.2	Estrutura Cristalina do CaGeO ₃	68
4.3	Otimização da Geometria	69
4.4	Propriedades Ópticas e Eletrônicas na Aproximação LDA	76
4.5	Estrutura de Bandas e Densidade de Estados	80
4.6	Densidade de Estados Parcial	80
4.7	Propriedades Ópticas	86
4.8	Propriedades Ópticas e Eletrônicas na Aproximação GGA	89
4.9	Estrutura de Bandas e Densidade de Estados	89
4.10	Densidade de Estados Parcial	96
4.11	Propriedades Ópticas	101
5	As Propriedades Eletrônicas e Ópticas do	

CaSnO₃.	112
5.1 Introdução	112
5.2 Estrutura Cristalina do CaSnO ₃	112
5.3 Otimização da Geometria	113
5.4 Propriedades Ópticas e Eletrônicas na Aproximação LDA . . .	120
5.5 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados	124
5.6 Densidade de Estados Parcial	124
5.7 Propriedades Ópticas	130
5.8 Propriedades Ópticas e Eletrônicas na Aproximação GGA . . .	133
5.9 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados	133
5.10 Densidade de Estados Parcial	140
5.11 Propriedades Ópticas	145
6 Conclusões e Perspectivas	156
Referências Bibliográficas	162

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina do sistema ABO_3	2
1.2	Estrutura cúbica ($Pm3m$) ideal (A) e estrutura ortorrômbica do $MgSiO_3$. As esferas azuis em (A) e as amarelas em (B) representam os íons Mg. Os íons Si estão posicionados nos centros de inversão dos octaedros amarelos em (A) e verdes em (B). Observe-se a distorção dos octaedros em (B) em relação a (A) [10].	3
1.3	A estrutura cristalina da wollastonita onde são vistos os tetraedros SiO_4	7
1.4	Diagrama do mecanismo de formação da apatita sobre a camada de wollastonita imersa em SBF [26].	10
1.5	Micrografia SEM mostrando MCSC sinterizado a $1100^\circ C$ (A) e a $1200^\circ C$ (B) [27].	11
1.6	Micrografia de SEM da $CaSiO_3$ amorfo (a) e cristalino (b) [28].	12
1.7	Estrutura cristalina ortorrômbica da perovskita $CaGeO_3$, na qual comparecem as cadeias de octaedros GeO_6 ligados pelo vértice e os cátions de cálcio (esferas). Os oxigênios ocupam sítios cristalograficamente distintos.	13
1.8	Estrutura do $CaSnO_3$ perovskita mostrando o efeito da pressão sobre as inclinações dos octaedros SnO_6 e os deslocamentos dos átomos O21 e O22 [44]. . .	15
3.1	O Cristal de $CaSiO_3$ observado através de várias perspectivas e a representação da zona de Brillouin para o cristal com simetria triclinica e grupo espacial P-1 .	44
3.2	Convenção para identificação dos átomos na célula unitária para comparação entre comprimentos e ângulos de ligação do cristal de $CaSiO_3$	45
3.3	No gráfico (a) encontramos a convergência da energia em relação ao passos da otimização e no gráfico (b) vemos as convergências logarítmicas na variação da energia(eV/átomo, quadrado), o deslocamento atômico máximo (\AA , círculo), a força máxima (eV/ \AA , triângulo cheio) e a tensão máxima (GPa, triângulo vazado)	47

3.4	Estrutura de bandas e densidade de estados total.	50
3.5	Banda de valência e DOS total.	51
3.6	Banda de condução e DOS total.	52
3.7	Bandas de valência e condução e DOS total.	53
3.8	Densidade de estados parcial para os átomos de cálcio e silício.	55
3.9	Densidade de estados parcial para os átomos de oxigênio.	56
3.10	Densidade de estados parcial e total no cristal de CaSiO_3	57
3.11	A função dielétrica nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina. 58	
3.12	O índice de refração nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra poli- cristalina.	59
3.13	A absorção nas polarizações 100, 010, 001, 110, 101 e para uma amostra poli- cristalina.	60
3.14	A reflectividade na polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina. 61	
3.15	A condutividade óptica nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra poli- cristalina.	62
3.16	A função perda nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina. 63	
4.1	O Cristal de CaGeO_3 observado através de várias perspectivas e a representação da zona de Brillouin para o cristal com simetria ortorrômbica e grupo espacial Pbnm.	71
4.2	Convenção para identificação dos átomos na célula unitária para comparação entre comprimentos e ângulos de ligação do cristal de CaGeO_3	72
4.3	No gráfico (a) encontramos a convergência da energia em relação ao passos da otimização e no gráfico (b) vemos as convergências logarítmicas na variação da energia(eV/átomo, quadrado), o deslocamento atômico máximo (Å, círculo), a força máxima (eV/Å, triângulo cheio) e a tensão máxima (GPa, triângulo vazado) ambos na aproximação LDA.	74

4.4	No gráfico (a) encontramos a convergência da energia em relação ao passos da otimização e no gráfico (b) vemos as convergências logarítmicas na variação da energia(eV/átomo, quadrado), o deslocamento atômico máximo (Å, círculo), a força máxima (eV/Å, triângulo cheio) e a tensão máxima (GPa, triângulo vazado) ambos na aproximação GGA.	75
4.5	Estrutura de bandas e densidade de estados total - LDA.	81
4.6	Banda de valência e DOS total - LDA.	82
4.7	Banda de condução e DOS total - LDA.	83
4.8	Bandas de valência e condução e DOS total - LDA.	84
4.9	Densidade de estados parcial para o átomo de cálcio - LDA.	86
4.10	Densidade de estados parcial para os átomos de oxigênio e germânio - LDA. . .	87
4.11	Densidade de estados parcial e total no cristal de CaGeO ₃ - LDA.	88
4.12	A função dielétrica nas polarizações 100, 010, 001, 111 e para uma amostra policristalina - LDA.	90
4.13	O índice de refração nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.	91
4.14	A absorção nas polarizações 100, 010, 001, 111 e para uma amostra policristalina - LDA.	92
4.15	A reflectividade na polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.	93
4.16	A condutividade óptica nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.	94
4.17	A função perda nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.	95
4.18	Estrutura de bandas e densidade de estados total - GGA.	97
4.19	Banda de valência e DOS total - GGA.	98
4.20	Banda de condução e DOS total - GGA.	99
4.21	Bandas de valência e condução e DOS total - GGA.	100
4.22	Densidade de estados parcial para o átomo de cálcio - GGA.	102
4.23	Densidade de estados parcial para os átomos de oxigênio e germânio - GGA. . .	103
4.24	Densidade de estados parcial e total no cristal de CaGeO ₃ - GGA.	104

4.25	A função diélica nas polarizações 100, 010, 001, 111 e para uma amostra policristalina - GGA.	106
4.26	O índice de refração nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.	107
4.27	A absorção nas polarizações 100, 010, 001, 111 e para uma amostra policristalina - GGA.	108
4.28	A reflectividade na polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.	109
4.29	A condutividade óptica nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.	110
4.30	A função perda nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.	111
5.1	O Cristal de CaSnO_3 observado através de várias perspectivas e a representação da zona de Brillouin para o cristal com simetria ortorrômbica e grupo espacial Pbnm.	115
5.2	Convenção para identificação dos átomos na célula unitária para comparação entre comprimentos e ângulos de ligação do cristal de CaSnO_3	116
5.3	No gráfico (a) encontramos a convergência da energia em relação ao passos da otimização e no gráfico (b) vemos as convergências logarítmicas na variação da energia(eV/átomo, quadrado), o deslocamento atômico máximo (Å, círculo), a força máxima (eV/Å, triângulo cheio) e a tensão máxima (GPa, triângulo vazado) ambos na aproximação LDA.	118
5.4	No gráfico (a) encontramos a convergência da energia em relação ao passos da otimização e no gráfico (b) vemos as convergências logarítmicas na variação da energia(eV/átomo, quadrado), o deslocamento atômico máximo (Å, círculo), a força máxima (eV/Å, triângulo cheio) e a tensão máxima (GPa, triângulo vazado) ambos na aproximação GGA.	119
5.5	Estrutura de bandas e densidade de estados total - LDA.	125
5.6	Banda de valência e DOS total - LDA.	126
5.7	Banda de condução e DOS total - LDA.	127

5.8	Bandas de valência e condução e DOS total - LDA.	128
5.9	Densidade de estados parcial para o átomo de cálcio - LDA.	130
5.10	Densidade de estados parcial para os átomos de estanho e oxigênio - LDA.	131
5.11	Densidade de estados parcial e total no cristal de CaSnO_3 - LDA.	132
5.12	A função dielétrica nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.	134
5.13	O índice de refração nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.	135
5.14	A absorção nas polarizações 100, 010, 001, 111, 110 e para uma amostra policristalina - LDA.	136
5.15	A reflectividade na polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.	137
5.16	A condutividade óptica nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.	138
5.17	A função perda nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.	139
5.18	Estrutura de bandas e densidade de estados total - GGA.	141
5.19	Banda de valência e DOS total - GGA.	142
5.20	Banda de condução e DOS total - GGA.	143
5.21	Bandas de valência e condução e DOS total - GGA.	144
5.22	Densidade de estados parcial para o átomo de cálcio - GGA.	146
5.23	Densidade de estados parcial para os átomos de oxigênio e estanho - GGA.	147
5.24	Densidade de estados parcial e total no cristal de CaSnO_3 - GGA.	148
5.25	A função dielétrica nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.	150
5.26	O índice de refração nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.	151
5.27	A absorção nas polarizações 100, 010, 001, 111, 110 e para uma amostra policristalina - GGA.	152
5.28	A reflectividade na polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.	153

5.29	A condutividade óptica nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.	154
5.30	A função perda nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.	155

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Os Materiais ABO_3 .

Os compostos com a estrutura cristalina perovskita têm despertado grande interesse nos pesquisadores por causa de sua diversidade de aplicações tecnológicas e pelas importantes implicações que seu estudo tem no contexto da geofísica do interior da Terra.

Estes materiais são genericamente denominados ABO_3 e têm sido especialmente investigados por exibirem propriedades ferroelétricas, piezoelétricas, dielétricas, semicondutoras e supercondutoras. Por exemplo, o titanato de bário, $BaTiO_3$, é uma perovskita com simetria cúbica que apresenta comportamento ferroelétrico e piezoelétrico de amplas aplicações industriais, sendo utilizada em capacitores, termistores, dispositivos piezoelétricos e optoeletrônicos [1]. Outros exemplos de perovskitas são o silicato de magnésio, $MgSiO_3$, e o silicato de ferro, $FeSiO_3$, que têm sido empregados como supercondutores cerâmicos [2], além do que estes materiais são os mais abundantes no manto inferior da Terra [3], fato que demonstra a importância do seu estudo.

As perovskitas ABO_3 idealmente, possuem uma simetria cúbica $Pm\bar{3}m$, sendo constituída por uma rede tridimensional de octaedros, BO_6 , que compartilham um de seus vértices. O cátion A ocupa o centro de um cubo definido por oito destes octaedros (ver Fig.1).

Em condições ambiente, relativamente poucos sistemas ABO_3 adquirem a estrutura de perovskita ideal com simetria cúbica $Pm\bar{3}m$, pois alguns tipos de distorção na rede têm sido observadas. Magyari-Köpe et al [4] identifica uma inclinação nos octaedros BO_6 ,

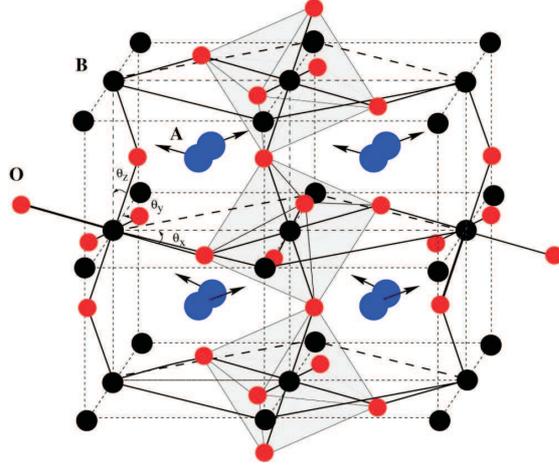


Figura 1.1: Estrutura cristalina do sistema ABO_3 .

produzidas por um número finito de rotações nas quais o cátion B preserva a simetria central, enquanto que o cátion A desloca-se para fora do centro da estrutura cúbica. Em algumas perovskitas, a rotação do octaedro pode ser muito pequena, como no caso do $CaSiO_3$ [5], ou pode ser nula a baixas pressões e temperaturas, como no material $SrZnO_3$ [6]. A inclinação dos octaedros é mais significativa na perovskita $MgSiO_3$ [7], levando a uma rede mais distorcida em relação a estrutura cúbica ideal, com o aumento da pressão e temperatura, ou conduzindo a uma rede menos distorcida em se tratando do $ScAlO_3$ [8].

Wentzcovitch, Ross e Price [9] estabeleceram, utilizando cálculos ab initio e dinâmica molecular, que a perovskita $MgSiO_3$ mantém uma estrutura cristalina ortorrômbicamente distorcida em relação a estrutura cúbica ideal nas condições físicas do manto inferior, enquanto o $CaSiO_3$ mantém a simetria cúbica. A mesma conclusão é apontada por Karki et al [10] em outro trabalho mais recente, isto é, com o aumento da pressão o $MgSiO_3$ estabiliza-se numa estrutura ortorrômbica (ver Fig. 2). Desta vez, tendo aplicado cálculo de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), dentro da aproximação da densidade local (LDA), foi determinada a relação de dispersão de fônons para o $MgSiO_3$ submetido a pressões, que variavam até 150 GPa, e a densidade de estados, além de outras quantidades termodinâmicas. A motivação expressa nestes trabalhos direciona-se ao entendimento da estrutura e do comportamento deste mineral, sob as condições do manto, uma vez que o mesmo é a principal espécie formadora do interior do

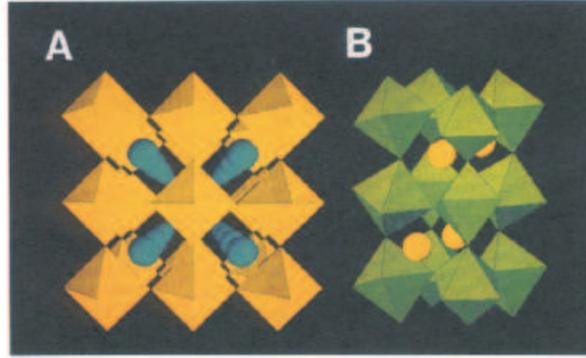


Figura 1.2: Estrutura cúbica ($Pm\bar{3}m$) ideal (A) e estrutura ortorrômbica do $MgSiO_3$. As esferas azuis em (A) e as amarelas em (B) representam os íons Mg. Os íons Si estão posicionados nos centros de inversão dos octaedros amarelos em (A) e verdes em (B). Observe-se a distorção dos octaedros em (B) em relação a (A) [10].

planeta.

As perovskitas $SrTiO_3$ e $SrZnO_3$ foram estudadas experimentalmente por Ligny e Richet [11] que determinaram suas capacidades térmicas e expansões térmicas, além das transições de fase do $SrZnO_3$, através de técnicas de difração de raios X e calorimetria. Neste caso, as inclinações nos octaedros ZnO_6 são apontadas como estando relacionadas às entalpias e entropias de transição, e com a magnitude do desvio angular inicial presente na fase de temperatura menor, o que estabelece efeitos térmicos das transições.

O titanato de cálcio, $CaTiO_3$, foi apontado como um material indicado para imobilização de lixo radioativo [11], e, da mesma forma que as perovskitas óxidas em geral, tem aplicações industriais devido a sua diversidade de propriedades físicas. Lemanov et al [12] realizaram medidas de constante dielétrica com variação de temperatura tendo demonstrado que, em baixas temperaturas, a constante dielétrica do $CaTiO_3$ é maior que a do TiO_2 rutila. Através de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade, Wu et al [13] identificaram as estruturas cristalinas assumidas pelo titanato de cálcio nas fases $Pbnm$, $Pm\bar{3}m$ e $Cmcm$ que ele experimenta variando-se a pressão, e apontam para a impossibilidade das transições fase ortorrômbica para cúbica ocorrerem sob alta pressão em temperatura ambiente.

O $ScAlO_3$ tem sido considerado um protótipo de estrutura perovskita [13], mantendo estreita analogia com a estrutura do $MgSiO_3$, sendo material útil para a interpretação

do comportamento de outros compostos ABO_3 . Magyari-Köpe et al [14] determinou a equação de estado e a expansão térmica do $ScAlO_3$, assim como suas propriedades estruturais na dependência da pressão através de cálculos *ab initio*. Neste contexto, o $ScAlO_3$ é reconhecido como um dos mais importantes materiais no âmbito das Ciências da Terra.

Observando estes vários trabalhos, podemos notar que o interesse em demonstrar o mecanismo e a origem das distorções na rede cristalina, responsáveis por levar os sistemas ABO_3 de uma estrutura de mais alta simetria para uma de simetria mais baixa, de um modo geral, tem dominado a atenção dos pesquisadores, uma vez que tais mecanismos não são completamente conhecidos.

Os modelos teóricos para as perovskitas, cálculos de primeiros princípios baseados em dinâmica molecular ou na teoria do funcional da densidade (DFT), enfocam os problemas de determinação das simetrias próprias de cada fase alcançada por estes materiais em várias condições de temperatura e pressão, bem como o estabelecimento de dados termodinâmicos e equações de estado tendo em vista a aplicação tecnológica destes materiais. Também é possível identificar um forte direcionamento dos trabalhos no sentido de investigar o comportamento de perovskitas em condições similares às existentes no manto terrestre e, então, prever possíveis características geofísicas desta região. Paralelamente, podemos observar que a motivação de alguns trabalhos é o cálculo de propriedades elásticas por métodos *ab initio*, tendo em vista que tais propriedades, presentes em materiais que dominam o ambiente do manto, seriam determinantes quanto ao estabelecimento da velocidade de propagação de ondas sísmicas e da composição desta região [15].

1.2 Os Materiais $CaXO_3$ ($X = C, Si, Ge, Sn$).

Na família das perovskitas, podemos reconhecer uma importante classe de materiais que estão incluídos no conjunto de sistemas ABO_3 , mas que possuem o cátion de cálcio, Ca, presente na posição da espécie A. Usualmente estes compostos são chamados de Ca-perovskitas, podendo ser encontrados os átomos de irídio, titânio, chumbo e carbono, entre outros, na posição B. No presente trabalho, nos restringiremos aos átomos do grupo

IV da tabela periódica silício, germânio e estanho ocupando a posição da espécie B.

1.3 O CaCO_3 .

O carbonato de cálcio, CaCO_3 , embora não pertencendo a família das perovskitas, deve ser mencionado como integrante do conjunto de materiais ABO_3 . São conhecidos três polimorfos do CaCO_3 , a saber, a calcita, aragonita e a vaterita. Alguns trabalhos importantes sobre a calcita tratam das transições de fase induzidas por pressão que ela experimenta e a determinação da estrutura cristalina que adquire [16]. A explicação do mecanismo que comanda este processo, bem como a simetria alcançada em cada fase, tem atraído a atenção de alguns pesquisadores. Por exemplo, Guymont [17] aponta que uma rotação ordenada dos grupos CO_3 em camadas adjacentes deve ocorrer de modo a manter uma translação de rede romboédrica na célula monoclinica.

Paralelamente, alguns estudos experimentais relacionados a medida da temperatura de transição de fase tem sido realizados para estabelecer a ordem e a seqüência das transições [18] [19]. A calcita é a forma termodinamicamente mais estável, com aplicações industriais de interesse em plásticos, pigmentos e papéis [20], além da utilização em materiais para implantes [21]. A produção e caracterização de micro e nanopartículas de CaCO_3 têm despertado grande a atenção devido sua aplicação biomédica como veículo para drogas [22] e marcadores biológicos [23].

Recentemente, cálculos de primeiros princípios realizados por Medeiros *et al* [84] foram feitos com vistas a determinação da estrutura eletrônica e das propriedades ópticas de cada polimorfo do CaCO_3 . No caso da calcita, tais cálculos possibilitaram um estudo de confinamento de excitons [24], cujos resultados são fundamentais para as aplicações biológicas. A vaterita é a forma menos estável, conseqüentemente não tem sido amplamente pesquisada, não obstante sua estrutura eletrônica, geometria cristalina e absorção óptica foram determinadas *ab initio* através da teoria do funcional da densidade revelando boa concordância com os resultados experimentais [25].

A aragonita é a fase metaestável do CaCO_3 , sendo constituinte da estrutura de conchas de moluscos. Curiosamente, a estrutura cristalina da aragonita foi determinada 82 anos atrás por Bragg [26]. No entanto, nenhum estudo teórico sobre suas propriedades estruturais e eletrônicas foi desenvolvido até tais propriedades receberem um tratamento via cálculos de primeiros princípios (DFT), onde foram estabelecidos os parâmetros estruturais, estrutura de bandas, densidade de estados e massas efetivas de portadores [27].

1.4 O CaSiO_3 .

O silicato de cálcio, CaSiO_3 , é o terceiro material mais abundante existente no manto inferior (profundidade entre 500 e 2900 Km) da Terra, participando em cerca de 7 % do seu volume [28]. Este composto constitui-se num importante foco de investigação para a compreensão da física e da química do manto, além de fornecer indícios da estabilidade desta região do interior do planeta. Acredita-se que o CaSiO_3 na estrutura da perovskita é a principal fase encontrada no manto, sendo essencial o estudo de suas propriedades, não apenas pelos aspectos relacionados aos problemas de física fundamental, mas para a interpretação de dados sísmicos na medida em que a influência das propriedades elásticas dos minerais naquela região é determinante [29].

Para Liu e Ringwood [28], o CaSiO_3 cristaliza-se na estrutura de perovskita cúbica quando sujeita à pressão de 16 GPa e à temperatura de 1800 K, submetendo-se a um processo de amorfização quando descomprimida. Magyari-Köpe et al [5], realizando cálculos de primeiros princípios, concluíram que o CaSiO_3 assume uma fase ortorrômbica (Pbnm), que é energeticamente mais favorável, tendo em vista ser pequena a rotação apresentada pelos octaedros SiO_6 . Em baixas temperaturas e pressões até 150 GPa a estrutura cúbica mantém-se instável. Jung e Ogamov [30] apresentaram um trabalho, no qual utilizaram o teoria do funcional da densidade com as aproximações GGA e LDA para estudar a evolução do CaSiO_3 perovskita no intervalo de pressão de 0 a 150 GPa, obtendo a simetria ortorrômbica para pressões até 14,2 GPa e tetragonal para pressões maiores. Observamos, portanto que, acompanhando uma tendência geral no estudo dos demais

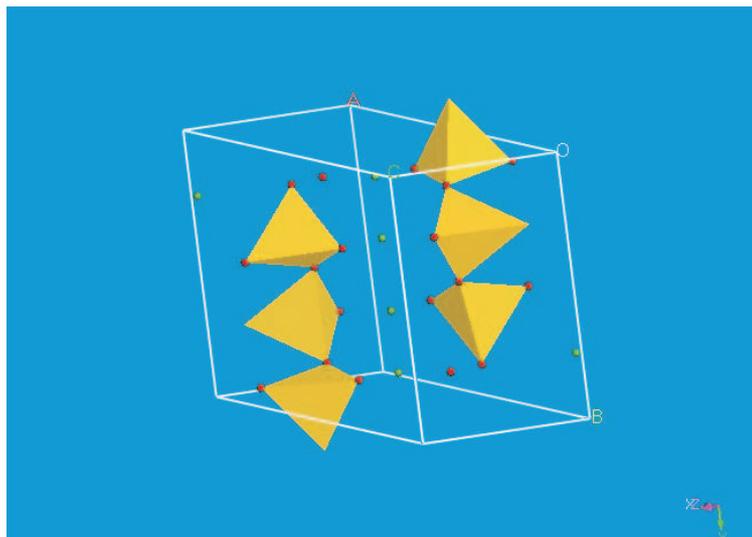


Figura 1.3: A estrutura cristalina da wollastonita onde são vistos os tetraedros SiO_4 .

tipos de perovskitas, conforme mencionado, o estabelecimento da estrutura cristalina e das transições de fase experimentadas pelo silicato de cálcio em altas pressões constituem um foco de intensa investigação e disputa, tanto teórica como experimental.

O polimorfo mais comum do CaSiO_3 é formado pelo metamorfismo de rochas calcáreas silicosas (limestones) a temperaturas em torno de 450°C , usualmente ocorrido em regiões vulcânicas. Este material, normalmente chamado de wollastonita, tem uma estrutura triclínica (P1-), sendo esta a forma estável do CaSiO_3 em condições ambientes [31]. A estrutura cristalina da wollastonita é constituída por tetraedros SiO_4 , ligados por um vértice, formando um encadeamento separado por camadas de octaedros de CaO_6 . Os tetraedros estão ligados aos octaedros através do compartilhamento de arestas, faces e vértices, sendo os octaedros conectados entre si pelas arestas (ver fig. 3) [32].

Mihailova et al [33] apresentou um trabalho no qual foram modelados os espectros Raman e infravermelho da wollastonita na forma cristalina e vítrea. Para isto, o espectro vibracional do sistema analisado foi modelado numa aproximação de cluster que melhor representasse a ordenação de curto e médio alcance das redes Si - O e Ca - O na estrutura cristalina, em condições periódicas (fase cristalina) e não-periódica (vidro). O método utilizado consistiu na criação de clusters a partir da célula unitária da wollastonita na fase cristalina triclínica e então variou-se, randomicamente, as posições atômicas das ca-

madadas para simular a fase vítrea. As frequências e o deslocamento dos átomos foram obtidos através do cálculo da matriz dinâmica cuja solução é encontrada no método apresentado por Furukawa et al [34]. Os resultados foram comparados a dados experimentais e demonstraram que a interação entre os átomos Ca e Si é mais intensa na forma vítrea da wollastonita do que na sua forma cristalina.

Utilizando técnicas de simulação atômica, Kundu et al [35] calculou a estabilidade do cristal pelo modelo do potencial obtendo a minimização da energia da wollastonita e a energia de superfície, que é indicativo da estabilidade desta região, foi obtida pelo código METADISE (minimum energy techniques applied to dislocation, interface and surface energies), através da modelagem de sete superfícies predominantes, a saber, 100, 001, 102, 101, 011, 111 e 110. A substituição do íon Ca^{2+} pelo íon Si^{4+} das primeiras camadas da superfície é indicada como mais energeticamente favorável, o que explicaria o fenômeno de alta dissolução, reportado na literatura, presente nesta região do cristal.

Reconhecendo a importância da wollastonita para a indústria e mineralogia, Swamy e Dubrovinsky [31] calcularam, utilizando métodos de dinâmica de rede (algoritmo GEMIN de minimização de energia livre), a sua entalpia, entropia, a capacidade térmica a pressão constante e o volume molar procedendo, então, com a minimização da diferença entre o valor calculado e o correspondente dado experimental desenvolvida com o algoritmo otimizador PARROT no software termodinâmico Thermo-Calc (versão K, 1993). Para estes pesquisadores, a determinação de dados termodinâmicos para a fase triclinica, em particular, e para outros polimorfos do CaSiO_3 é essencial à compreensão de sua estabilidade no ambiente de formação de rochas e de seu comportamento em processos industriais.

1.5 Aplicação da Wollastonita como Biomaterial.

A pesquisa direcionada ao desenvolvimento de materiais que podem ser integrados aos tecidos de organismos vivos constitui-se num advento marcante dentro da ciência de materiais. Os chamados biomateriais despertam o interesse de vários grupos na comunidade científica, devido a importância que representam para a manutenção da vida humana, na medida em que a substituição ou o reparo de tecidos vivos é uma realidade e uma necessi-

dade crescente na medicina como um todo. Neste contexto, um fator decisivo apresenta-se de forma preponderante, a saber, o problema de rejeição por parte do corpo humano dos tecidos ou materiais implantados.

Desde o início dos anos 80, o estudo de biomateriais utilizáveis em implantes ósseos e tecidos duros (hard tissue) se intensificou no sentido de melhor compreender o chamado mecanismo de integração óssea ou osteointegração osso/implante. No âmbito destas pesquisas, alguns materiais como os fosfatos de cálcio, biovidros e vidro-cerâmicas na forma de pó, grãos ou bulk tem sido aplicados clinicamente na atualidade devido a propriedade que apresentam de colar-se ao tecido ósseo. Uma característica comum a todos estes materiais é permitirem a formação de uma camada do tipo hidroxiapatita sobre a sua superfície, quando exposta a um fluido corpóreo simulado (SBF-simulated body fluid) de modo a manter o material substrato não afetado. O produto do tipo hidroxiapatita (HA-like) é muitas vezes referido como um composto apatita biológico de fosfato de cálcio não estequiométrico, cuja formação é indicada como condição essencial para o implante ósseo ligar-se ao tecido vivo [36].

Quando um biomaterial é implantado no corpo humano, a sua superfície entra em contato direto com células vivas e, no caso de implantes ou enxertos ósseos, a bioatividade do material mediada pela macroporosidade (poros com diâmetro entre 150 e 600 μ m) que apresenta, promoverá um novo crescimento interno do tecido ósseo, enquanto a biodegradação controlada do biomaterial inicialmente implantado terá permitido a osteocondução e, finalmente, a osteosubstituição que são mecanismos intervenientes no processo de restauração do tecido [37].

Desde os anos 90, o CaSiO_3 wollastonita cerâmico tem sido estudado como material artificial para implantes ósseos e dentários. Este material tem demonstrado boa bioatividade e biocompatibilidade, na medida em que a taxa de formação de hidroxiapatita sobre a cerâmica de CaSiO_3 é mais rápida do que outros vidros e vidros-cerâmicos biocompatíveis em solução de fluido corpóreo simulado (SBF) [37][38].

Neste contexto, X. Liu et al [37][38] obteve a deposição de uma camada de wollastonita pulverizada a plasma sobre um substrato de liga de titânio, a qual foi imersa em SBF por um dia. O mecanismo de formação de apatita ocorre de modo tal que os íons de cálcio da camada de wollastonita dissolvem-se na solução SBF e incrementam o produto da

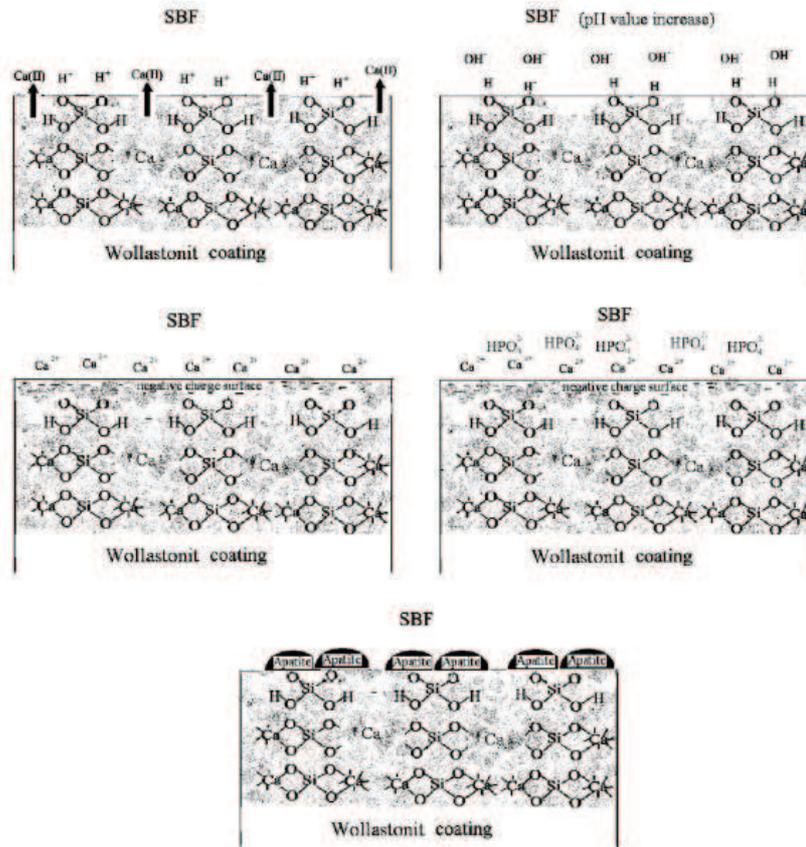


Figura 1.4: Diagrama do mecanismo de formação da apatita sobre a camada de wollastonita imersa em SBF [26].

atividade iônica da apatita através de troca com o íon H^+ , levando a formação de silanol ($\text{Si} - \text{OH}$) na superfície da camada e ao aumento do valor do pH na interface favorecendo o surgimento de sítios para a nucleação da apatita e, conseqüentemente, levando a sua precipitação. Uma vez formados os núcleos de apatita, o seu crescimento espontâneo dar-se-á pelo consumo de íons de cálcio e fosfato presentes na solução SBF. Na Fig. 4 [37], vemos um quadro ilustrativo deste mecanismo.

K. Lin et al [39] apresentou um trabalho experimental pioneiro, no qual sintetizou pós de CaSiO_3 através da reação de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Depois de precipitado e secado, o pó foi calcinado a 800°C para a obtenção da fase cristalina do CaSiO_3 e misturado mecanicamente com a substância indutora de porosidade polietileno glicol (PEG), seguindo-se, então a prensagem uniaxial a 14 MPa a seco sobre disco de aço inoxidável para confecção de amostras. O objetivo proposto foi de investigar os fatores intervenientes nas propriedades mecânicas e estruturais do silicato de cálcio cerâmico

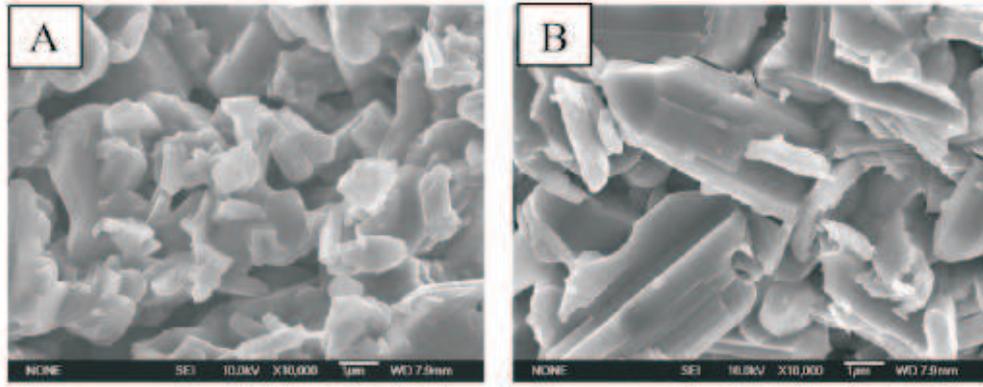


Figura 1.5: Micrografia SEM mostrando MCSC sinterizado a 1100°C (A) e a 1200°C (B) [27].

macroporoso (MCSC) que comparecem na sua preparação, tais como, o processo de sinterização, quantidade de porogênicos e tamanho de suas partículas, além dos tipos de pós constitutivos do CaSiO_3 (amorfo ou cristalino). A microscopia eletrônica de varredura (SEM), demonstrou que as partículas do pó da fase cristalina do CaSiO_3 atingiram tamanhos que variavam entre 45 e 150 μm , enquanto que o tamanho dos poros variavam entre 125 e 500 μm . Neste contexto, é importante salientar a necessidade da presença de poros em biomateriais utilizados em implantes de tecidos, devido a necessidade de proliferação e diferenciação de células infiltradas provenientes do tecido vivo circundante que se desenvolverão dentro dos poros, promovendo a biointegração.

Num trabalho recente de X. Wan et al [40], encontramos a apresentação de um método experimental para obtenção de pó em nanofase amorfa e cristalina do CaSiO_3 , enquanto que em estudos anteriores os materiais de silicato de cálcio foram preparados em escala micrométrica. Os resultados dos testes in vitro destes materiais, quando expostos a SBF, revelaram que apenas na superfície da amostra feita com o nanopó de CaSiO_3 na fase cristalina ocorreu a formação hidroxiapatita. A caracterização do pó foi feita através de medidas térmicas de TG e DTA e difração de raios X. Os pós foram prensados em formato de discos a 50 MPa e sinterizados a 600°C para formar o material bulk. As amostras foram submetidas a microscopia eletrônica de varredura (SEM), tendo revelado a formação de partículas alongadas com diâmetro de 40 nm e comprimento de cerca de 300 nm para o CaSiO_3 amorfo, e de grãos esferóides com diâmetro de 90 nm no CaSiO_3 cristalino. Abaixo vemos na figura 5 o SEM da fase amorfa (a) e da fase cristalina (b).

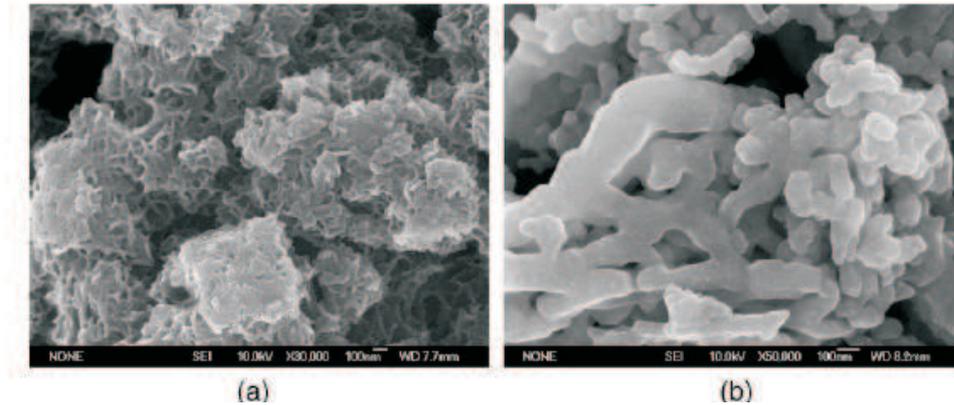


Figura 1.6: Micrografia de SEM da CaSiO_3 amorfo (a) e cristalino (b) [28].

1.6 O CaGeO_3 .

O germanato de cálcio, CaGeO_3 , é um material representante da família das perovskitas, à semelhança do CaSiO_3 , mas diferentemente deste mantém uma estrutura cristalina ortorrômbica, Pbnm , em condições ambientes. A rede tridimensional de octaedros GeO_6 ligados pelo vértice que compõem a estrutura desta perovskita, encontram-se inclinados em relação à simetria cúbica ideal, $\text{Pm}3\text{m}$, e o íon de cálcio, Ca , ocupa o centro de um cubo formado por oito octaedros de maneira idêntica ao silicato de magnésio, MgSiO_3 , anteriormente referido.

O mecanismo pelo qual estas distorções nos octaedros ocorrem é explicado em vários artigos que apresentam, em geral, uma mesma interpretação para este fenômeno. Isto é, as perovskitas ortorrômbicas tendem a se transformar numa estrutura menos distorcida e, posteriormente, numa simetria cúbica com o aumento da pressão e, de modo inverso, elas tendem a uma estrutura mais distorcida com a diminuição da pressão devido a superposição (overlap) dos cátions A se tornar mais pronunciada comparada a do cátion B provocando um deslocamento (shift) dos estados semi-internos (semicore) de A para os estados de valência [4]. Vemos, portanto, que as razões para este comportamento geral das perovskitas reside na estrutura eletrônica dos átomos A e B, e do relacionamento entre elas na estrutura cristalina.

Uma aplicação possível para o CaGeO_3 é a sua utilização como matéria prima na produção de circuitos integrados, através de uma tecnologia conhecida por LTCC (low-

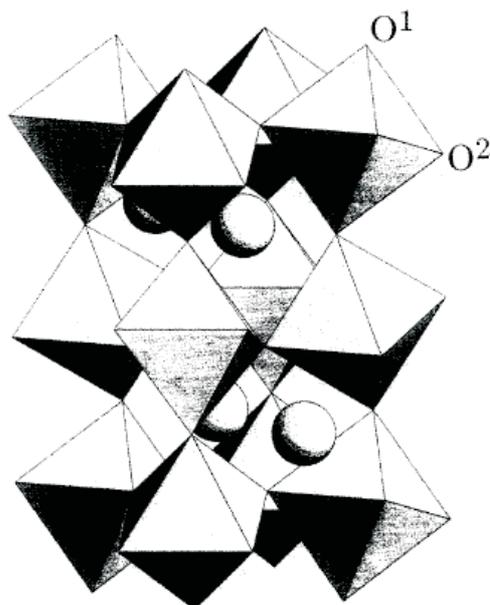


Figura 1.7: Estrutura cristalina ortorrômbica da perovskita CaGeO_3 , na qual comparecem as cadeias de octaedros GeO_6 ligados pelo vértice e os cations de cálcio (esferas). Os oxigênios ocupam sítios cristalograficamente distintos.

temperature co-fired ceramic). Um módulo LTCC consiste de várias camadas de material substrato contendo elementos de circuitos como indutores, capacitores, ressonadores e filtros que são interconectados para formar um chip eletrônico multifuncional. O desenvolvimento desta nova tecnologia encontra-se nos seus primeiros estágios [41], quando comparada a tecnologia convencional das placas de circuito impresso utilizadas na indústria eletrônica. As propriedades do CaGeO_3 que o tornam um material indicado para a produção dos sistemas LTCC são a baixa perda dielétrica e baixa permissividade.

Alguns estudos foram realizados com CaGeO_3 submetido a altas pressões e temperaturas com o objetivo de entender o comportamento dos materiais que predominam no interior da Terra, quais sejam, o MgSiO_3 e o CaSiO_3 uma vez que nas condições em que se encontram no manto inferior não há acesso a observação direta e a estrutura do CaGeO_3 é semelhante a daqueles sob certas condições experimentais. Este campo de investigação constitui uma área que tem captado o interesse dos pesquisadores sobre o CaGeO_3 .

Kojitani et al [42], reconhecendo a importância de compreender o comportamento da perovskita CaSiO_3 em altas pressões e temperaturas e, em particular, que a quantificação de suas propriedades termodinâmicas é necessária para o entendimento de sua estabili-

dade, propôs o estudo calorimétrico de um sistema composto por uma solução sólida de CaSiO_3 - CaGeO_3 na forma perovskita, partindo inicialmente da solução sólida precursora de CaSiO_3 - CaGeO_3 na forma wollastonita a qual foi submetida a alta pressão. Tal procedimento revelou-se necessário porque o CaSiO_3 perovskita amorfiza-se em pressões ambientes, mantendo esta característica indefinidamente e tornando impossível as medidas calorimétricas na fase perovskita. A correlação existente entre os fatores geofísicos e as propriedades e estruturas dos materiais presentes no manto tem influenciado fortemente a motivação deste trabalho de Kojitani e seus colaboradores como é possível observar.

Um experimento, utilizando absorção de raios X (EXAFS - extended x-ray absorption fine structure) com amostras sobre pressão, realizado por Andrault e Poirier [6] para investigar as distorções das perovskitas BaZrO_3 , SrZrO_3 e CaGeO_3 em relação à simetria cúbica ideal, revelou que na fase ortorrômbica do CaGeO_3 os octaedros de GeO_6 tornam-se menos inclinados com o aumento da pressão, levando o cristal a uma simetria tetragonal ao atingir 12 GPa e evolui para a simetria cúbica, não atingida no experimento, a pressões superiores a 23 GPa. O SrZrO_3 oferece, segundo os autores, uma pista para prever a evolução da distorção existente no MgSiO_3 nas pressões presentes no manto, justificando o estudo destes materiais. Paralelamente, Magyari-Köpe et al [4] confirma este ponto predizendo que o CaGeO_3 transforma-se numa estrutura cúbica a baixas pressões.

Os efeitos da temperatura e pressão sobre os modos vibracionais do CaGeO_3 tetragonal foram estudados através de espectroscopia Raman, tendo em vista a determinação do comportamento anarmônico desta fase o que foi confirmado [43]. As propriedades vibracionais desta fase do CaGeO_3 estão diretamente ligadas as suas propriedades termodinâmicas, sendo o estudo do seu comportamento vibracional apontado como essencial ao entendimento da estabilidade do manto. Novamente, encontramos o aspecto preponderante do trabalho como sendo a derivação de propriedades do manto, a partir da caracterização das propriedades do material.

1.7 O CaSnO_3 .

A estrutura cristalina do estanato de cálcio, CaSnO_3 , é constituída por octaedros

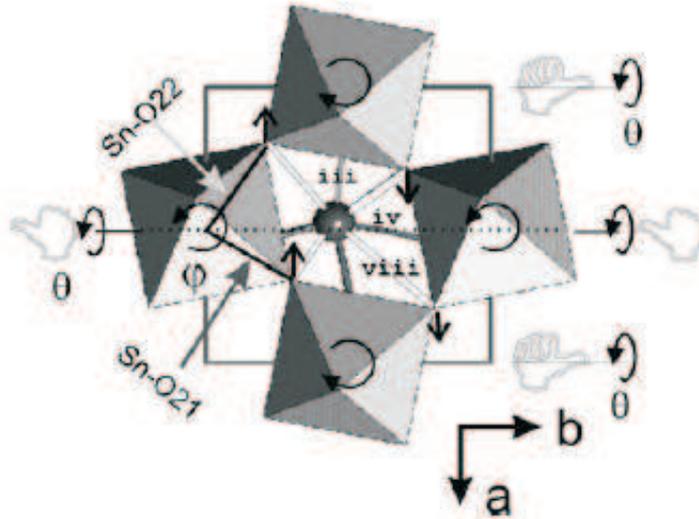


Figura 1.8: Estrutura do CaSnO_3 perovskita mostrando o efeito da pressão sobre as inclinações dos octaedros SnO_6 e os deslocamentos dos átomos O21 e O22 [44].

SnO_6 ligados pelo vértice, formando uma fileira encadeada à semelhança do CaGeO_3 visto anteriormente na figura 6. Como a maioria dos compostos ABO_3 , o octaedro SnO_6 está disposto numa célula unitária de simetria ortorrômbica (Pbnm), em condições ambientes, derivada da estrutura cúbica ideal ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) através da distorção do octaedro.

Zhao et al [44], utilizou um monocristal de CaSnO_3 e, após tratá-lo convenientemente, efetuou medidas de difração de raios X à temperatura ambiente e à pressão de 7 GPa para demonstrar o mecanismo de compressão que ocorre a este material. Foram observadas importantes alterações nos comprimentos das ligações Sn - O e nas inclinações dos ângulos entre os octaedros SO_6 , sendo que estes apresentaram compressão anisotrópica e que sua distorção cresce com o aumento da pressão. Além disso, o estudo revelou que o sítio SnO_6 é menos compressível do que o sítio CaO_{12} , indicando que a estrutura do CaSnO_3 é influenciada por ambos os sítios.

As propriedades elásticas do CaSnO_3 foram medidas por interferometria ultrasônica e difração de raios X em altas pressões por Kung et al [45]. Os dados foram coletados de uma amostra monocristalina e revelaram que o CaSnO_3 perovskita não experimenta transições de fases abaixo de 8,5 GPa em temperatura ambiente. Uma suave diminuição do volume e parâmetros da célula com o aumento da pressão foi detectado, com o eixo cristalográfico b menos compressível do que os eixos a e c, que tem compressibilidades

semelhantes, levando a conclusão de que o CaSnO_3 se torna mais distorcido com o aumento da pressão, diferentemente do CaGeO_3 que se torna menos distorcido com o aumento da pressão.

Um experimento de difração de nêutrons, a temperatura de 300 K, em perovskitas da classe $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{SnO}_3$ e $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{SnO}_3$, com os valores $x = 0,0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8$, Mountstevens et al [46], estabeleceu que todos os membros do primeiro tipo de perovskita pertencem ao grupo espacial Pbnm e possuem sistema cristalino ortorrômbico. A utilização do CaSnO_3 como matéria prima de capacitores e como absorvente de gases a base de óxidos de nitrogênio foi colocada como destaque para o estudo do material.

As aplicações do CaSnO_3 tem sido indicadas por vários autores, sendo as principais a sua utilização como componente de elementos dielétricos cerâmicos [47], atingindo altas densidades e sinterabilidade com baixa impureza e como sensores e eletrodos de baterias [48]. A motivação presente nos trabalhos citados anteriormente para o CaSiO_3 e o CaGeO_3 quanto às implicações do seu estudo na compreensão de perovskitas existentes no manto inferior também é apontada para o CaSnO_3 [44], constituindo-se num ambiente de referência próprio sob o qual a pesquisa destes materiais tem sido realizada.

1.8 O Escopo deste Trabalho.

Neste trabalho de tese, temos apresentado nos itens anteriores desta introdução uma revisão ampla dos trabalhos mais relevantes que abordam os problemas associados às perovskitas, bem como uma descrição da sua estrutura cristalina e transições de fase que apresenta em diversas condições. Dentre elas nos detivemos mais particularmente nas chamadas Ca-perovskitas, isto é, o CaSiO_3 , o CaGeO_3 e o CaSnO_3 para as quais uma descrição mais detalhada de sua estrutura e das aplicações mais importantes destes materiais foram mostradas. No entanto, podemos observar a existência de uma lacuna quanto ao tratamento de problemas relativos à estrutura eletrônica e propriedades ópticas das Ca-perovskitas mencionadas, pelo menos até onde é do nosso conhecimento.

No segundo capítulo da tese, apresentaremos uma fundamentação teórica na qual estabelecemos os pressupostos básicos 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, além do cálculo *ab initio* em sistemas periódicos e do cálculo de propriedades ópticas em cristais, com vistas a dar suporte ao conjunto de resultados teóricos obtidos.

O terceiro capítulo, mostraremos as propriedades ópticas e eletrônicas do cristal de CaSiO_3 na fase wollastonita (triclínica). Uma apresentação geral do *software* utilizado foi contemplada neste capítulo para situar a nossa metodologia de cálculo. A otimização da geometria da molécula, as densidades eletrônicas, a estrutura de bandas e as estimativas de *band gap* e de massas efetivas foram obtidos na aproximação LDA, uma vez que a aproximação GGA para este material impõe um alto custo computacional.

O quarto e o quinto capítulos tratam, respectivamente, da apresentação dos resultados para os cálculos das propriedades ópticas e eletrônicas do CaGeO_3 e CaSnO_3 . De modo análogo ao que foi feito para o CaSiO_3 , a otimização da geometria, as densidades eletrônicas, as estruturas de bandas e as estimativas de *band gap* e de massa efetiva nas aproximações LDA e GGA foram obtidos e comparados.

O sexto e último capítulo da tese trata das conclusões e perspectivas de novos trabalhos motivados pela nossa exposição.

CAPÍTULO 2

Fundamentos Teóricos e Metodológicos

2.1 Introdução.

Neste capítulo faremos uma exposição das principais teorias e conceitos que dão suporte às metodologias de cálculo e códigos adotados no estudo dos cristais de CaSiO_3 , CaGeO_3 e CaSnO_3 objetos deste trabalho. A predição das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de materiais a partir de cálculos de primeiros princípios é um tema dominante na física do estado sólido na atualidade, fato que por si justifica esta apresentação.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer.

Um sistema constituído por um número de elétrons N_e e de núcleos atômicos N_n tem o seu hamiltoniano expresso a seguir, o qual possui termos de interação coulombiana elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo.

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M_I} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{J=I+1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \end{aligned} \quad (2.1)$$

onde os elétrons são rotulados com letras minúsculas e os núcleos com letras maiúsculas. Podemos escrever o operador \hat{H} como a soma dos termos, nesta ordem, energia cinética dos elétrons, energia cinética dos núcleos, energia potencial coulombianas de interação elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo.

$$\hat{H} = T_e(\mathbf{r}) + T_n(\mathbf{R}) + V_{e-n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{e-e}(\mathbf{r}) + V_{n-n}(\mathbf{R}) \quad (2.2)$$

sendo que cada termo está associado à equação 2.1 pelas seguintes relações

$$T_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m_e} \quad (2.3)$$

$$T_n(R) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M_I} \quad (2.4)$$

$$V_{e-n}(r, R) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (2.5)$$

$$V_{e-e}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.6)$$

$$V_{n-n}(R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{J=I+1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.7)$$

Os núcleos possuem mais massa que os elétrons de modo que o termo de energia cinética nuclear pode ser considerado pequeno se comparado com a energia cinética dos elétrons. A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em considerar que o movimento dos núcleos não influencia o movimento dos elétrons, o que equivale assumir que os núcleos estão em repouso, sendo que cada um deles comparece como uma carga positiva externa envolvida por uma nuvem eletrônica. Como consequência, o termo de energia cinética nuclear não figura na equação 2.2 e o termo de energia potencial nuclear se reduz a uma constante. O hamiltoniano descrito na equação 2.2 reduz-se a

$$H = T_e(r) + V_{e-n}(r, R) + V_{e-e}(r). \quad (2.8)$$

2.3 Estado Cristalino e o Teorema de Bloch.

Um cristal é um material formado por átomos que se encontram estruturados através da repetição periódica de uma entidade básica chamada célula unitária primitiva. As

posições e os tipos dos núcleos atômicos na célula primitiva determinam uma base, nas quais um conjunto de translações sucessivas produzirão uma estrutura periódica espacial, uma de rede de pontos distribuídos repetidamente, conhecida como rede de Bravais. As translações possíveis efetuadas sobre a célula unitária para formar a rede cristalina determina um grupo, estes devem ser acrescidos a um outro grupo que é o conjunto de operações de simetria (centro de inversão, rotações e reflexões) que não alteram a estrutura do cristal [50].

Um ponto da rede de Bravais, que localiza um sítio da rede, é obtido pela expressão:

$$\mathbf{R}(n_1, n_2, n_3) = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (2.9)$$

onde \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são vetores primitivos da rede e n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros. Os vetores primitivos não são únicos, assim como a célula primitiva. O volume da célula primitiva é sempre o mesmo, independentemente de qual seja a célula adotada, de modo que podemos expressá-lo através dos vetores primitivos da rede de Bravais.

$$\Omega_{CP} = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| \quad (2.10)$$

A célula de Wigner-Seitz de um sistema cristalino é aquela, dentre as muitas células unitárias possíveis, com o menor volume e que mantém a mesma simetria da rede. Esta célula é construída traçando-se retas entre um ponto da rede e seu vizinho mais próximo e, em seguida, tomando-se planos perpendiculares às retas e que dividem estes segmentos em duas partes iguais. A célula de Wigner-Seitz é composta pelo poliedro formado pela interseção destes planos, tendo como centro o ponto da rede inicialmente tomado [50]. A importância da célula de Wigner-Seitz reside na sua íntima relação com a chamada zona de Brillouin, que discutiremos mais adiante.

Uma estrutura cristalina é descrita pelo conjunto de operações de simetria a que é submetida, mas que a mantém inalterada. Se considerarmos as operações de simetria pontual, obteremos 32 combinações diferentes de elementos de simetria. São os 32 grupos pontuais que se distribuem entre os 7 sistemas cristalinos e os 14 tipos de rede de Bravais.

Os grupos espaciais são obtidos pela soma dos grupos de translação e dos grupos pontuais, o que conduz a formação de 230 grupos que descrevem todos os tipos de arranjos de simetria existentes para os cristais.

Uma base de vetores de uma rede real, pode se relacionar com uma base de vetores no espaço recíproco, através da seguinte relação

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.11)$$

onde \mathbf{b}_i são os vetores da rede recíproca e \mathbf{a}_j são os vetores da rede real. Este procedimento aplicado aos vetores da rede de uma célula de Wigner-Seitz leva a construção da primeira zona de Brillouin, assim descrita por atender a condição de Bragg para espalhamento elástico. Assim, a primeira zona de Brillouin é a célula de Wiger-Seitz descrita no espaço recíproco.

Um ponto da rede recíproca que localiza um sítio é obtido pelo vetor \mathbf{G} dado por

$$\mathbf{G}(n_1, n_2, n_3) = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3 \quad (2.12)$$

onde os n_i são inteiros. Um vetor \mathbf{G} da rede recíproca é perpendicular a um conjunto de planos na rede cristalina real, sendo o comprimento de \mathbf{G} inversamente proporcional à distância entre os planos deste conjunto designados pelos índices de Miller (h, k, l).

Os autoestados de um operador, por exemplo o hamiltoniano de um cristal periódico, $\hat{\mathbf{H}}$, é invariante quando sujeito a translações, cujos operadores designamos por $\hat{\mathbf{T}}(n_1, n_2, n_3)$. Estes deslocam de \mathbf{R} o argumento de uma função e são escritos

$$\hat{\mathbf{T}}(n_1, n_2, n_3) \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}(n_1, n_2, n_3)). \quad (2.13)$$

O teorema de Bloch estabelece que os autoestados do operador de translação sofrem apenas uma mudança de fase quando passamos de uma célula do cristal para outra, de modo que é válida a relação dada por

$$\hat{\mathbf{T}}(n_1, n_2, n_3) \psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}(n_1, n_2, n_3)) \psi(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

A conseqüência imediata da equação 2.14 é que as autofunções com um valor definido de \mathbf{k} são dadas pela expressão

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

onde \mathbf{k} pode ser usado para designar uma excitação de um cristal periódico e

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}(n_1, n_2, n_3)) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

Os autoestados do operador hamiltoniano, por exemplo, podem ser determinados individualmente para cada vetor \mathbf{k} em uma célula primitiva da rede recíproca (zona de Brillouin). Assim, para cada \mathbf{k} existe um conjunto discreto de autovalores, $\epsilon_{i\mathbf{k}}$, que determinam a formação de bandas de energia, com *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, sendo a célula correspondente à 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. Assim, as bandas $\epsilon_{\mathbf{k}}$ devem ser funções analíticas de \mathbf{k} no interior da zona de Brillouin e apresentam descontinuidade nas fronteiras. As funções periódicas de Bloch $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ obedecem à equação de autovalor

$$\hat{H}(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla + i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

Propriedades como densidade de estados e energia total de um sistema cristalino exigem uma soma sobre os estados com número quântico \mathbf{k} . Para autofunções que obedecem as condições de contorno periódicas de um cristal com volume V_{CP} , composto por $N_1 N_2 N_3$ células, devemos efetuar a soma sobre os valores de \mathbf{k} dividido por $N_1 N_2 N_3$. Assim, para

determinarmos uma propriedade intrínseca de um cristal por célula unitária, dada pela função genérica $f_i(\mathbf{k})$, onde i representa um dos estados discretos em cada valor de \mathbf{k} , usamos a expressão do valor médio por célula

$$\bar{f}_i(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_k f_i(\mathbf{k}). \quad (2.18)$$

Podemos substituir o somatório por uma integração sobre a zona de Brillouin, quando fazemos $\Delta\mathbf{k}$ tender a zero e tomamos o limite. Isto representa que consideramos as dimensões do cristal tenderem a infinito. A integral é expressa por

$$\bar{f}_i(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{ZB} f_i(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \frac{\Omega_{CP}}{(2\pi)^3} \int_{ZB} f_i(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (2.19)$$

onde

$$\Omega_{CP} = \frac{V}{N_1 N_2 N_3} \quad (2.20)$$

é o volume da célula primitiva da rede real e

$$\Omega_{ZB} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{CP}} \quad (2.21)$$

é o volume da célula primitiva da rede recíproca.

2.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Os principais métodos aplicados ao estudo de sistemas com muitos elétrons pressupõem a determinação da função de onda $|\Psi\rangle$ dos elétrons constituintes como fundamento para a obtenção de propriedades físicas de grande interesse. No entanto, a função de onda

de um sistema de muitos corpos composto por N_e elétrons dependerá de $4N_e$ variáveis, $3N_e$ coordenadas espaciais e N_e coordenadas de spin. Assim, a resolução da equação de autovalor (eq. 2.17) para uma função de onda com um número tão grande de variáveis é impraticável e, mesmo em alguns casos mais restritos, a interpretação adequada dos processos físicos é comprometida pela complexidade das equações envolvidas.

Os tratamentos mais simples, que prescindem do cálculo direto da função de onda, baseados em uma aproximação de campo médio onde os elétrons se deslocam como partículas independentes em um potencial efetivo criado por íons e por outros elétrons fornecem uma solução bastante satisfatória para o problema de muitas partículas. Uma teoria, chamada teoria do funcional da densidade (DFT), formalmente estabelecida foi proposta por Hohenberg e Kohn [51] e depois desenvolvida por Kohn e Sham [52] tornou o tratamento do problema de muitos corpos menos dispendioso e com resultados de excelente qualidade.

A densidade eletrônica representa o número de elétrons que são encontrados num dado volume, sendo possível obter a densidade de carga eletrônica a partir da densidade eletrônica multiplicando esta última grandeza 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. O fundamento da teoria do funcional da densidade é utilizar a densidade eletrônica expressa como função das três coordenadas espaciais, $\rho^e(\mathbf{r})$, para obter uma solução da equação de Schrödinger. Hohenberg e Kohn propuseram dois teoremas que fundamentam a DFT, ambos envolvem diretamente a densidade eletrônica do sistema. O primeiro teorema enunciado por Hohenberg e Kohn afirma:

Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn: *O potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ é (a menos de uma constante) um funcional único de $\rho^e(\mathbf{r})$; uma vez que $V_{ext}(\mathbf{r})$ determina \hat{H} , vemos que o estado fundamental completo de muitas partículas é um funcional único de $\rho^e(\mathbf{r})$.*

O primeiro teorema nos informa que o potencial externo V_{ext} é especificado de modo único pela densidade eletrônica do estado fundamental. A energia total do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes é um funcional da densidade eletrônica

neste estado, de modo que cada parcela componente da energia também o será. Assim, podemos expressar a energia como funcional da densidade eletrônica por

$$E[\rho^e(\mathbf{r})] = \hat{T}_e[\rho^e(\mathbf{r})] + \hat{V}_{e-e}[\rho^e(\mathbf{r})] + \hat{V}_{e-n}(\rho^e(\mathbf{r})). \quad (2.22)$$

Os dois primeiros termos do segundo membro da equação 2.20 são independentes do sistema em questão, isto é, são comuns a todos os sistemas independente do número de elétrons, das coordenadas e das cargas nucleares e são reunidos para formar o chamado funcional de Hohenberg-Kohn F_{HK} .

$$F_{HK}[\rho^e(\mathbf{r})] = T_e[\rho^e(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho^e(\mathbf{r})] \quad (2.23)$$

A equação 2.20 é reescrita na forma

$$E[\rho^e(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho^e(\mathbf{r})] + V_{e-n}(\rho^e(\mathbf{r})) \quad (2.24)$$

onde $\hat{V}_{e-n}[\rho^e(\mathbf{r})]$ é um termo dependente do sistema. Quando o funcional de Hohenberg-Kohn recebe uma densidade de carga arbitrária $\rho^e(\mathbf{r})$ para operar, ele dá como resultado o valor esperado $\langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \Psi \rangle$. Esta é a soma da energia cinética com o operador repulsão elétron-elétron para a função de onda do estado fundamental Ψ vinculada à densidade $\rho^e(\mathbf{r})$, de maneira que Ψ é dentre todas as funções de onda a que resulta no valor mais baixo para a energia. Isto é,

$$F_{HK}[\rho^e(\mathbf{r})] = T_e[\rho^e(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho^e(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \Psi \rangle. \quad (2.25)$$

A determinação do funcional F_{HK} é fundamental para a teoria do funcional da densidade, de modo que se ele fosse conhecido com exatidão seria possível resolver a equação de Schrödinger para sistemas com poucos ou muitos átomos, uma vez que tal funcional independe do sistema. Até o presente momento a forma exata de F_{HK} não foi determinada.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn assegura que o funcional F_{HK} aplicado a densidade eletrônica do estado fundamental, ρ_0^e de um sistema fornecerá a energia mínima deste.

Segundo teorema de Hohenberg-Kohn: *O funcional da energia do estado fundamental $E[\rho^e]$ é minimizado se e somente se ρ^e é a densidade exata para o estado fundamental.*

Uma densidade eletrônica tentativa que satisfaça as condições de contorno do problema de muitos elétrons 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 somente se a densidade correta para o estado fundamental for inserida na equação 2.22.

2.5 O Método de Kohn-Sham.

O teorema de Hohenberg-Kohn não diz como calcular a energia E_0 a partir de $\rho_0^e(\mathbf{r})$, pois o funcional F_{HK} não está determinado e não mostra como encontrar $\rho_0^e(\mathbf{r})$ sem primeiro encontrar a função de onda. Kohn e Sham [52] estabeleceram um método para calcular $\rho_0^e(\mathbf{r})$ e, então, E_0 a partir de $\rho_0^e(\mathbf{r})$.

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

O hamiltoniano para um sistema de elétrons não interagentes é dado por

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^{N_e} \left[-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 + V_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{H}_i^{KS} \quad (2.26)$$

onde \hat{H}_i^{KS} é o hamiltoniano de um elétron de Kohn-Sham. É possível relacionar o sistema fictício de referência de Kohn-Sham ao sistema real escrevendo o hamiltoniano

$$\hat{H}_\lambda \equiv \hat{T}_e + \sum_{i=1}^{N_e} V_\lambda(\mathbf{r}_i) + \lambda \hat{V}_{e-e} \quad (2.27)$$

onde o parâmetro λ varia de 0 (sistema não interagente) até 1 (sistema real), e V_λ é o potencial externo que definirá a densidade eletrônica para o estado fundamental do sistema com hamiltoniano \hat{H}_λ igual 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 $\Delta\bar{T}_{e,s}$ que é a diferença na energia cinética média do estado fundamental entre a do sistema real e a do sistema formado por elétrons não-interagentes com densidade eletrônica igual a do sistema real, dada por

$$\Delta\bar{T}_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})] \equiv \bar{T}_e[\rho_0^e(\mathbf{r})] - \bar{T}_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})]. \quad (2.28)$$

Uma outra definição estabelecida é a diferença das energias potenciais dos elétrons entre os sistemas real e fictício obtida pela expressão

$$\Delta\bar{V}_{e-e}[\rho_0^e(r)] \equiv \bar{V}_{e-e}[\rho_0^e(r)] - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0^e(r) \rho_0^e(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.29)$$

$|r-r'|$ é a distância entre os pontos (x, y, z) e (x', y', z') , e a integral é a expressão clássica para a energia de repulsão eletrostática entre dois elétrons cujas cargas foram espalhadas segundo uma densidade de carga proporcional à densidade eletrônica. Com estas definições, a energia total é expressa por

$$\begin{aligned} E_{V_{EXT}}[\rho_0^e(\mathbf{r})] &= \int V_{EXT}(\mathbf{r}) \rho_0^e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \bar{T}_{e,s}[\rho_0^e(r)] + \\ &+ \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0^e(r) \rho_0^e(r')}{|r-r'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \Delta\bar{T}_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})] + \Delta\bar{V}_{e-e}[\rho_0^e(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.30)$$

Define-se o funcional de energia de troca e correlação, $E_{XC}[\rho^e(\mathbf{r})]$, pela expressão dada a seguir, com os funcionais desconhecidos $\Delta\bar{T}_{e,s}$ e $\Delta\bar{V}_{e-e}$.

$$E_{XC}[\rho^e(\mathbf{r})] = \Delta\bar{T}_{e,s}[\rho^e(\mathbf{r})] + \Delta\bar{V}_{e-e}[\rho^e(\mathbf{r})] \quad (2.31)$$

Com isto, pode-se escrever a energia total do estado fundamental através da equação

$$E_0 = E_{V_{EXT}}[\rho_0^e(\mathbf{r})] = \int V_{EXT}(\mathbf{r})\rho^e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho_0^e(\mathbf{r})] \quad (2.32)$$

Deve-se proceder com o cálculo da densidade eletrônica para o estado fundamental, antes de determinar os termos da equação 2.30. O sistema fictício de elétrons não-interagentes é definido de modo a ter a mesma densidade eletrônica que o estado fundamental do sistema real, ou seja, $\rho_s^e = \rho_0^e$. Demonstra-se que

$$\rho_0^e(\mathbf{r}) = \rho_s^e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i)|^2 \quad (2.33)$$

onde θ_i^{KS} são os orbitais de Kohn-Sham a serem determinados.

Os termos da equação 2.30 guardam, então, as seguintes relações com a densidade eletrônica e os orbitais de Kohn-Sham:

$$\int V_{EXT}(\mathbf{r})\rho^e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = - \sum_{I=1}^{N_n} Z_I \int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|} d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

$$T_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \langle \psi_{s,0} | \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 | \psi_{s,0} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \langle \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.35)$$

Assim, a equação 2.30 pode ser reescrita na forma

$$E_0 = - \sum_{I=1}^{N_n} Z_I \int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|} d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \langle \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) \rangle + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho_0^e(\mathbf{r})] \quad (2.36)$$

de modo que o cálculo de E_0 a partir de ρ_0^e pode ser efetuado quando conhecemos os orbitais de Kohn-Sham θ_i^{KS} e o funcional E_{XC} . O termo de energia que inclui a repulsão nuclear, V_{n-n} , deve ser acrescentado para levar em conta esta contribuição.

O segundo teorema de Kohn-Sham afirma que é possível achar a energia do estado fundamental variando-se ρ^e , lembrando-se que ao mesmo impõe-se o vínculo $\int \rho^e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e$, de modo a minimizar o funcional $E[\rho^e]$. De forma equivalente, é possível variar os orbitais de Kohn-Sham θ_i^{KS} que determinam ρ^e como indica a equação 2.31. Conseqüentemente, os orbitais de Kohn-Sham que minimizam a equação 2.34, para a energia do estado fundamental, satisfazem a equação

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{I=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \int \frac{\rho^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

onde $V_{XC}(\mathbf{r})$ é o potencial de troca e correlação obtido a partir da derivada funcional da energia de troca e correlação, isto é,

$$V_{XC}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{XC}[\rho^e(\mathbf{r})]}{\delta \rho^e(\mathbf{r})}, \quad (2.38)$$

de modo que se conhecemos E_{XC} sua derivada funcional pode ser calculada, e determina-se a função V_{XC} . No entanto, não se conhece o funcional correto $E_{XC}[\rho^e(\mathbf{r})]$ para se proceder com o cálculo de ρ^e e de E_0 . Tal limitação conduz à utilização de métodos aproximativos para a determinação de $E_{XC}[\rho^e(\mathbf{r})]$.

2.6 A Aproximação da Densidade Local (LDA).

Na aproximação de densidade local, comumente chamado LDA, sigla do inglês *Local Density Approximation*, a energia de troca e correlação $E_{XC}[\rho^e]$ é dada por

$$E_{XC}^{LDA}[\rho^e(\mathbf{r})] = \int \rho^e(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho^e(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.39)$$

quando ρ^e varia muito lentamente com a posição, sendo que a integral é efetuada em todo o espaço e $\varepsilon_{XC}(\rho^e)$ é a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica ρ^e . Fazendo-se a derivada funcional de E_{XC}^{LDA} , encontramos

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho^e} = \varepsilon_{XC}(\rho^e(\mathbf{r})) + \rho^e(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho^e(\mathbf{r}))}{\partial \rho^e(\mathbf{r})}. \quad (2.40)$$

Kohn e Sham propuseram a aplicação das equações 2.37 e 2.38 como aproximações para E_{XC} e V_{XC} que comparecem nas equações 2.34 e 2.35, respectivamente. O termo ε_{XC} pode ser escrito como a soma de duas partes, um de troca e outro de correlação, ou seja,

$$\varepsilon_{XC}(\rho^e(\mathbf{r})) = \varepsilon_X(\rho^e(\mathbf{r})) + \varepsilon_C(\rho^e(\mathbf{r})) \quad (2.41)$$

onde

$$\varepsilon_X(\rho^e(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [\rho^e(\mathbf{r})]^{1/3}. \quad (2.42)$$

O termo de correlação ε_C foi calculado por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) [71] com os resultados expressos numa função muito sofisticada, na qual, $\varepsilon_C(\rho^e(\mathbf{r})) = \varepsilon_C^{VWN}(\rho^e(\mathbf{r}))$, que omitiremos aqui.

O potencial de troca e correlação também é expresso como duas parcelas referentes a um potencial de troca e outro de correlação dados por

$$V_{XC}^{LDA} = V_X^{LDA} + V_C^{LDA} \quad (2.43)$$

onde,

$$V_X^{LDA} = - \left[\frac{3}{\pi} \rho^e(r) \right]^{1/3} \quad (2.44)$$

$$V_C^{LDA} = V_C^{VWN} \quad (2.45)$$

e a energia de troca é expressa por

$$E_X^{LDA} = \int \rho^e(\mathbf{r}) \varepsilon_X(\rho^e(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [\rho^e(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.46)$$

Um gás de elétrons uniforme possui a densidade eletrônica $\rho^e(\mathbf{r}) = k$, com k sendo uma constante. De modo que o potencial de troca e correlação, $V_{XC} = V_{XC}(\rho^e(r))$, também

será constante podendo V_{XC} ser omitido na equação de Kohn-Sham (eq. 2.35) sem afetar as autofunções. O segundo termo entre colchetes da eq. 2.35 deve ser substituído pela atração entre um elétron e a densidade de carga positiva que equilibra a densidade de carga negativa do gás de elétrons. Como resultado deste manejo, o segundo e o terceiro termos entre colchetes da eq. 2.35 se cancelam, restando apenas o termo de energia cinética para o gás na expressão. Além disso, 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. 2.31.

Como um gás de elétrons uniforme 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 resulta em zero, deixando o segundo membro da equação 2.34 apenas com o termo E_{XC} e o termo de energia cinética $\bar{T}_{e,s}$, que é calculado a partir dos orbitais de Kohn-Sham conhecidos. Expressando-se E_{XC} como a soma de E_X e E_C , calculam-se com a equação 2.44 E_X e os orbitais de Kohn-Sham, restando E_C como incógnita. A equação de Schrödinger é calculada numericamente para encontrar a energia da densidade eletrônica $\rho^e = k$. Esta energia com a energia de Kohn-Sham já calculada permite a determinação de E_C para a densidade ρ^e . A repetição deste processo para várias densidades fornece a energia de correlação do gás de elétrons uniforme em função da densidade ρ^e .

2.7 A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

A aproximação LDA superestima a intensidade das ligações eletrônicas, de modo que a constante de rede, por exemplo, obtida pela minimização da energia total resulta em valores que incorporam erros da ordem de 3, menores que o valor experimental. A energia de troca e correlação LDA, expressa pela equação 2.37, é uma função apenas da densidade eletrônica, sendo apropriada para um sistema cuja densidade eletrônica varia suavemente com a posição baseado no modelo do gás de elétrons homogêneo.

Com o objetivo de prover correções no método LDA, foi introduzida a aproximação do gradiente generalizado, GGA (sigla do inglês *Generalized-Gradient Approximation*), onde a energia de troca e correlação é função não apenas da densidade eletrônica, mas também do gradiente destas. Os funcionais de troca e correlação que incluem o gradiente da densidade eletrônica são expressos pela forma geral

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^e(\mathbf{r})] = \int (\rho^e(\mathbf{r}), \nabla\rho^e(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.47)$$

A energia de troca e correlação E_{XC}^{GGA} é escrita em duas parcelas distintas, uma para o termo de troca e outra para o termo de correlação, permitindo um tratamento em separado.

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.48)$$

Os funcionais de troca GGA mais usados são o funcional de Perdew e Wang [72] (1986), conhecido como PW86 ou PW \times 86, o funcional de Becke [73] (1988), chamado B88 e o funcional de Perdew e Wang [74] de 1991, o PW \times 91. Os funcionais de correlação GGA mais utilizados são o funcional de Lee-Yang-Parr [75] (LYP), o funcional de correlação de Perdew [76] (1986), o P86 ou Pc86, o funcional de correlação de Perdew [77] de 1991, o PWc91, o funcional de Becke [78], o Bc95 ou Bc96. O vastamente aplicado funcional de troca e correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof [63] (PBE) também deve ser citado. Uma combinação qualquer entre funcionais de troca com outro de correlação pode ser usada segundo a natureza do sistema estudado e as características dos funcionais mais aptos a descrever a energia de troca e correlação.

2.8 Densidade de Estados.

O cálculo de grandezas como a densidade eletrônica ou a energia em sistemas cristalinos impõe que uma integração de funções no volume da zona de Brillouin seja efetuada. Esta

integração envolve a adoção de um conjunto discreto de pontos, em número suficiente, sobre a zona de Brillouin, nos quais ela deve ser avaliada. Além disso, a escolha de um método específico para o problema em questão precisa ser considerado. No caso de isolantes, as bandas preenchidas podem ser integradas tomando-se um número pequeno de pontos na zona de Brillouin. Um fato a ser levado em conta é a simetria da zona de Brillouin, que deve ser utilizada para reduzir a quantidade de cálculos.

As integrais para materiais isolantes assumem a forma da equação 2.18, com o somatório efetuado sobre as bandas preenchidas na zona de Brillouin completa. O integrando $f_i(\mathbf{k})$ é uma função das autofunções $\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ com autovalores $\varepsilon_{i\mathbf{k}}$, de modo que sua variação é suave e periódica em \mathbf{k} . Assim, é possível expandir $f_i(\mathbf{k})$ em componentes de Fourier de acordo com a expressão

$$f_i(\mathbf{k}) = \sum_{n_1, n_2, n_3} f_i(\mathbf{R}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}). \quad (2.49)$$

Neste trabalho, o método proposto por Monkhorst a Pack [79] para a escolha de pontos foi adotado. Ele utiliza um conjunto uniforme de pontos determinados por uma equação que vale para qualquer cristal, dada por

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} \equiv \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{G}_i, \quad (2.50)$$

onde os \mathbf{G}_i são vetores primitivos da rede recíproca. Uma soma sobre o conjunto de pontos da equação 2.48 com $n_i = 1, 2, \dots, N_i$ integra a função periódica com componentes de Fourier que se estendem até $N_i \mathbf{R}_i$ em cada direção. O conjunto de pontos definidos no esquema de Monkhorst-Pack forma um *grid* uniforme definido em \mathbf{k} , que se constitui num escalonamento da rede recíproca deslocada em relação a $\mathbf{k} = 0$.

A densidade de estado (*Density of States* - DOS) é uma grandeza que fornece o número de estados independentes de uma partícula por unidade de energia. Uma integração sobre a zona de Brillouin pode ser substituída por uma integração na energia, quando consideramos a definição de densidade de estado. Isto permitirá uma melhor compreensão

da estrutura eletrônica através da análise de resultados extraídos da DOS como largura da banda de valência, *gap* de energia e transições eletrônicas entre orbitais. A expressão abaixo define matematicamente a densidade de estados

$$\rho(E) = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{i, \mathbf{k}} \delta(\varepsilon_{i\mathbf{k}} - E) = \frac{\Omega_{CP}}{(2\pi)^3} \int_{ZB} \delta(\varepsilon_{i\mathbf{k}} - E) d\mathbf{k}. \quad (2.51)$$

Os métodos mais precisos para o cálculo da densidade de estados são fundamentados em interpolações lineares ou quadráticas das bandas de energia entre pontos de referência na zona de Brillouin. A técnica mais utilizada e confiável foi proposta por Ackland [80], na qual uma interpolação linear utilizando paralelepípedos formados pelos pontos do conjunto de Monkhorst-Pack e uma amostragem de histograma do conjunto associado de energias da banda foram adotados.

A densidade de estados parcial separa a contribuição de acordo com o momento angular dos estados. Esta grandeza permite saber se os picos na densidade de estados possuem caráter s, p ou d, permitindo uma análise quanto à natureza da hibridização eletrônica do sistema e da origem de características importantes no espectro óptico. Os cálculos de densidade de estados parcial são baseados em análise populacionais de Mulliken, que permitem calcular a contribuição para cada banda de energia procedente de um dado orbital atômico.

2.9 Pseudopotenciais.

Os chamados pseudopotenciais são potenciais definidos por um formalismo que permite um tratamento mais simplificado das equações, mas que reproduza o mais fielmente possível a interação de uma onda plana com o potencial real. As propriedades de espalhamento referentes a um potencial esférico localizado, em uma dada energia, são estabelecidas com base na mudança de fase da função de onda da radiação incidente determinando todas as propriedades da função de onda fora dos centros espalhadores e carregando consigo informações sobre as propriedades dos materiais. A idéia dos pseudopotenciais reside

na tentativa de reprodução, por um potencial mais simples, da interação de uma onda plana com o potencial real existente.

A maior parte dos cálculos envolvendo pseudopotenciais está fundamentada nos chamados potenciais de norma conservada, os quais são construídos de modo que a preservação da norma das funções definidoras seja mantida mesmo quando o ambiente de aplicação (átomo, molécula, cristais, etc.) é modificado. Um potencial de norma conservada são chamados de *ab initio* por não serem estabelecidos com ajuste experimental, sendo suas pseudofunções normalizadas soluções de um potencial modelo escolhido de forma a reproduzir as propriedades de valência de um cálculo para todos os elétrons do sistema. As pseudofunções de valência devem atender às condições de ortonormalidade, isto é

$$\left\langle \psi_{lm}^{\sigma,PS} \left| \psi_{l'm'}^{\sigma',PS} \right. \right\rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (2.52)$$

Assim, a equação de Kohn-Sham mantém a forma

$$\left(\hat{H}_{KS}^{\sigma,PS} - \varepsilon_l^\sigma \right) \psi_{lm}^{\sigma,PS}(r) = 0, \quad (2.53)$$

onde,

$$\hat{H}_{KS}^{\sigma,PS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{EXT}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho^{e,\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.54)$$

com V_{XC}^σ sendo o potencial de troca e correlação e V_{EXT} o pseudopotencial.

Uma receita para definição de pseudopotenciais de norma conservada *ab initio* foi estabelecida por Hamann, Schluter e Chiang (HSC) [81] que reproduzimos a seguir.

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 dada configuração atômica de referência. Estes cálculos são denominados exatos e as funções de onda obtidas são nomeadas funções de onda exatas.

2. Funções de onda determinadas a partir de pseudopotenciais a a partir de cálculos exatos devem ser praticamente iguais para raios maiores que um certo raio de caroço R_c .

3. As derivadas logarítmicas das pseudofunções e das funções de onda calculadas de modo exato devem ser, por construção, iguais para um raio maior que R_c .

4. A carga integrada de $r = 0$ até $r = R_c$ deve ser a mesma tanto para funções de onda exatas como para pseudofunções (conservação da norma).

5. As derivadas primeiras em relação à energia das derivadas logarítmicas das funções de onda exatas e das pseudofunções devem ser praticamente iguais para $r = R_c$.

Os pontos 1 e 2 traduzem a idéia de que os pseudopotenciais de norma conservada reproduzem o potencial atômico fora da região de caroço de raio R_c , pois o potencial é determinado de modo único, a menos de uma constante que fica conhecida fazendo o potencial igual a zero no infinito, pela função de onda e pela energia. O ponto 3 assegura a semelhança entre a pseudofunção de onda e a função de onda exata, pois a função de onda e sua derivada radial devem ser contínuas em R_c para qualquer potencial suave, garantindo uma reprodução o mais fiel possível das condições de contorno. O ponto 4 impõe a restrição

$$Q_l = \int_0^{R_c} |\psi_l(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{R_c} |\psi_l^{PS}(r)|^2 r^2 dr, \quad (2.55)$$

assegurando que a carga total na região de caroço está correta e que o pseudo-orbital normalizado é igual ao verdadeiro orbital para $r > R_c$. Estas condições garantem que o pseudo-orbital é correto na região $r > R_c$ entre os átomos e que o potencial na mesma região é igual ao obtido via cálculo para todos os elétrons. O ponto 5, ao ser atendido, permitirá que o pseudopotencial reproduza as mudanças nos autovalores até termos de primeira ordem relativas a alterações do potencial autoconsistente.

Um dos propósitos dos pseudopotenciais é gerar pseudofunções tão suaves quanto possível sem perder muita precisão. Uma pseudofunção é dita suave quando ela pode ser escrita no espaço de Fourier num intervalo mínimo necessário para se descrever as propriedades de valência com uma dada precisão. Os pseudopotenciais de norma conservada atendem ao requisito de precisão, no entanto perdem em suavidade.

Os potenciais ultramacios alcançam o propósito de precisão através de uma transformação que estabelece os pseudopotenciais em termos de uma função suave e uma função auxiliar que varia rapidamente em torno do caroço iônico. Em um cálculo que utiliza um pseudopotencial ultramacio, as soluções para as funções suaves $\bar{\psi}_i(\mathbf{r})$ são normalizadas através de

$$\langle \bar{\psi}_i | \hat{S} | \bar{\psi}_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (2.56)$$

sendo a densidade eletrônica de valência dada por

$$\rho_V^e(r) = \sum_i^{ocup.} \bar{\psi}_i^*(r) \bar{\psi}_i(r) + \sum_{s,s'} \rho_{s,s'}^e \Delta Q_{s,s'}(r), \quad (2.57)$$

onde

$$\rho_{s,s'}^e = \sum_i^{ocup.} \langle \bar{\psi}_i | \beta_{s'} \rangle \langle \beta_s | \bar{\psi}_i \rangle. \quad (2.58)$$

A solução é determinada pela minimização da energia total dada por

$$E_{tot} = \sum_i^{ocup.} \langle \bar{\psi}_i | \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{local}^{ion} + \sum_{s,s'} D_{s,s'}^{ion} | \beta_s \rangle \langle \beta_{s'} | \right\} | \bar{\psi}_i \rangle + E_{Hartree}[\rho_V^e(r)] + E_{n-n} + E_{XC}[\rho_V^e(r)] \quad (2.59)$$

onde um pseudopotencial iônico sem blindagem deve ser definido por

$$V_{local}^{ion} = V_{local} - V_{HXC}, \quad (2.60)$$

com,

$$V_{HXC} = V_{Hartree} + V_{XC}, \quad (2.61)$$

$$D_{s,s'}^{ion} = D_{s,s'} - D_{s,s'}^{HXC}, \quad (2.62)$$

$$D_{s,s'} = B_{s,s'} + \varepsilon_{s'} \int_0^{R_c} \Delta Q_{s,s'}(r) dr \quad (2.63)$$

e,

$$D_{s,s'}^{HXC} = \int V_{HXC}(r) \Delta Q_{s,s'}(r) dr. \quad (2.64)$$

2.10 Cálculo de Propriedades Ópticas em Cristais.

A direção de propagação de uma onda eletromagnética é modificada quando esta muda de meio. A intensidade desta mudança é determinada por uma propriedade do meio material no qual a onda passou a se propagar, considerando que ela se propagava no vácuo. Esta propriedade é descrita pelo índice de refração complexo N dado por

$$N = n + ik. \quad (2.65)$$

Ao se propagar através do material, a radiação perde energia de modo que é possível definir uma propriedade denominada coeficiente de absorção que indica a fração de energia perdida por unidade de espessura do material. O coeficiente de absorção está relacionado com a parte imaginária do índice de refração através de

$$\alpha(\omega) = \frac{2k\omega}{c} \quad (2.66)$$

onde ω é a frequência angular e c é a velocidade da luz.

O coeficiente de reflexão ou refletância definida é sobre a superfície plana do material e para o caso de uma incidência normal de radiação sobre a mesma. Ela indica a razão entre

a intensidade da radiação refletida e da incidente. Sendo obtida igualando-se os campos elétrico e magnético na superfície, guarda a seguinte relação com o índice de refração

$$R = \left| \frac{1 - N}{1 + N} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}. \quad (2.67)$$

Um procedimento bastante comum consiste em expressar as propriedades ópticas em termos da função dielétrica complexa, $\varepsilon(\omega)$, definida por

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = N^2, \quad (2.68)$$

sendo que as relações entre as partes real e imaginária do índice de refração com a função dielétrica são dadas por

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.69)$$

e,

$$\varepsilon_2 = 2nk. \quad (2.70)$$

Uma grandeza comumente empregada na caracterização óptica de materiais é a condutividade, a qual desempenha um papel importante nas transições intrabandas em especial na região infravermelha do espectro óptico de metais. A condutividade óptica é definida por

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = -i \frac{\omega}{4\pi} (\varepsilon - 1). \quad (2.71)$$

Uma propriedade que descreve a energia perdida por um elétron que passa através de um meio dielétrico homogêneo é denominada função perda de energia. A função perda pode ser obtida a partir da função dielétrica pela expressão

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right). \quad (2.72)$$

Do ponto de vista experimental, as propriedades ópticas mais acessíveis são os coeficientes de absorção e reflexão, de forma que uma vez conhecidos, as partes real e imaginária do índice de refração podem ser determinadas. No entanto, a incidência normal da radiação pressuposta nas definições, efeitos de polarização e a geometria das amostras tornam-se fatores complicadores para a realização dos experimentos.

A interação de um fóton com os elétrons no sistema é descrita através de perturbações dependentes do tempo do estado fundamental eletrônico. O campo elétrico do fóton promove transições entre estados ocupados e virtuais, sendo o efeito do campo magnético muito pequeno. Os espectros resultantes destas excitações podem ser considerados como um tipo de densidade de estados entre bandas de valência e condução. Assim, a parte imaginária da função dielétrica pode ser definida por

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}, v, c} |\langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v - \omega) \quad (2.73)$$

onde Ω é o volume da célula unitária, $\hat{\mathbf{u}}$ é o vetor que fornece a polarização do campo elétrico incidente e os índices v e c representam estados de valência e condução, respectivamente.

Uma transformação de Kramers-Kronig relaciona a parte real e imaginária da função dielétrica, permitindo a obtenção da primeira a partir da segunda, ou seja

$$\varepsilon_1(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'. \quad (2.74)$$

Os elementos de matriz relacionados ao operador posição que comparece na equação 2.70 podem ser escritos como elementos de uma matriz associada ao operador momentum, permitindo o cálculo no espaço recíproco. Tal procedimento depende do uso de potenciais locais, os quais não são usados pelo pacote CASTEP, exigindo uma forma corrigida para o elemento da matriz, sendo esta dada por

$$\langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle = \frac{1}{i\omega} \langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \mathbf{p} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle + \frac{1}{\omega} \langle \psi_{\mathbf{k}}^c | V_{NL} \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle. \quad (2.75)$$

Os materiais que não apresentam simetria cúbica completa apresentarão alguma anisotropia nas propriedades ópticas, que podem ser consideradas nos cálculos levando em conta a polarização da radiação incidente. A radiação incidente polarizada necessita de um vetor para definir a direção do campo elétrico para a radiação incidindo perpendicularmente ao cristal, e numa amostra policristalina (policristal) nenhuma direção precisa ser especificada e o campo elétrico é tomado como uma média totalmente isotrópica.

CAPÍTULO 3

As Propriedades Eletrônicas e Ópticas do CaSiO_3 .

3.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos várias propriedades ópticas e eletrônicas do cristal de CaSiO_3 , considerado em condições de pressão e temperatura ambiente, determinadas *ab initio* dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) [51][52] na aproximação LDA [59]. Para tanto, empregamos o *software* CASTEP (*Cambridge Sequential Total Energy Package*) desenvolvido pelo Grupo de Matéria Condensada da Universidade de Cambridge [53], o qual determina propriedades como parâmetros de rede, geometria molecular, propriedades estruturais, estruturas de bandas, densidade de estados e propriedades ópticas. Assim, aplicamos o CASTEP para estabelecermos a otimização da geometria cristalina e dos parâmetros de rede, sendo estes comparados com resultados experimentais. Também calculamos a estrutura de bandas, densidade de estados total e por átomo, além das propriedades ópticas do cristal. O *band gap* e as massas efetivas de elétrons e buracos do cristal de CaSiO_3 foram estimados a partir dos extremos das bandas de valência e condução da estrutura de bandas calculada no referencial teórico mencionado.

3.2 Estrutura Cristalina do CaSiO_3

A estrutura cristalina do CaSiO_3 , à pressão e temperatura ambiente, foi determinada por Ito *et al*[49] através de difração de raios x. Os resultados revelaram que o cristal de

CaSiO₃ possui seis moléculas em uma célula unitária (30 átomos) triclinica com grupo espacial P-1, o qual apresenta apenas duas operações de simetria a saber, identidade (x,y,z) e inversão (-x, -y, -z). Os parâmetros de rede obtidos experimentalmente foram: $a = 7,94 \text{ \AA}$, $b = 7,32 \text{ \AA}$ e $c = 7,07 \text{ \AA}$, sendo que os ângulos da célula unitária foram $\alpha = 90,30^\circ$, $\beta = 95,37^\circ$ e $\gamma = 103,43^\circ$, enquanto que o volume calculado com estes valores para célula unitária foi de $397,77 \text{ \AA}^3$ e a densidade de $2,91 \text{ g/cm}^3$.

Na tabela 3.1 a seguir, apresentamos as coordenadas fracionárias dos átomos constituintes das seis moléculas existentes na célula unitária, conforme estabelecidas experimentalmente por Ito *et al* [49]. São mostradas na figura 3.1 várias perspectivas da célula unitária obtidas a partir das posições atômicas mostradas na tabela 3.1, bem como a célula primitiva no espaço recíproco (zona de Brillouin) [70] na qual comparecem os pontos de alta simetria utilizados para o cálculo das estruturas de bandas. As identificações dos átomos na célula unitária através de numeração conveniente aparece na figura 3.2, permitindo o reconhecimento dos comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos.

3.3 Otimização da Geometria

A otimização da geometria do cristal de CaSiO₃, conforme indicamos anteriormente, foi estabelecida através do programa CASTEP com o emprego da aproximação de densidade local (LDA) para o tratamento do termo de energia de correlação-troca [62], tendo sido adotado pseudopotenciais ultramacios (Vanderbilt-type)[54] e uma base de ondas planas com energia de corte de 310 eV, escolhidas tomando por base arquivos de dados de pseudopotenciais adequados ao nível de convergência da energia total. Apenas os elétrons de valência foram levados em conta, correspondendo a configuração eletrônica Ca: $3s^23p^64s^2$, Si: $3s^23p^2$ e O: $2s^22p^4$. O termo de troca de Perdew-Zunger [55] e a parametrização de Cerpeley-Alder [56] foram considerados no cálculo, sendo que o algoritmo de otimização utilizado foi o BFGS(Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) [58] e as integrais foram calculadas na primeira zona de Brillouin através do *grid* $3 \times 3 \times 3$ de Monkhorst-Pack [57]. Uma tolerância de $0,5 \times 10^{-6} \text{ eV/átomo}$ foi adotada nos cálculos de autoconsistência. A minimização energética da geometria foi realizada utilizando-se o

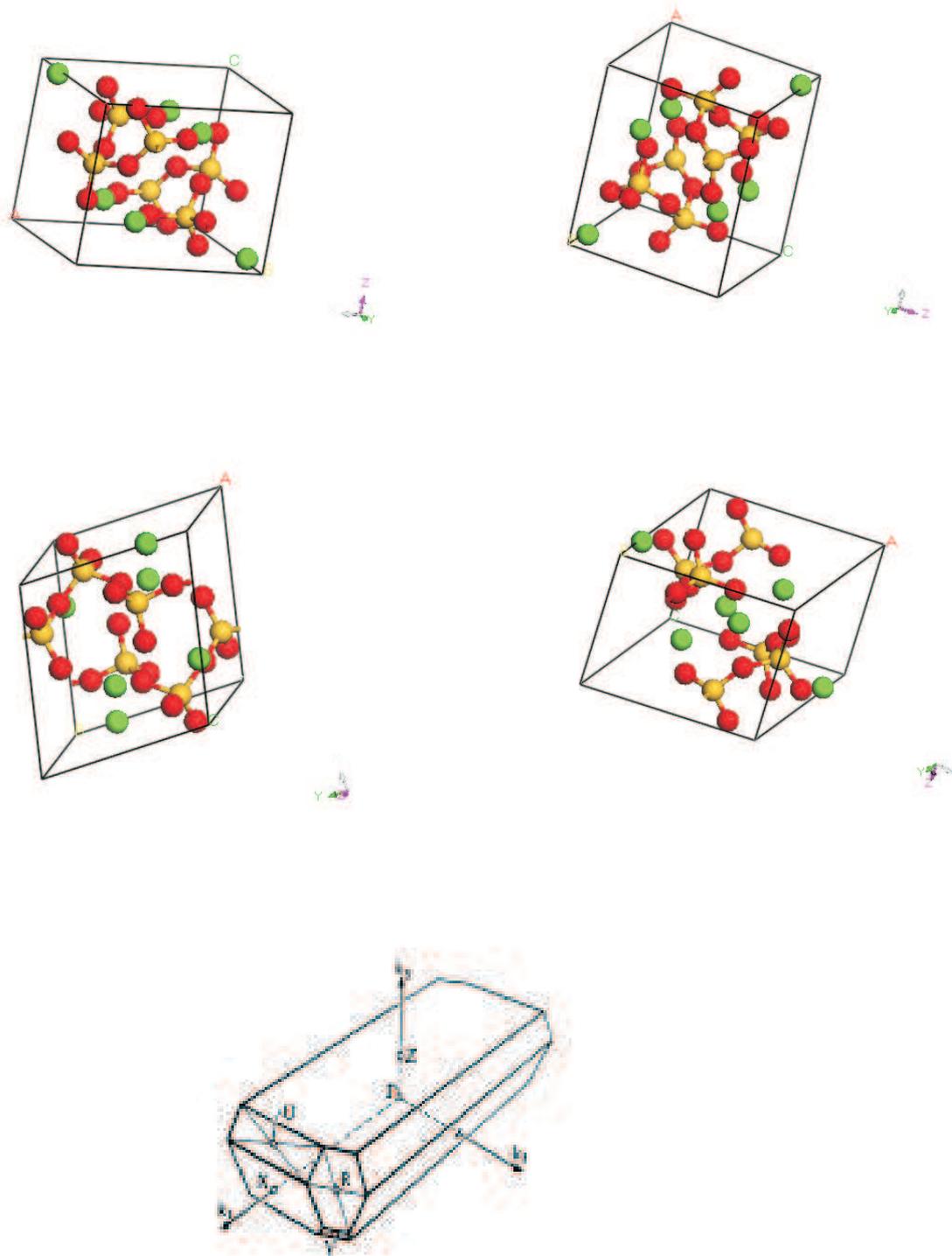


Figura 3.1: O Cristal de CaSiO_3 observado através de várias perspectivas e a representação da zona de Brillouin para o cristal com simetria triclinica e grupo espacial P-1

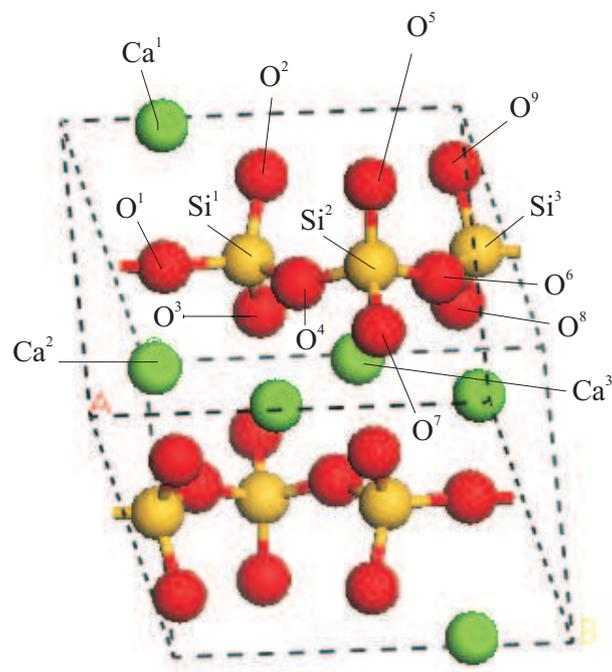


Figura 3.2: Convenção para identificação dos átomos na célula unitária para comparação entre comprimentos e ângulos de ligação do cristal de CaSiO₃

valor inicial de $0,5 \times 10^{-5}$ eV/átomo para a energia total, $0,01$ eV/Å para força máxima sobre cada átomo, $0,02$ GPa para pressão e 5×10^{-4} Å para o deslocamento.

Nestas condições, o cálculo dos parâmetros de rede, ângulos de ligação e posições atômicas foram otimizados tendo em vista a minimização da energia total, convergiram em 32 iterações, como podemos observar na figura 3.3. Apresentamos também, na mesma figura, um gráfico demonstrativo dos parâmetros de controle de convergência contendo a variação de energia (eV/átomo), deslocamento atômico máximo (Å), força máxima (eV/Å) e tensão máxima (GPa).

A energia total calculada foi de $-14.623,9$ eV e os parâmetros de rede determinados foram $a = 7,63101$ Å, $b = 6,98062$ Å e $c = 6,78432$ Å, enquanto que os ângulos da célula unitária obtidos foram $\alpha = 90,0456^\circ$, $\beta = 94,5999^\circ$ e $\gamma = 103,219^\circ$. Estes resultados conduzem a um volume da célula unitária de $350,618$ Å³ e a uma densidade de $3,3$ g/cm³. Observamos, portanto, que o cálculo CASTEP-LDA conduz a valores menores que os obtidos experimentalmente, sendo que a maior variação ocorre ao longo da direção b. O volume da célula unitária também é 12% menor do que o valor experimental, fato que é explicado pela tendência da aproximação da densidade local superestimar a intensidade das interações atômicas e os correspondentes comprimentos de ligação (*overbinding effect*), além do que o caráter fortemente iônico da interação Ca^{2+} e SiO_3^{2-} oferece uma contribuição adicional para este erro. A tabela 3.2 mostra uma comparação das coordenadas fracionárias internas dos átomos obtidas no CASTEP-LDA e os correspondentes valores experimentais. Nas tabelas 3.3 e 3.4, temos a apresentação dos principais comprimentos e ângulos de ligação. É oportuno lembrar que os parâmetros de rede, os ângulos e as posições atômicas foram otimizados para uma energia total mínima.

3.4 Propriedades Ópticas e Eletrônicas na Aproximação LDA

Os níveis eletrônicos de energia do cristal de CaSiO_3 triclinico foram especificados através da aplicação do teorema de Bloch, utilizando-se dois números quânticos, n e \mathbf{k} ,

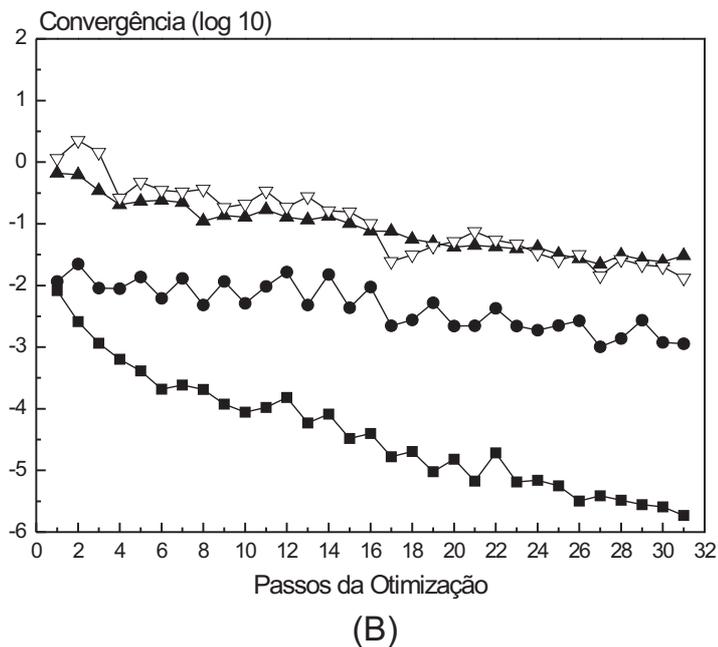
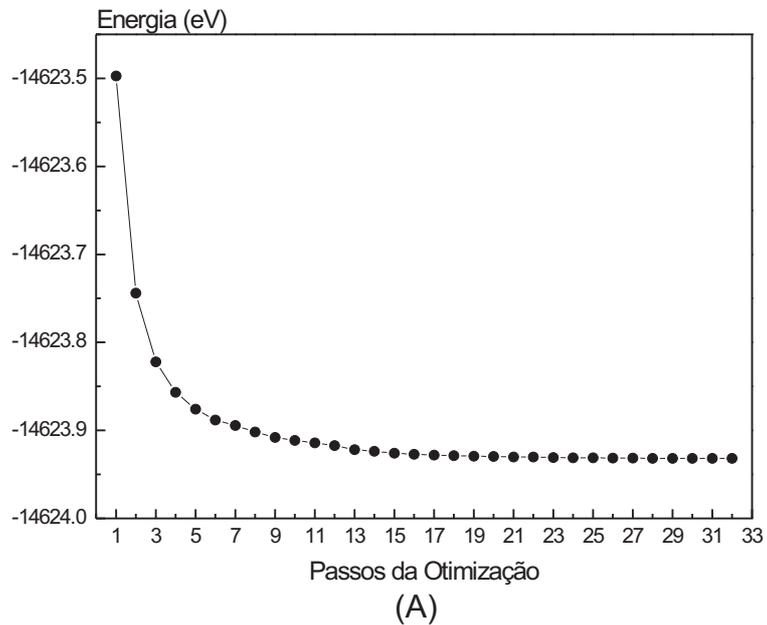


Figura 3.3: No gráfico (a) encontramos a convergência da energia em relação ao passos da otimização e no gráfico (b) vemos as convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, quadrado), o deslocamento atômico máximo (Å, círculo), a força máxima (eV/Å, triângulo cheio) e a tensão máxima (GPa, triângulo vazio)

onde n é o índice indicador da banda e \mathbf{k} é o vetor de onda no espaço recíproco. Assim, pudemos calcular a estrutura de bandas seguindo os pontos de mais alta simetria da primeira zona de Brillouin e fazer algumas estimativas das massas efetivas de elétrons e buracos por interpolação quadrática. As densidades de estado total e parcial (por tipo de átomo) serão apresentadas na seqüência. Finalizamos o capítulo, apresentando os resultados de várias propriedades ópticas obtidas a partir do cálculo da parte imaginária da função dielétrica e das relações de Kramers-Kronig [65] [66].

3.5 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados

Apresentamos a estrutura de bandas e a densidade de estados total do cristal de CaSiO_3 triclínico, calculadas através do código CASTEP na aproximação LDA de -40 eV a 10 eV, na figura 3.4. Os níveis abaixo de 0 eV compreendem os estados eletrônicos de valência, enquanto que os níveis acima correspondem aos estados eletrônicos de condução. A figura 3.5 exhibe, juntamente com a densidade de estados total, o topo da banda de valência, a qual mostra um máximo no ponto Q. Podemos ver na figura 3.6 a banda de condução, que possui mínimo no ponto Γ .

Já na figura 3.7, vemos as bandas de valência e condução num mesmo gráfico de modo que identificamos para o CaSiO_3 triclínico um *gap* indireto de $5,43$ eV com máximo na banda de valência no ponto Q e mínimo na banda de condução no ponto Γ , apontando um caráter isolante para este material. O *band gap* direto $\Gamma - \Gamma$ também pode ser visualizado, apresentando o valor de $5,52$ eV.

Ressaltamos, porém, que os *band gaps* calculados através da teoria do funcional da densidade na aproximação LDA são menores do que os dados experimentais, isto significa que os valores apresentados subestimam os valores reais dos *band gaps*.

A partir da estrutura de bandas foram estimados os valores das massas efetivas para elétrons e buracos do CaSiO_3 triclínico, utilizando um ajuste parabólico descrito por Henriques *et al.* As bandas não se apresentaram degeneradas, levando-nos a selecionar apenas uma curva em cada caso. Na banda de valência, selecionamos as linhas formadas

pelas orientações $Q \rightarrow \Gamma$, $Q \rightarrow B$, $Q \rightarrow F$ e $Q \rightarrow Z$. Na banda de condução, as linhas escolhidas seguem as orientações $\Gamma \rightarrow B$, $\Gamma \rightarrow F$, $\Gamma \rightarrow Z$ e $\Gamma \rightarrow Q$. Os resultados obtidos, em termos da massa m_o do elétron livre, foram os seguintes: para os buracos, $m_h^{Q-\Gamma} = 6,3$, $m_h^{Q-F} = 24,7$ e $m_h^{Q-Z} = 4,4$; para os elétrons, $m_e^{\Gamma-B} = 0,66$, $m_e^{\Gamma-F} = 0,58$, $m_e^{\Gamma-Z} = 0,62$ e $m_e^{\Gamma-Q} = 0,59$. Salientamos que, m_h^{Q-B} não pode ser calculada devido a ausência de curvatura da banda de valência ao longo desta direção. As massas efetivas dos elétrons são quase isotrópicas, enquanto que observamos uma forte assimetria nas massas efetivas dos buracos.

3.6 Densidade de Estados Parcial

A densidade de estados parcial para os átomos de cálcio e silício que constituem o CaSiO_3 é apresentada na figura 3.8, onde comparecem a contribuição individual para a densidade de estados total. Na figura 3.9, encontramos os gráficos que exibem a contribuição dos oxigênios para formar a densidade de estados total, enquanto que, na figura 3.10, é mostrada a densidade de estados total com a contribuição de cada átomo.

Considerando-se o gráfico para o átomo de cálcio, podemos observar a predominância dos orbitais tipo s na região mais baixa da banda de condução e tipo d acima de 6,3 eV, para a formação da base da banda de condução. Assim, reconhecemos que a base da banda de condução do CaSiO_3 é determinada, principalmente, pela presença do cálcio neste cristal, cuja contribuição é bastante expressiva. Este fato é reforçado quando comparamos com a pequena contribuição dos átomos de oxigênio e silício para a base da banda de condução.

A contribuição dos orbitais tipo d , devido ao átomo de cálcio, para o topo da banda de valência é muito pequena quando comparamos com a participação dos orbitais tipo p , procedentes do átomo oxigênio, no intervalo de energia de -5 eV a 0 eV para formação desta região. Entre -9 eV e -6 eV encontramos orbitais tipo p originados, sobretudo, pelo oxigênio e, uma menor contribuição de orbitais s originados pelo silício.

Os níveis profundos, compreendidos entre -15 eV e -20 eV, dentro da banda de valência são determinados por orbitais s devidos, principalmente, aos átomos de oxigênio.

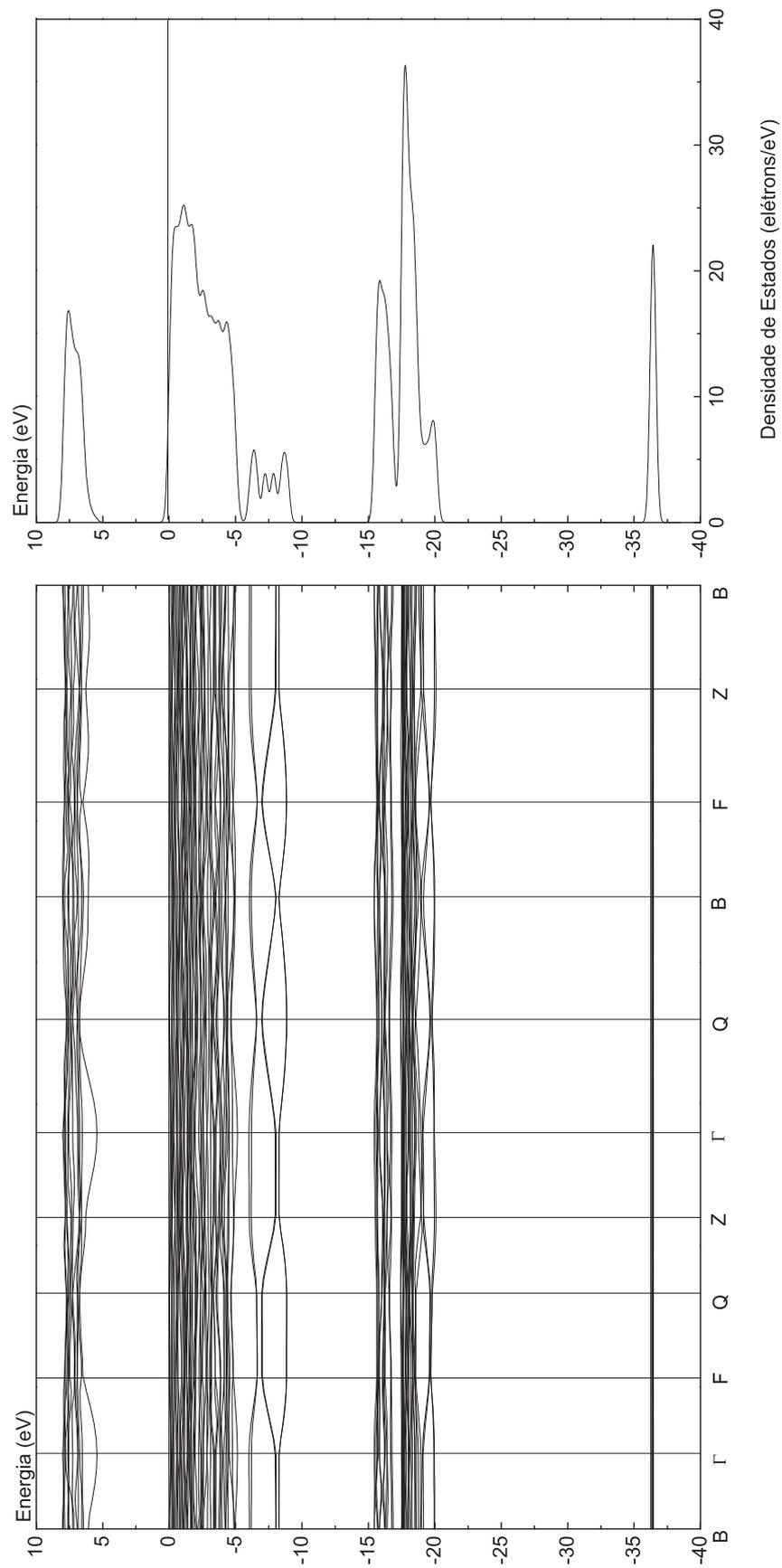


Figura 3.4: Estrutura de bandas e densidade de estados total.

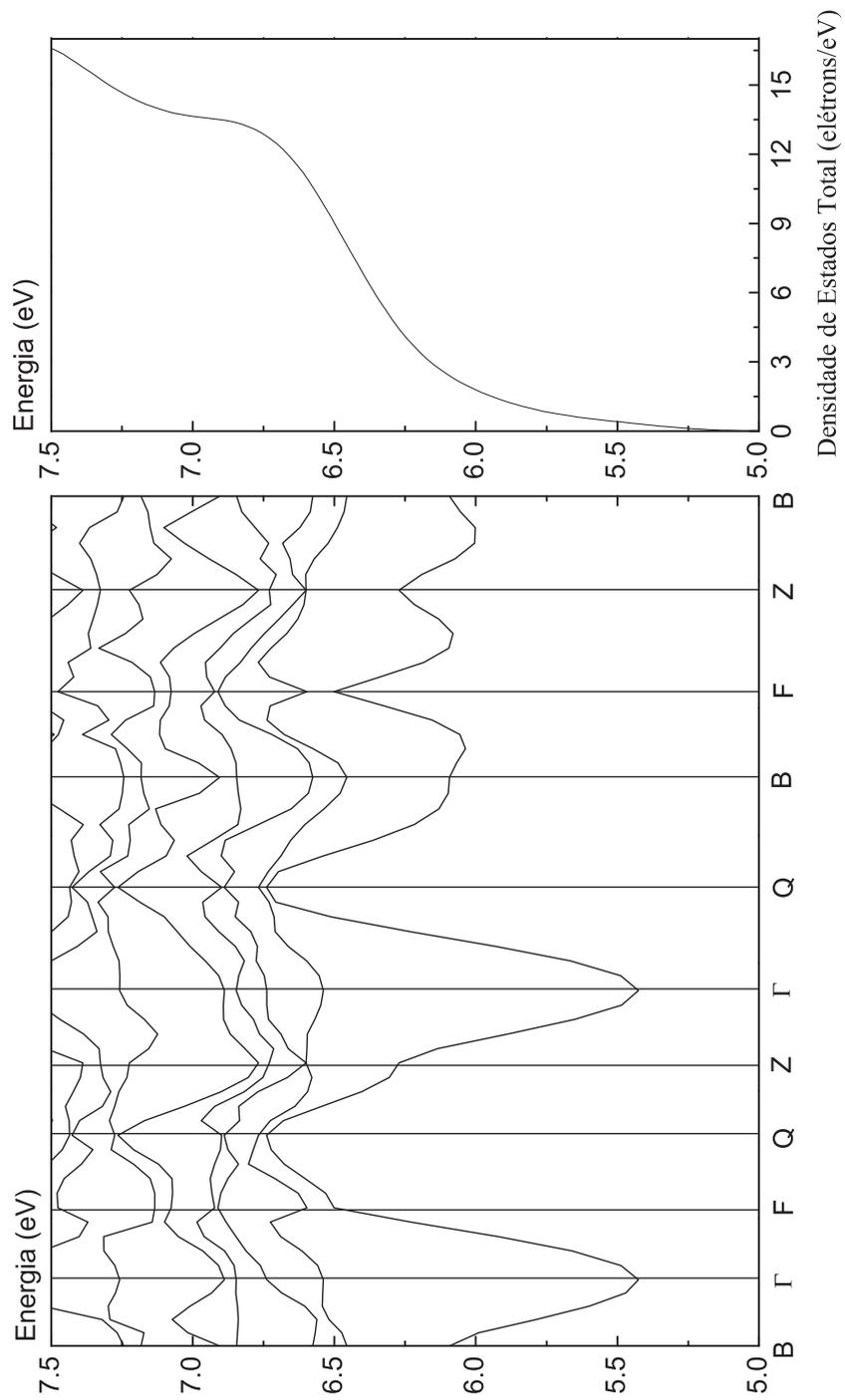


Figura 3.6: Banda de condução e DOS total.

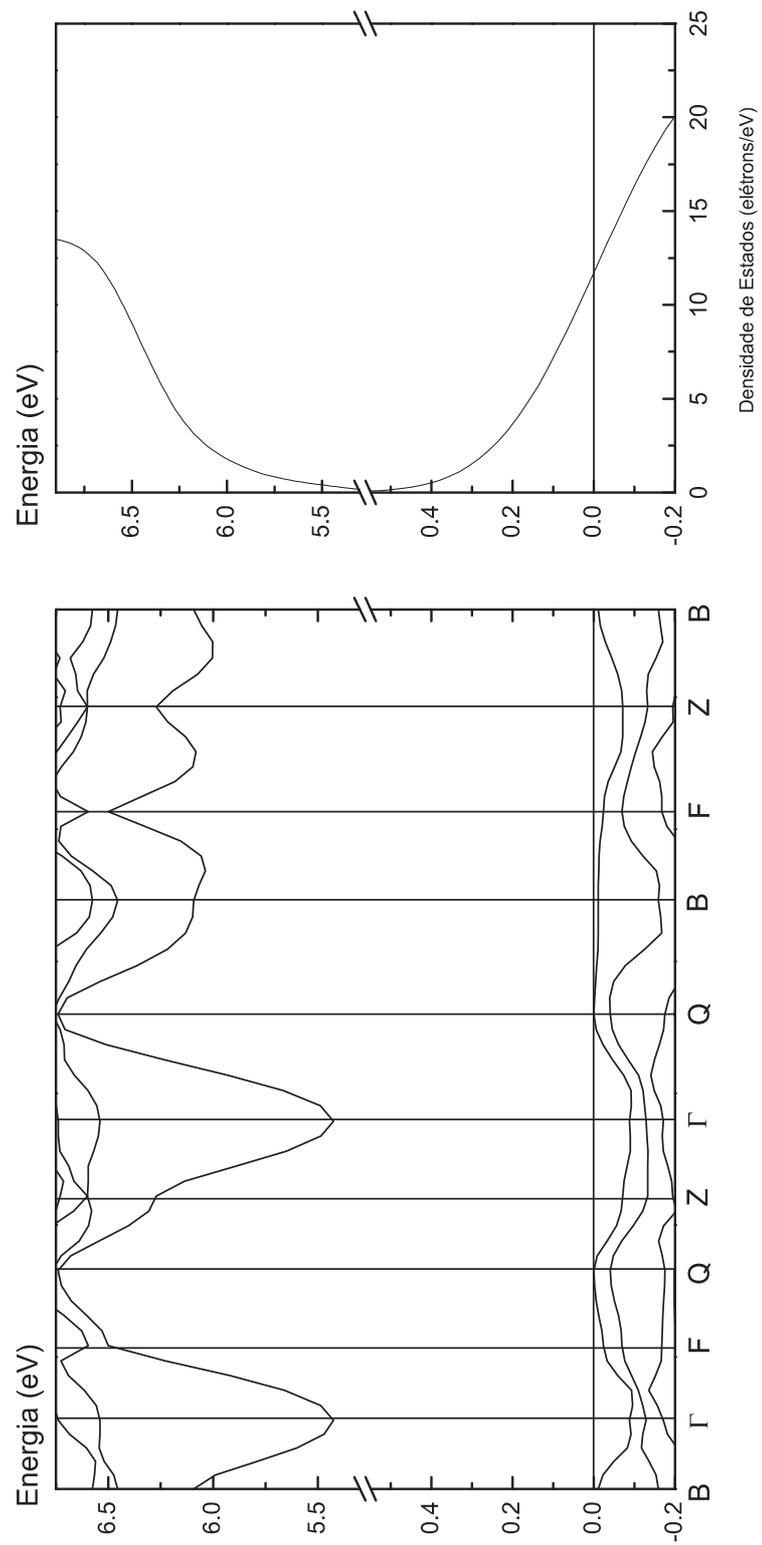


Figura 3.7: Bandas de valência e condução e DOS total.

Uma contribuição significativa de orbitais tipo p procedentes do átomo de cálcio pode ser também observada neste intervalo de energia. Além disso, podemos observar orbitais s devidos ao cálcio em -36 eV.

Observando-se os átomos de oxigênio 1 e 2, separadamente, na figura 3.9, encontramos uma contribuição mais preponderante de caráter p perto do mínimo da banda de valência para o oxigênio 1. Finalmente, notamos um pico mais intenso do tipo s em torno de -15 eV para o oxigênio 2.

3.7 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas do CaSiO_3 foram calculadas para três polarizações distintas de radiação incidente, em relação aos três eixos cristalográficos da célula unitária, e para uma amostra policristalina. Como podemos ver na figura 3.11, a função dielétrica exibe picos da parte real e da parte imaginária com tamanhos bem uniformes nas polarizações 100, 010 e 001, revelando alguma isotropia. Diferentemente, nota-se que os picos são menos intensos para a amostra policristalina. A constante dielétrica para a amostra policristalina foi de 1,53. Na figura 3.12, apresentamos os gráficos do índice de refração nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina. Podemos constatar uma homogeneidade na conformação dos mesmos, o que indica uma isotropia. O índice de refração encontrado para a amostra policristalina foi de 1,24.

Encontramos os gráficos relativos a absorção na figura 3.13, onde podemos notar a formação de 2 picos bem pronunciados que se apresentam em todas as polarizações. Porém, tais picos de absorção exibem intensidades variadas conforme a polarização como é o caso do primeiro pico na direção 100 que mostra-se menos intenso que os demais nas outras polarizações. Entretanto, é possível distinguir dois regimes de absorção nos gráficos. Para energias entre 5,5 eV e 6,5 eV onde prevalecem transições da banda de valência para a banda de condução do tipo $p \rightarrow s$. Para energias acima de 6,5 eV, os gráficos nas polarizações 110 e 101 revelam uma absorção mais forte ao longo destes eixos, devido ao acoplamento mais intenso do campo elétrico com os dipolos elétricos formados

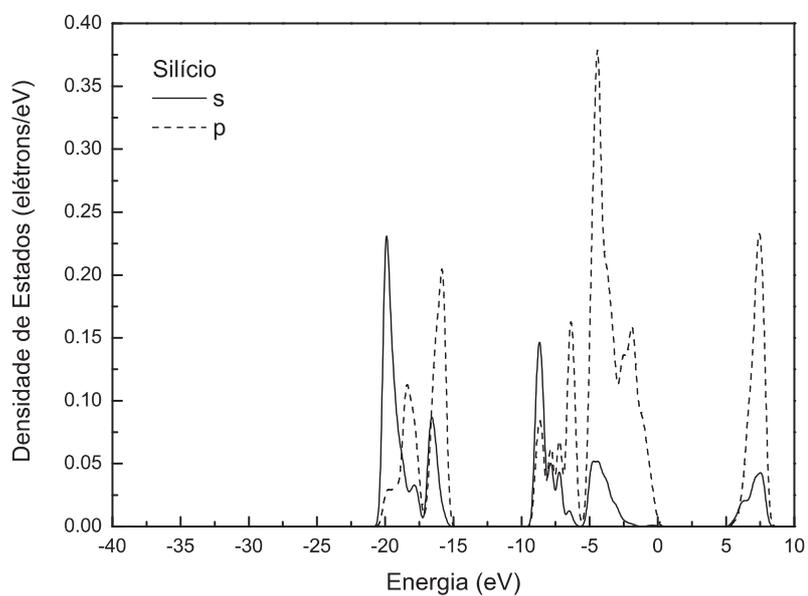
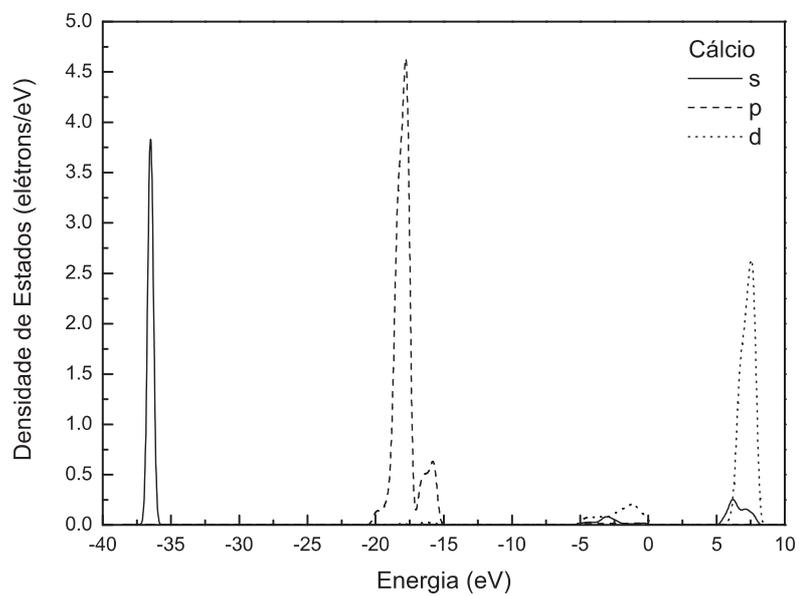


Figura 3.8: Densidade de estados parcial para os átomos de cálcio e silício.

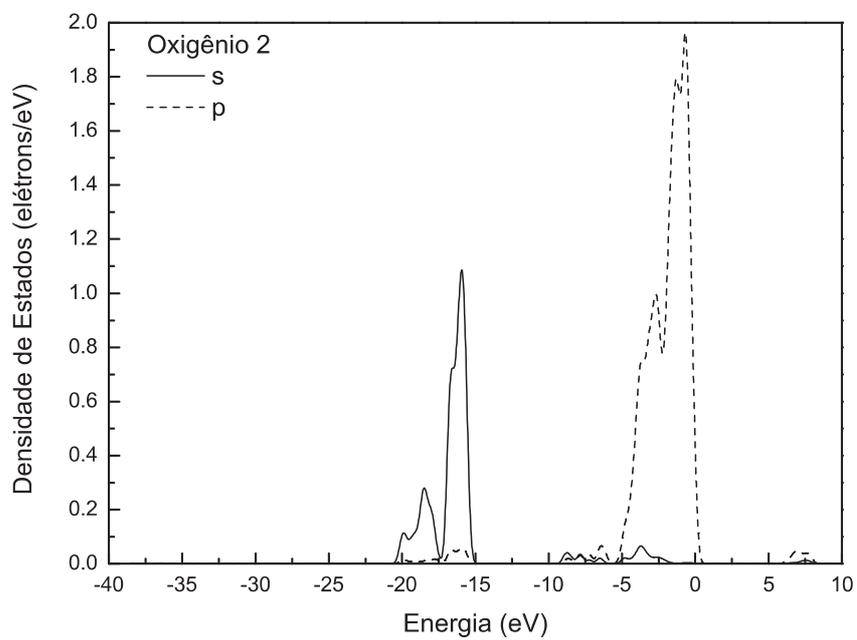
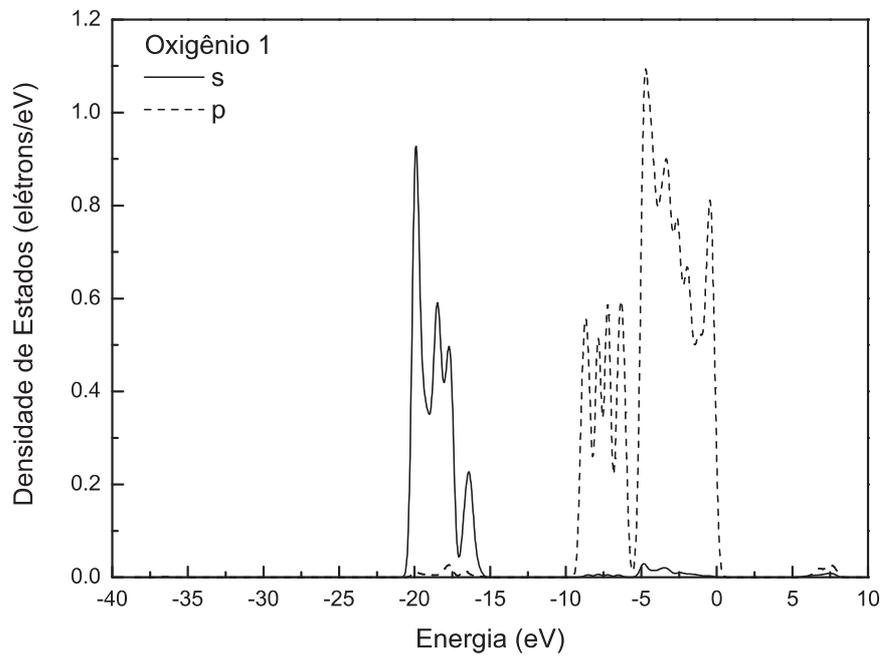


Figura 3.9: Densidade de estados parcial para os átomos de oxigênio.

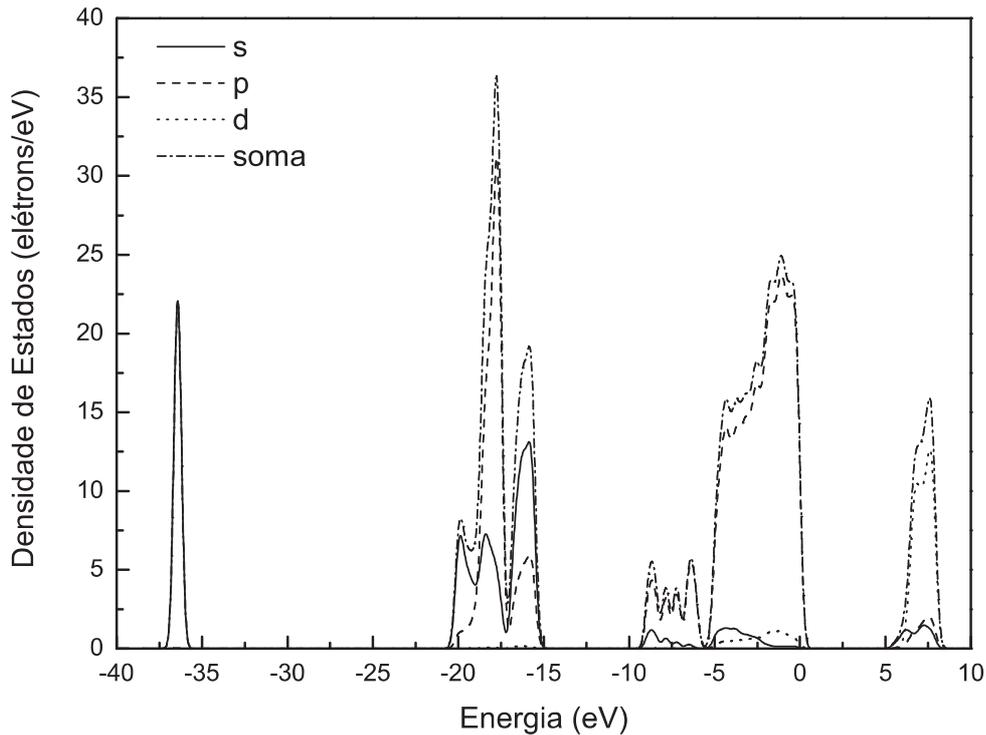


Figura 3.10: Densidade de estados parcial e total no cristal de CaSiO_3 .

pelos íons Ca^{2+} e SiO_3^{2-} nestas direções. A amostra policristalina exibe uma absorção mais semelhante ao observado nas polarizações 110 e 101, com picos em 6,3 eV, 7 eV, 7,3 eV, 7,5 eV, 8,5 e 8,7 eV relacionados à transições banda a banda do tipo $p \rightarrow d$, com exceção do primeiro pico.

Na figura 3.14, encontramos os gráficos da reflectividade e, como podemos constatar, apresenta-se com pequena intensidade atingindo um máximo de 0,17 ao longo da polarização 010. Existe uma anisotropia da intensidade do máximo desse parâmetro em função da polarização da radiação incidente. Observa-se a formação de um pico entre 10 e 15 eV, na polarização 001, o qual encontra-se ausente nas demais.

As figuras 3.15 e 3.16 exibem a condutividade óptica e a função perda, respectivamente. A parte real da condutividade óptica apresenta dois picos bem salientes com algumas diferenças nas suas intensidades quando comparados em diferentes polarizações, sendo máxima em torno de 25,5 eV na polarização 001. A função perda é influenciada pela polarização da radiação incidente, tendo um máximo mais intenso na direção 001 em torno de 12 eV.

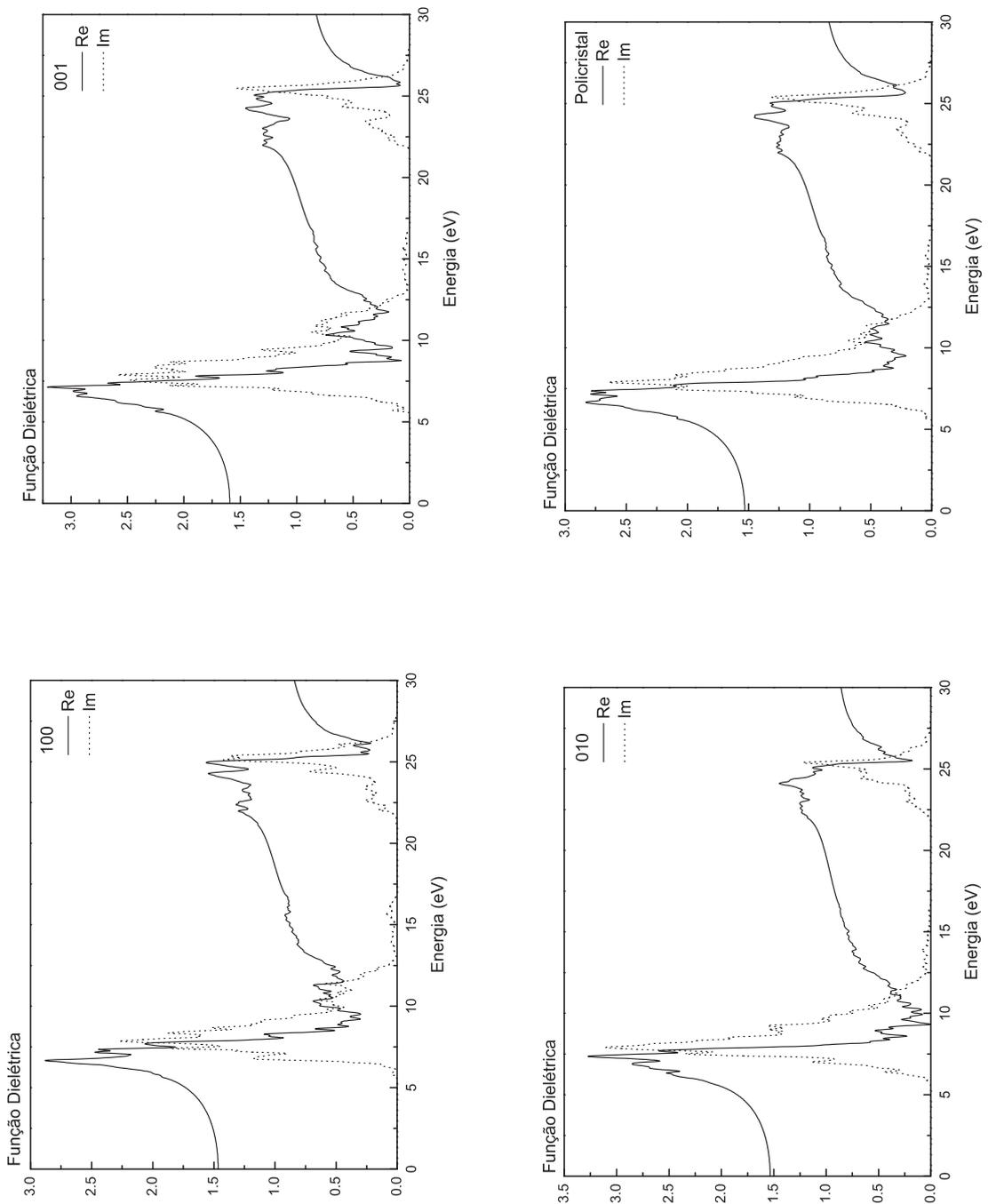


Figura 3.11: A função dielétrica nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina.

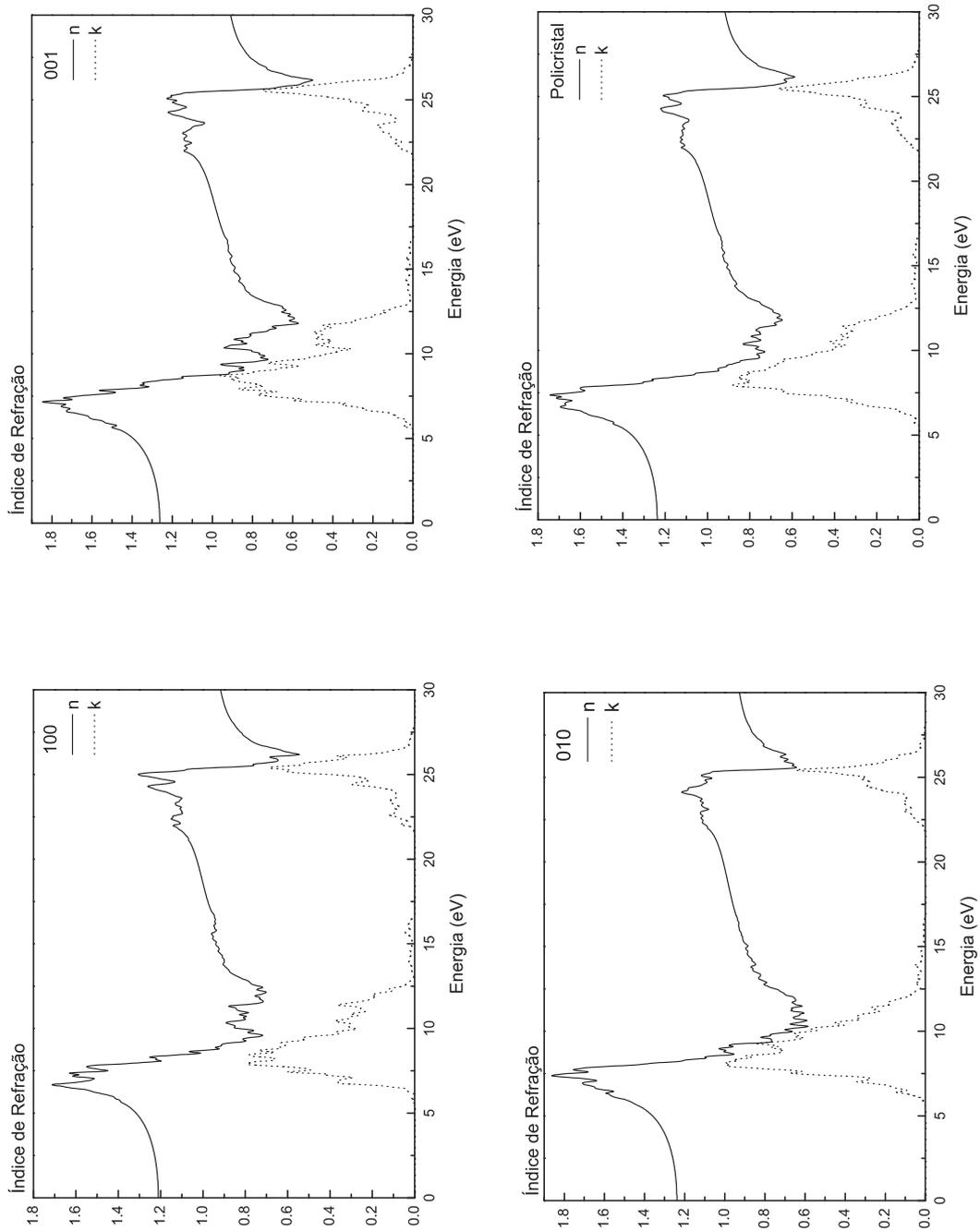


Figura 3.12: O índice de refração nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina.

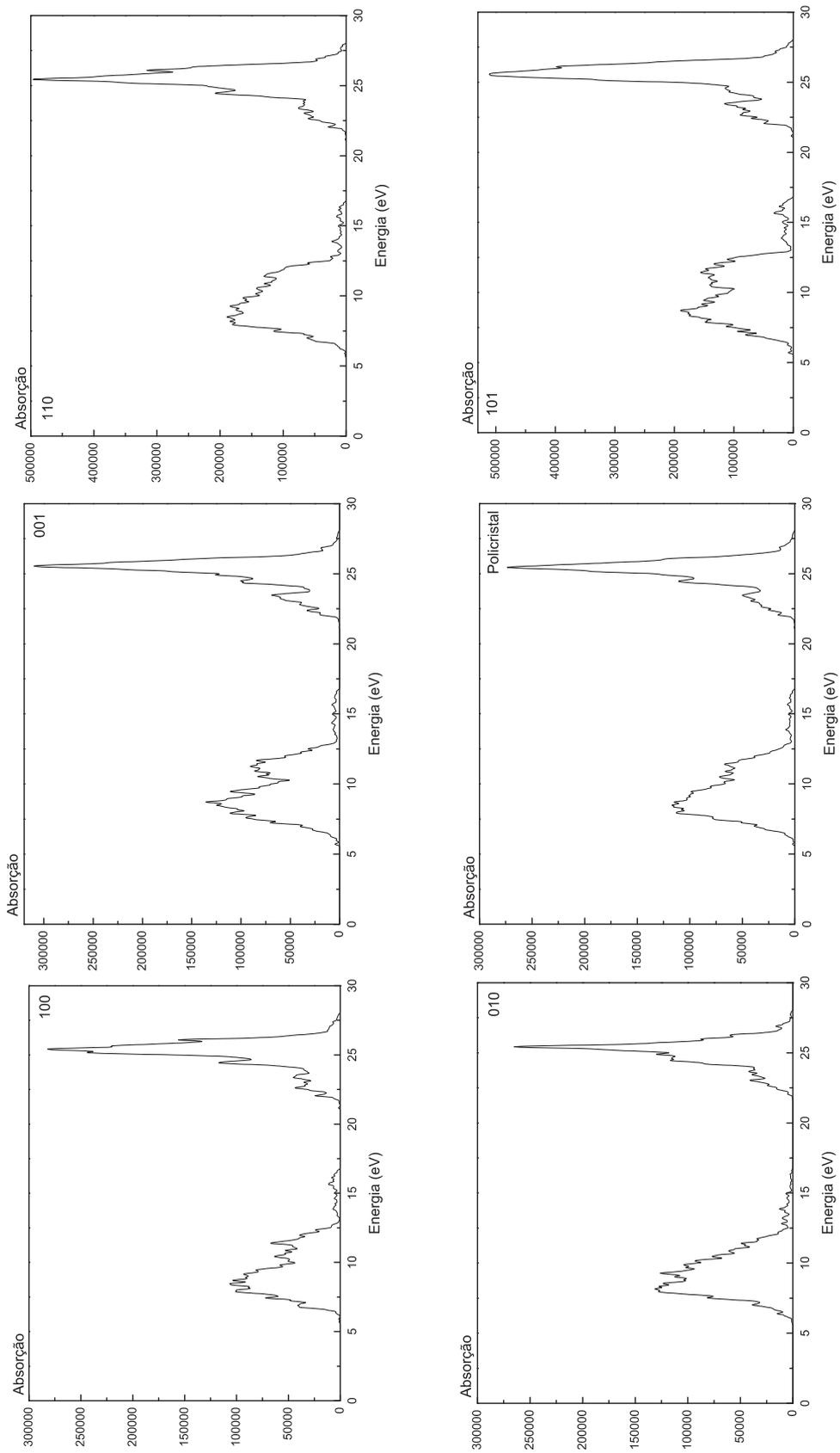


Figura 3.13: A absorção nas polarizações 100, 010, 001, 110, 101 e para uma amostra policristalina.

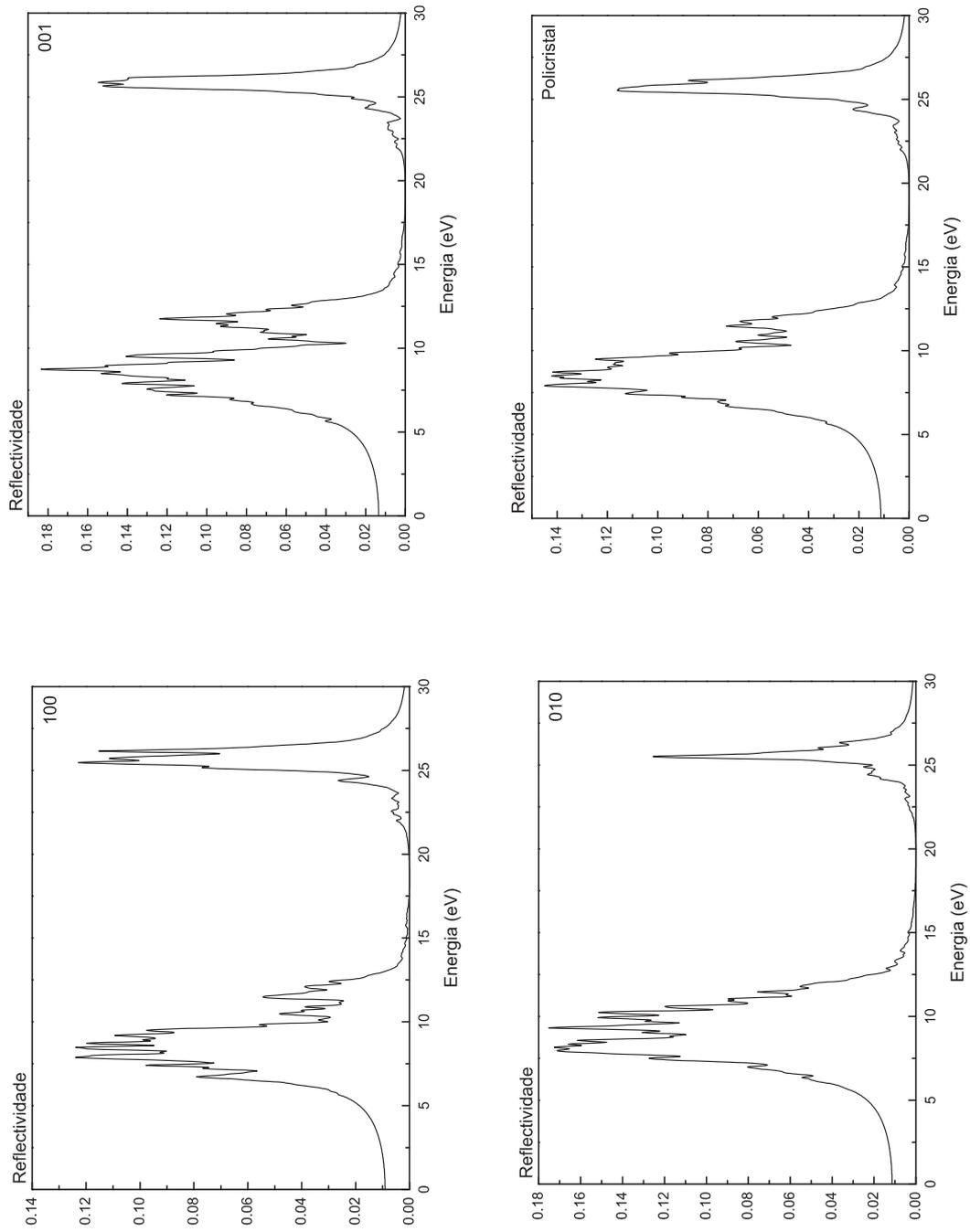


Figura 3.14: A reflectividade na polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina.

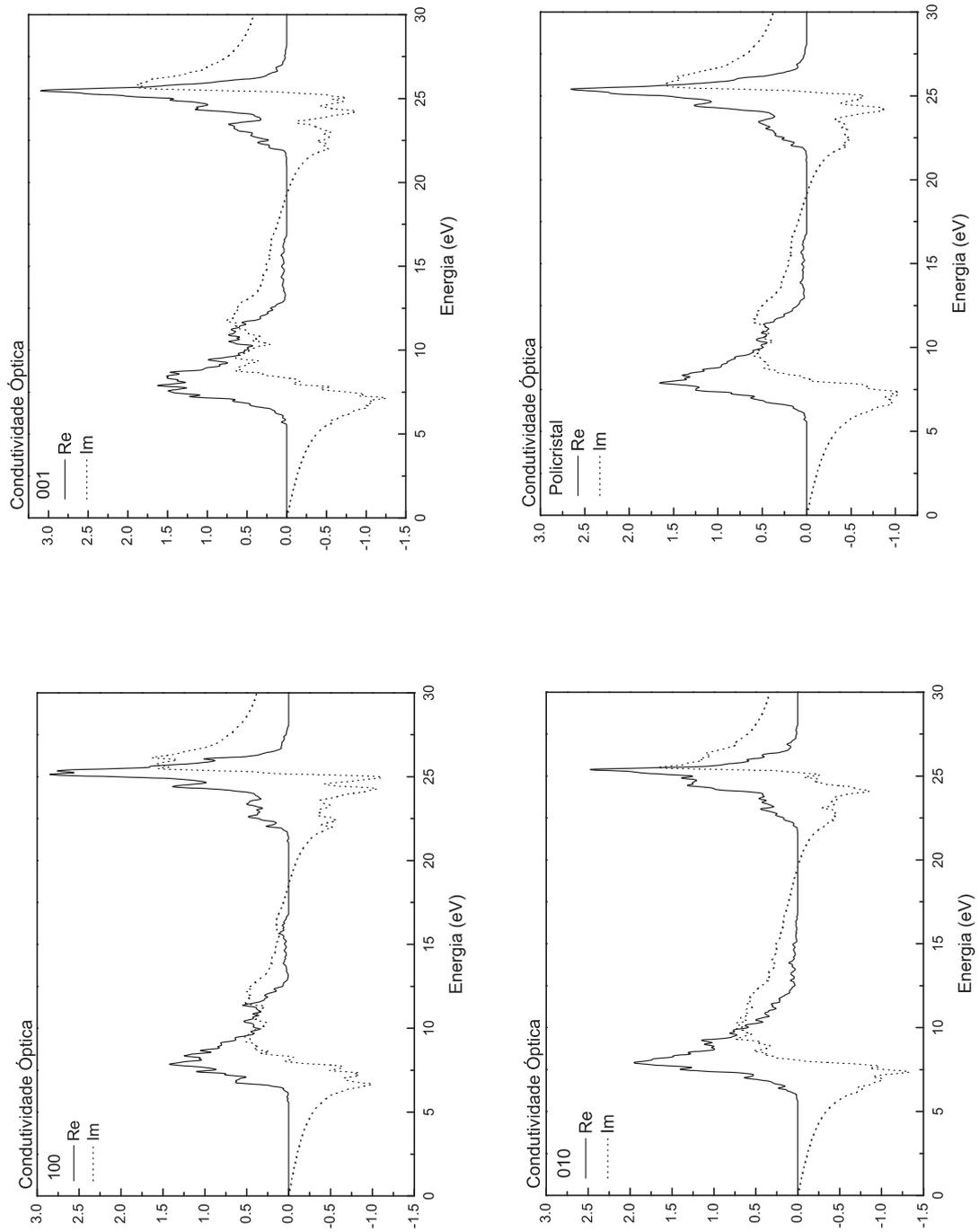


Figura 3.15: A condutividade óptica nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina.

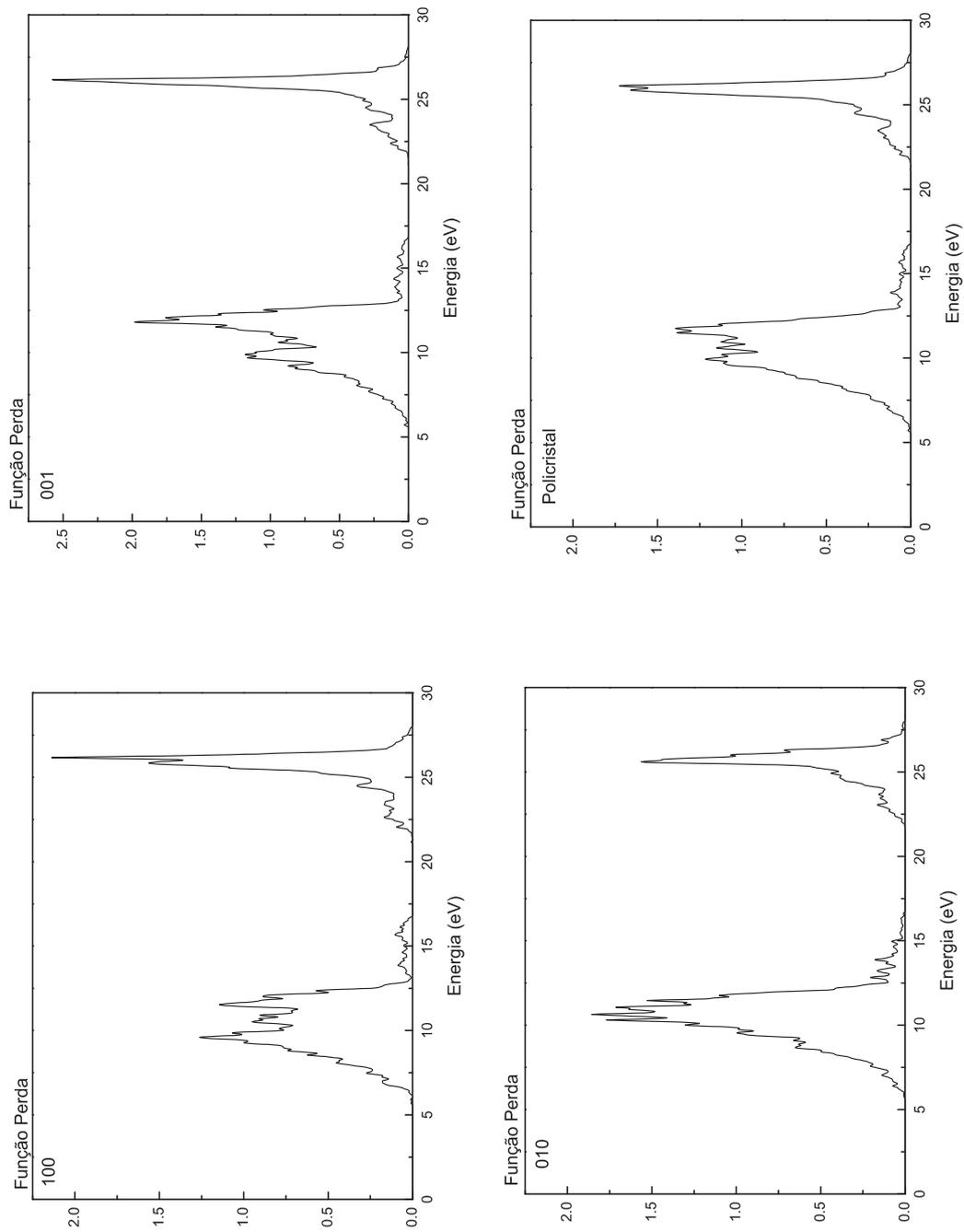


Figura 3.16: A função perda nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina.

Número	Átomo	x	y	z
1	Ca	0,9980	0,2490	0,9740
2	Ca	0,7000	0,9250	0,2640
3	Ca	0,6980	0,4240	0,2610
4	Ca	-0,9980	-0,2490	0,9740
5	Ca	-0,7000	-0,9250	-0,2640
6	Ca	-0,6980	-0,4240	-0,2610
1	Si	0,3140	0,0430	0,2290
2	Si	0,3140	0,6140	0,2290
3	Si	0,1020	0,2750	0,4420
4	Si	-0,3140	-0,0430	-0,2290
5	Si	-0,3140	-0,6140	-0,2290
6	Si	-0,1020	-0,2750	-0,4420
1	O	0,1000	0,2750	0,6660
2	O	0,0760	0,7690	0,6930
3	O	0,1940	0,0620	0,0370
4	O	0,1940	0,5350	0,0370
5	O	0,5160	0,1290	0,2260
6	O	0,5200	0,6300	0,2330
7	O	0,2240	0,1200	0,4050
8	O	0,2240	0,4920	0,4050
9	O	0,2900	0,8220	0,2600
10	O	-0,1000	-0,2750	-0,6660
11	O	-0,0760	-0,7690	-0,6930
12	O	-0,1940	-0,0620	-0,0370
13	O	-0,1940	-0,5350	-0,0370
14	O	-0,5160	-0,1290	-0,2260
15	O	-0,5200	-0,6300	-0,2330
16	O	-0,2240	-0,1200	-0,4050
17	O	-0,2240	-0,4920	-0,4050
18	O	-0,2900	-0,8220	-0,2600

		Experimental			CASTEP -LDA		
Número	Átomo	x	y	z	x	y	z
1	Ca	0,9980	0,2490	0,9740	0,9992	0,2507	0,9730
2	Ca	0,7000	0,9250	0,2640	0,7013	0,9309	0,2677
3	Ca	0,6980	0,4240	0,2610	0,6951	0,4203	0,2643
4	Ca	-0,9980	-0,2490	0,9740	-0,9992	-0,2507	-0,9730
5	Ca	-0,7000	-0,9250	-0,2640	-0,7013	-0,9309	-0,2677
6	Ca	-0,6980	-0,4240	-0,2610	-0,6951	-0,4203	-0,2643
1	Si	0,3140	0,0430	0,2290	0,3081	0,0405	0,2353
2	Si	0,3140	0,6140	0,2290	0,3102	0,6140	0,2358
3	Si	0,1020	0,2750	0,4420	0,1018	0,2766	0,4424
4	Si	-0,3140	-0,0430	-0,2290	-0,3081	-0,0405	0,2353
5	Si	-0,3140	-0,6140	-0,2290	-0,3102	-0,6140	-0,2358
6	Si	-0,1020	-0,2750	-0,4420	-0,1018	-0,2766	-0,4424
1	O	0,1000	0,2750	0,6660	0,0985	0,2746	0,6635
2	O	0,0760	0,7690	0,6930	0,0706	0,7668	0,6902
3	O	0,1940	0,0620	0,0370	0,2040	0,0587	0,0393
4	O	0,1940	0,5350	0,0370	0,2041	0,5430	0,0405
5	O	0,5160	0,1290	0,2260	0,5062	0,1284	0,2474
6	O	0,5200	0,6300	0,2330	0,5080	0,6263	0,2463
7	O	0,2240	0,1200	0,4050	0,2176	0,1289	0,3954
8	O	0,2240	0,4920	0,4050	0,2192	0,4808	0,3963
9	O	0,2900	0,8220	0,2600	0,2789	0,8199	0,2737
10	O	-0,1000	-0,2750	-0,6660	-0,0985	-0,2746	-0,6635
11	O	-0,0760	-0,7690	-0,6930	-0,0706	-0,7668	-0,6902
12	O	-0,1940	-0,0620	-0,0370	-0,2040	-0,0587	-0,0393
13	O	-0,1940	-0,5350	-0,0370	-0,2041	-0,5430	-0,0405
14	O	-0,5160	-0,1290	-0,2260	-0,5062	-0,1284	-0,2474
15	O	-0,5200	-0,6300	-0,2330	-0,5079	-0,6263	-0,2463
16	O	-0,2240	-0,1200	-0,4050	-0,2176	-0,1289	-0,3954
17	O	-0,2240	-0,4920	-0,4050	-0,2192	-0,4808	-0,3963
18	O	-0,2900	-0,8220	-0,2600	-0,2789	-0,8199	-0,2737

Tabela 3.2: Comparação entre coordenadas atômicas fracionárias do CaSiO_3 obtidas com o CASTEP-LDA e experimentalmente

Átomos	R (Å)	R (Å)
	Experimental	CASTEP
Si ¹ - O ¹	1,594	1,536
Si ¹ - O ²	1,606	1,518
Si ¹ - O ³	1,610	1,490
Si ¹ - O ⁴	1,655	1,540
Si ² - O ⁴	1,693	1,550
Si ² - O ⁵	1,595	1,505
Si ² - O ⁶	1,688	1,553
Si ² - O ⁷	1,585	1,505
Si ³ - O ⁶	1,650	1,537
Si ³ - O ⁸	1,583	1,494
Si ³ - O ⁹	1,610	1,515
Ca ¹ - Ca ²	5,488	5,322
Ca ¹ - Ca ³	6,595	6,335
Ca ² - Ca ³	3,664	3,554

Tabela 3.3: Comparação de comprimentos de ligação convergidos na otimização LDA com resultados experimentais para o CaSiO₃ referentes a figura 3.2

Átomos	$\theta(\text{graus})$	$\theta(\text{graus})$
	Experimental	CASTEP
O ¹ - Si ¹ - O ²	105,363	105,755
O ¹ - Si ¹ - O ³	106,612	108,830
O ¹ - Si ¹ - O ⁴	105,606	106,643
O ⁴ - Si ² - O ⁵	111,220	110,277
O ⁴ - Si ² - O ⁶	107,293	104,582
O ⁴ - Si ² - O ⁷	102,499	105,281
O ⁶ - Si ³ - O ⁸	115,274	111,104
O ⁶ - Si ³ - O ⁹	106,597	107,299
O ⁶ - Si ² - O ⁵	111,986	109,593
O ⁶ - Si ² - O ⁷	102,265	104,859
O ⁵ - Si ² - O ⁷	120,395	120,962
O ⁴ - Si ¹ - O ²	106,795	106,736
O ⁴ - Si ¹ - O ³	113,651	111,798
O ² - Si ¹ - O ³	117,848	116,498
O ⁸ - Si ³ - O ⁹	116,018	116,136
Si ¹ - O ⁴ - Si ²	138,970	145,829
Si ² - O ⁶ - Si ³	138,765	146,297
Ca ¹ - Ca ² - Ca ³	33,745	34,121

Tabela 3.4: Comparação de ângulos de ligação convergidos na otimização LDA com resultados experimentais para o CaSiO₃ referentes a figura 3.2

CAPÍTULO 4

As Propriedades Eletrônicas e Ópticas do CaGeO_3 .

4.1 Introdução

No presente capítulo apresentaremos as propriedades ópticas e eletrônicas do cristal de CaGeO_3 , em condições de temperatura e pressão ambiente, determinadas *ab initio* no formalismo da teoria do funcional da densidade [51][52] nas aproximações LDA [52] [59] e GGA [61] [60]. Novamente utilizamos o *software* CASTEP [53] para realização dos cálculos, os quais iniciamos com a otimização da geometria da célula unitária e dos parâmetros de rede em ambas as aproximações mencionadas para, então, compararmos os resultados com os dados experimentais. Em seguida, desenvolvemos o cálculo da estrutura de bandas e da densidade de estados total e por átomo, além das propriedades ópticas do cristal. Incluímos, também, as estimativas de massas efetivas de elétrons e buracos e o *band gap* feitas a partir da estrutura de bandas calculada.

4.2 Estrutura Cristalina do CaGeO_3 .

A estrutura cristalina do CaGeO_3 foi estabelecida por Sasaki *et al* [68] através de difração de raios X, indicando que este cristal apresenta-se, em condições ambiente, com 4 moléculas por célula unitária com simetria ortorrômbica e grupo espacial Pbnm , como tal, possui 8 operações de simetria, a saber, identidade $(x, y, z,)$, eixos de parafuso $(x+1, -y+1, -z)$, $(-x, -y, z+1)$ e $(-x+1, y+1, -z+1)$, centro de inversão $(-x, -y, -z)$, plano de espelho $(x, y, -z+1)$ e plano de deslize $(-x+1, y+1, z)$ e $(x+1, -y+1, z+1)$. Os

parâmetros de rede obtidos experimentalmente foram: $a = 5,2607 \text{ \AA}$, $b = 5,2688 \text{ \AA}$ e $c = 7,44 \text{ \AA}$, enquanto que os ângulos da célula unitária foram $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$. O volume da célula unitária calculado com estes dados foi de $206,36 \text{ \AA}^3$ e a densidade de $5,171 \text{ g/cm}^3$.

Apresentamos na tabela 4.1 as coordenadas fracionárias dos átomos constituintes das 4 moléculas da células unitária determinados experimentalmente e na figura 4.1 encontram-se algumas perspectivas da célula unitária, obtidas a partir dos dados constantes na tabela 4.1, juntamente com a célula primitiva no espaço recíproco (zona de Brillouin) [69] com os pontos de alta simetria utilizados no cálculo da estrutura de bandas. Na figura 4.2, vemos uma legenda de identificação para os átomos da célula unitária o que permitirá o reconhecimento dos comprimentos e ângulos de ligação entre os mesmos.

4.3 Otimização da Geometria

Para o cristal de CaGeO_3 foram realizadas duas otimizações da geometria utilizando-se o *software* CASTEP, sendo que na primeira empregamos a aproximação de densidade local (LDA)[52] [59] e na segunda aplicamos a aproximação do gradiente generalizado (GGA) [60] [61] para tratar o termo da energia de correlação-troca [62]. Os pseudopotenciais ultramacios do tipo Vanderbilt [54] foram usados com as configurações eletrônicas dos elétrons de valência do cálcio $3s^23p^64s^2$, do germânio $4s^24p^2$ e do oxigênio $2s^22p^4$. O funcional de correlação-troca tratado no cálculo com a aproximação LDA segue o desenvolvimento padrão [55] [56], enquanto que o cálculo com a aproximação GGA o funcional de Burke-Ernzerhof (PBE) [63] foi adotado. O cálculo das integrais no espaço recíproco foi feito através de um grid de amostragem da zona de Brillouin de Monkhorst-Pack [57] $6 \times 6 \times 4$ para o tratamento GGA e para o tratamento LDA. Salientamos que uma base de ondas planas com energia de corte de 500 eV foi tomada para ambas as aproximações. Com um intuito de assegurar a precisão dos resultados, foram desenvolvidas otimizações com uma energia de corte de 600 eV determinando um decréscimo de apenas 0,004 por cento na energia total da célula unitária e nenhuma alteração foi computada nos três primeiros

Número	Átomo	x	y	z
1	Ca	0,9949	0,0273	0,2500
2	Ca	1,4949	0,4727	-0,2500
3	Ca	-0,9949	-0,0273	0,7500
4	Ca	-0,4949	0,5273	0,2500
1	Ge	0,0000	0,5000	0,0000
2	Ge	0,5000	0,0000	0,0000
3	Ge	0,0000	-0,5000	0,5000
4	Ge	0,5000	1,0000	0,5000
1	O	0,7159	0,2829	0,0321
2	O	1,2159	0,2171	-0,0321
3	O	-0,7159	-0,2829	0,5321
4	O	-0,2159	0,7829	0,4679
5	O	-0,7159	-0,2829	-0,0321
6	O	-0,2159	0,7829	0,0321
7	O	0,7159	0,2829	0,4679
8	O	1,2159	0,2171	0,5321
9	O	0,0587	0,4911	0,2500
10	O	0,5587	0,0089	-0,2500
11	O	-0,0587	-0,4911	0,7500
12	O	0,4413	0,9911	0,2500

Tabela 4.1: Coordenadas atômicas fracionárias do CaGeO_3 obtidas experimentalmente.

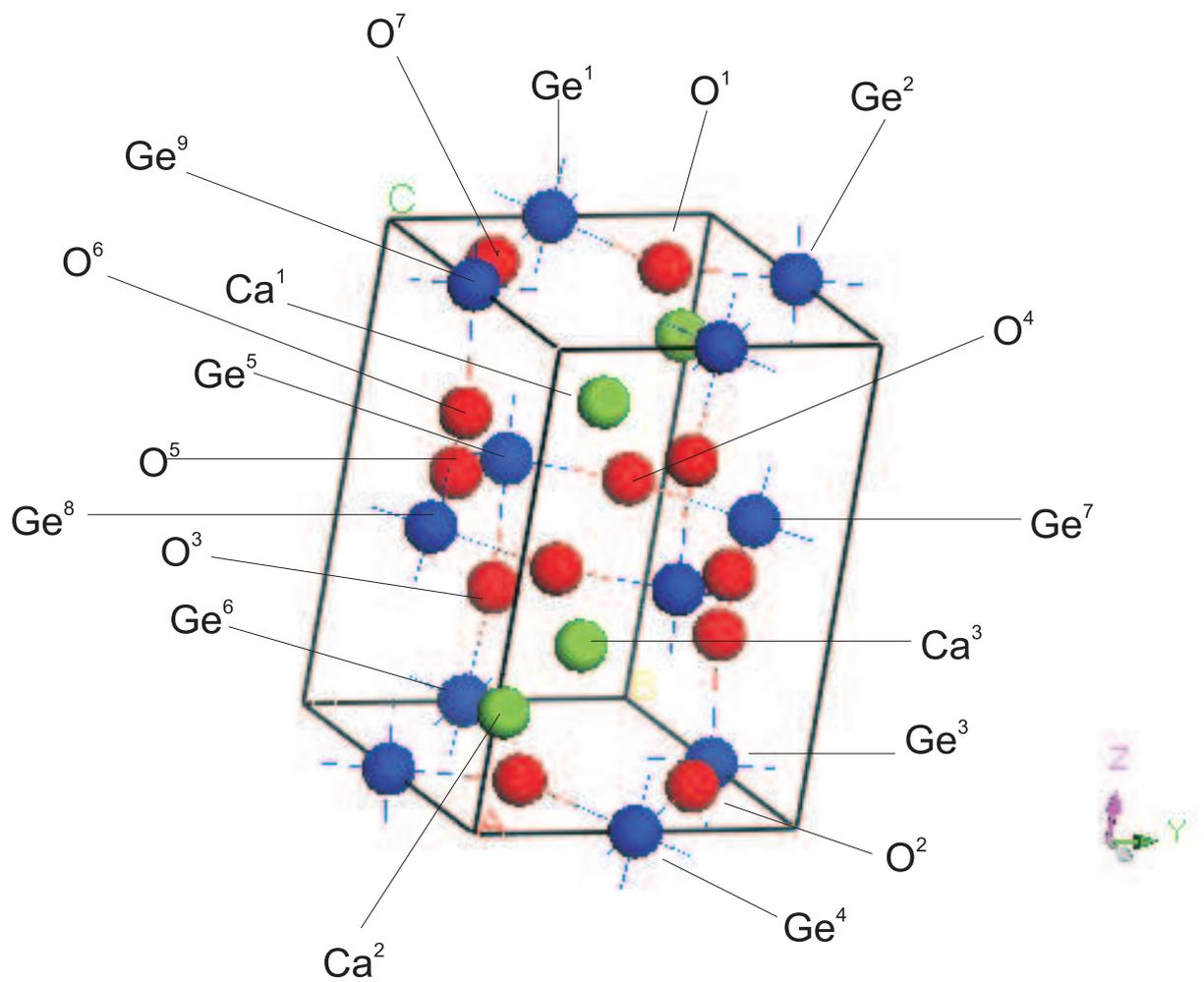


Figura 4.2: Convenção para identificação dos átomos na célula unitária para comparação entre comprimentos e ângulos de ligação do cristal de CaGeO_3 .

dígitos decimais dos parâmetros de rede tanto na aproximação LDA como na GGA.

A otimização da energia foi realizada para as aproximações LDA e GGA tendo em vista os seguintes limiares entre dois passos consecutivos no processo de autoconsistência em ambos os tratamentos: a variação da energia total foi menor do que $0,5 \times 10^{-5}$ eV/átomo, a força máxima sobre cada átomo foi menor que $0,01$ eV/Å, a tensão foi menor do que $0,02$ GPa e o deslocamento atômico máximo não ultrapassou $0,5 \times 10^{-3}$ Å. Os passos do campo autoconsistente tiveram os parâmetros de minimização eletrônica de $0,5 \times 10^{-6}$ para a tolerância de convergência de energia total por átomo, um limiar de autoenergia de $0,119 \times 10^{-6}$ e uma janela de convergência de 3 ciclos. Deste modo, obtivemos o cálculo dos parâmetros de rede, posições atômicas e ângulos de ligação para a minimização da energia total, havendo esta convergido em 20 iterações no cálculo LDA e 18 iterações no cálculo GGA como podemos constatar nas figuras 4.3 e 4.4 . Um gráfico com a evolução dos parâmetros de controle de convergência para cada aproximação (variação da energia, deslocamento atômico máximo, força máxima e tensão máxima) ao longo dos passos da otimização é apresentado nas mesmas figuras.

O cálculo CASTEP-GGA conduziu a uma energia total de $-9696,097$ eV e os parâmetros de rede convergiram para $a = 5,3205$ Å, $b = 5,3749$ Å e $c = 7,5452$ Å. Os ângulos da célula unitária mantiveram-se inalterados uma vez que a estrutura é ortorrômbica. Com estes resultados obtivemos um volume para a célula unitária de $215,771$ Å³ e uma densidade de $4,946$ g/cm³. Observamos que os valores obtidos para os parâmetros de rede e volume da célula unitária são maiores que os valores experimentais correspondentes, como é esperado para um cálculo que inclui o gradiente da densidade eletrônica. Em comparação com os valores experimentais os parâmetros de rede a, b e c calculados possuem, respectivamente, os erros percentuais para mais de $1,14$ %, $2,01$ % e $1,34$ %, sendo o erro no volume de $4,56$ %. Constatamos, então, que o parâmetro b possui o maior erro percentual.

Para o cálculo CASTEP-LDA, a energia total obtida foi de $-9706,388$ eV, um valor um pouco menor que o atingido no cálculo CASTEP-GGA. Os parâmetros de rede encon-

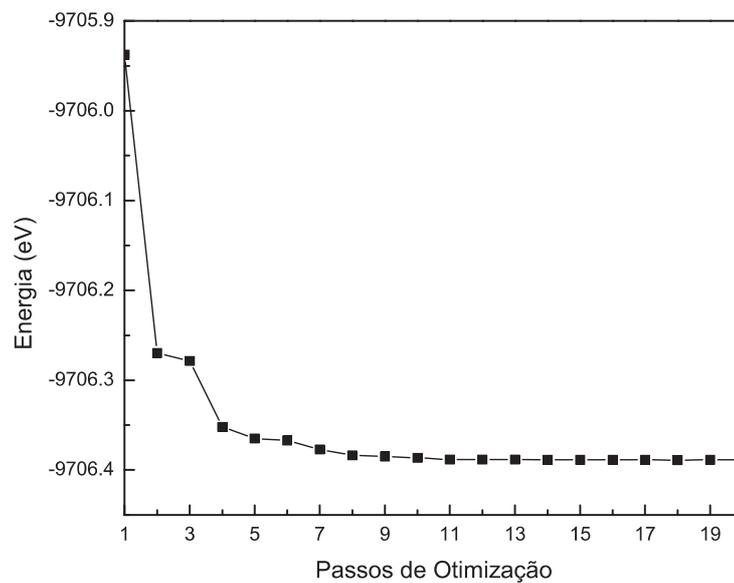
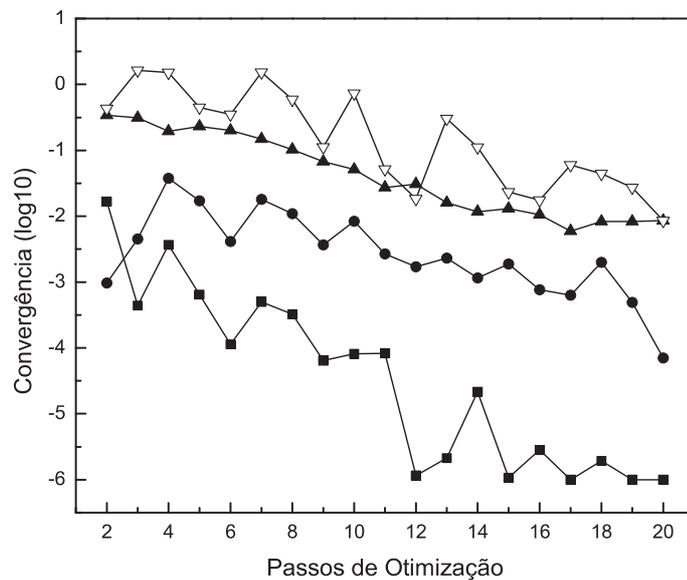


Figura 4.3: No gráfico (a) encontramos a convergência da energia em relação ao passos da otimização e no gráfico (b) vemos as convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, quadrado), o deslocamento atômico máximo (Å, círculo), a força máxima (eV/Å, triângulo cheio) e a tensão máxima (GPa, triângulo vazio) ambos na aproximação LDA.

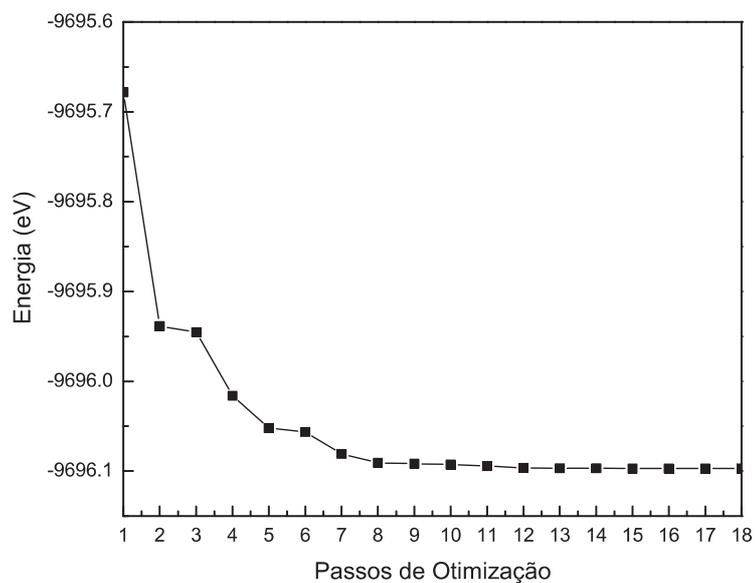
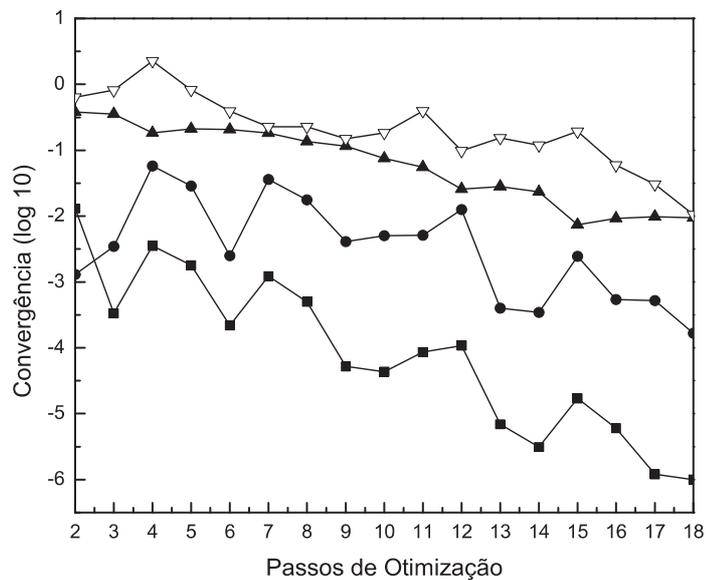


Figura 4.4: No gráfico (a) encontramos a convergência da energia em relação aos passos de otimização e no gráfico (b) vemos as convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, quadrado), o deslocamento atômico máximo (\AA , círculo), a força máxima (eV/ \AA , triângulo cheio) e a tensão máxima (GPa, triângulo vazado) ambos na aproximação GGA.

trados foram $a = 5,1624 \text{ \AA}$, $b = 5,1832 \text{ \AA}$ e $c = 7,3086 \text{ \AA}$, conduzindo a um volume da célula unitária de $195,562 \text{ \AA}^3$ e a uma densidade de $5,457 \text{ g/cm}^3$. Podemos verificar que estes valores calculados são menores que os valores experimentais, em termos percentuais para menos, de $1,87 \%$, $1,62 \%$ e $1,83 \%$, respectivamente para a , b e c , enquanto que o erro no volume foi de $5,23 \%$. O parâmetro b possui o menor erro percentual no tratamento LDA, contrastando com o erro do parâmetro b no cálculo GGA. Esta diminuição dos parâmetros de rede pelo cálculo LDA é motivada por uma tendência que este tratamento tem de superestimar a intensidade das interações atômicas e, conseqüentemente, os comprimentos das ligações correspondentes.

Mostramos na tabela 4.2 uma comparação das coordenadas fracionárias internas x , y e z dos átomos obtidas nas duas otimizações e os correspondentes valores experimentais. Nas tabelas 4.3 e 4.4, temos a apresentação dos principais comprimentos e ângulos de ligação referidos a figura 4.2.

4.4 Propriedades Ópticas e Eletrônicas na Aproximação LDA

Passaremos a apresentar as propriedades ópticas e eletrônicas do cristal de CaGeO_3 obtidas com o CASTEP-LDA, utilizando pseudopotenciais de norma conservada com energia de corte de 700 eV . Esta substituição é necessária para prover algumas limitações do CASTEP na inclusão de contribuições para as propriedades ópticas não contempladas pelos potenciais ultramacios. Com o propósito de verificar a precisão dos cálculos de energia, um aumento da energia de corte para 800 eV representou variações nas autoenergias de no máximo 8 meV . Inicialmente, mostraremos a estrutura de bandas, a densidade de estados total e algumas estimativas de massas efetivas de elétrons e buracos, bem como o valor do *band gap*. Em seguida, vamos discutir as densidades de estado parcial para cada tipo de átomo presente na célula unitária e as propriedades ópticas função dielétrica, índice de refração, absorção, reflectividade, condutividade e função perda em três polarizações distintas (100 , 010 e 001) e para uma amostra policristalina.

Número	Átomo	EXP			LDA			GGA		
		x	y	z	x	y	z	x	y	z
1	Ca	0,9949	0,0273	0,2500	0,9929	0,0358	0,2500	0,9903	0,0421	0,2500
2	Ca	1,4949	0,4727	-0,2500	1,4929	0,4641	-0,2500	0,4903	0,4578	-0,2500
3	Ca	-0,9949	-0,0273	0,7500	-0,9929	-0,0358	0,7500	-0,9903	-0,0421	0,7500
4	Ca	-0,4949	0,5273	0,2500	-0,4929	0,5358	0,2500	-0,4903	0,5421	0,2500
1	Ge	0,0000	0,5000	0,0000	0,0000	0,5000	0,0000	0,0000	0,5000	0,0000
2	Ge	0,5000	0,0000	0,0000	0,5000	0,0000	0,0000	0,5000	0,0000	0,0000
3	Ge	0,0000	-0,5000	0,5000	0,0000	-0,5000	0,5000	0,0000	-0,5000	0,5000
4	Ge	0,5000	1,0000	0,5000	0,5000	1,0000	0,5000	0,5000	1,0000	0,5000
1	O	0,7159	0,2829	0,0321	0,7137	0,2854	0,0349	0,7092	0,2890	0,0394
2	O	1,2159	0,2171	-0,0321	1,2137	0,2145	-0,0349	1,2092	0,2109	-0,0394
3	O	-0,7159	-0,2829	0,5321	-0,7137	-0,2854	0,5349	-0,7092	-0,2890	0,5394
4	O	-0,2159	0,7829	0,4679	-0,2137	0,7854	0,4650	-0,2092	0,7890	0,4605
5	O	-0,7159	-0,2829	-0,0321	-0,7137	-0,2854	-0,0349	-0,7092	-0,2890	-0,0394
6	O	-0,2159	0,7829	0,0321	-0,2137	0,7854	0,0349	-0,2092	0,7890	0,0394
7	O	0,7159	0,2829	0,4679	0,7137	0,2854	0,4650	0,7092	0,2890	0,4605
8	O	1,2159	0,2171	0,5321	1,2137	0,2145	0,5349	1,2092	0,2109	0,5394
9	O	0,0587	0,4911	0,2500	0,0672	0,4891	0,2500	0,0756	0,4832	0,2500
10	O	0,5587	0,0089	-0,2500	0,5672	0,0108	-0,2500	0,5756	0,0167	-0,2500
11	O	-0,0587	-0,4911	0,7500	-0,0672	-0,4891	0,7500	-0,0756	-0,4832	0,7500
12	O	0,4413	0,9911	0,2500	0,4327	0,9891	0,2500	0,4243	0,9832	0,2500

Tabela 4.2: Comparação entre coordenadas atômicas fracionárias do CaGeO_3 obtidas na aproximação LDA e GGA com os valores experimentais correspondentes.

Átomos	R (Å)	R (Å)	R(Å)
	Experimental	LDA	GGA
Ge ¹ - O ¹	1,897	1,867	1,941
Ge ² - O ¹	1,889	1,863	1,935
Ge ³ - O ²	1,897	1,867	1,941
Ge ⁴ - O ²	1,889	1,863	1,935
Ge ⁵ - O ⁴	1,897	1,867	1,941
Ge ⁵ - O ⁵	1,889	1,863	1,935
Ge ⁵ - O ³	1,887	1,861	1,931
Ge ⁶ - O ³	1,887	1,861	1,931
Ge ⁷ - O ⁴	1,889	1,863	1,935
Ge ⁸ - O ⁵	1,897	1,867	1,941
Ge ⁸ - O ⁶	1,887	1,861	1,931
Ge ⁹ - O ⁶	1,887	1,861	1,931
Ge ⁹ - O ⁷	1,897	1,867	1,941
Ge ¹ - O ⁷	1,889	1,863	1,935
Ca ¹ - Ca ²	5,127	4,995	5,128
Ca ² - Ca ³	3,685	3,607	3,710
Ca ¹ - Ca ³	3,734	3,674	3,801

Tabela 4.3: Comparação de comprimentos de ligação convergidos na aproximação LDA e GGA com os correspondentes valores experimentais para o CaGeO₃ referentes a figura 4.2

Átomos	$\theta(\text{graus})$	$\theta(\text{graus})$	$\theta(\text{graus})$
	Experimental	LDA	GGA
Ge ¹ - O ¹ - Ge ²	158,973	157,372	154,744
Ge ¹ - O ⁷ - Ge ⁹	158,973	157,372	154,744
Ge ³ - O ² - Ge ⁴	158,973	157,372	154,744
Ge ⁹ - O ⁶ - Ge ⁸	160,948	158,222	154,336
O ⁵ - Ge ⁵ - O ⁴	89,206	89,167	89,248
Ge ⁷ - O ⁴ - Ge ⁵	158,973	157,372	154,744
Ge ⁵ - O ⁵ - Ge ⁸	158,973	157,372	154,744
Ge ⁵ - O ³ - Ge ⁶	160,948	158,222	155,336
O ⁶ - Ge ⁸ - O ⁵	89,409	89,723	89,378
O ¹ - Ge ¹ - O ⁷	89,206	89,167	89,248
Ca ² - Ca ¹ - Ca ³	45,894	46,124	46,196
Ca ¹ - Ca ² - Ca ³	46,687	47,248	47,688
Ca ¹ - Ca ³ - Ca ²	87,419	86,628	86,116

Tabela 4.4: Comparação de ângulos de ligação convergidos na aproximação LDA e GGA com resultados experimentais para o CaGeO₃ referentes a figura 4.2

4.5 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados

Na figura 4.5 são mostradas a estrutura de bandas e a densidade de estados total para o intervalo de energia de -40 a $12,5$ eV. A figura 4.6 exhibe em detalhe, ao lado da densidade de estados total, o topo da banda de valência que revela máximos nos pontos S e Γ . Já na figura 4.7, encontramos em detalhe a base da banda de condução, juntamente com a densidade de estados no mesmo intervalo de energia, a qual apresenta mínimos nos pontos Γ , Y e X. A figura 4.8, que coloca em detalhe no mesmo gráfico as duas bandas, revela que o CaGeO_3 possui *gaps* principais entre os pontos $\Gamma - \Gamma$ e $S - \Gamma$, sendo o valor do *gap* direto de $2,405$ eV e do *gap* indireto de $2,312$ eV, sendo este último o de menor valor calculado. Há, portanto, uma diferença de $0,093$ eV. Comparando-se com os resultados do CaSiO_3 , cujo *band gap* foi de $5,43$ eV entre os pontos Q e Γ e de $5,52$ eV entre os pontos Γ e Γ , revela um forte decréscimo nas energias de *gap* com a substituição do Si pelo Ge.

Estimamos os valores das massas efetivas de elétrons e buracos segundo a estrutura de bandas calculada, utilizando novamente um ajuste parabólico conforme descrito por Henriques *et al* [67]. Na banda de valência escolhemos as linhas formadas pelas orientações $S \rightarrow \Gamma$, $S \rightarrow Y$ e $S \rightarrow X$. Na banda de condução as linhas selecionadas seguem as orientações $\Gamma \rightarrow S$, $\Gamma \rightarrow Z$, $\Gamma \rightarrow R$, $\Gamma \rightarrow U$, $\Gamma \rightarrow T$ e $\Gamma \rightarrow Y$. Os resultados obtidos, em termos da massa m_o do elétron, foram os seguintes: para os buracos $m_{hh}^{S-\Gamma} = 4,19$, $m_{lh}^{S-\Gamma} = 1,00$, $m_h^{S-Y} = 1,89$ e $m_h^{S-X} = 1,25$; para os elétrons, $m_e^{\Gamma-S} = 0,41$, $m_e^{\Gamma-Z} = 0,35$, $m_e^{\Gamma-R} = 0,42$, $m_e^{\Gamma-U} = 0,38$, $m_e^{\Gamma-T} = 0,44$ e $m_e^{\Gamma-Y} = 0,42$. Podemos notar que as massas efetivas dos buracos são grandes e anisotrópicas, além do que, na direção $S \rightarrow \Gamma$, temos duas bandas degeneradas com curvaturas distintas e, assim, duas massas efetivas de buracos, um buraco leve com $1,0 m_o$ e um buraco pesado com quase $4,2 m_o$. As massas efetivas dos elétrons são menores e quase isotrópicas, variando entre $0,35$ e $0,44 m_o$.

4.6 Densidade de Estados Parcial

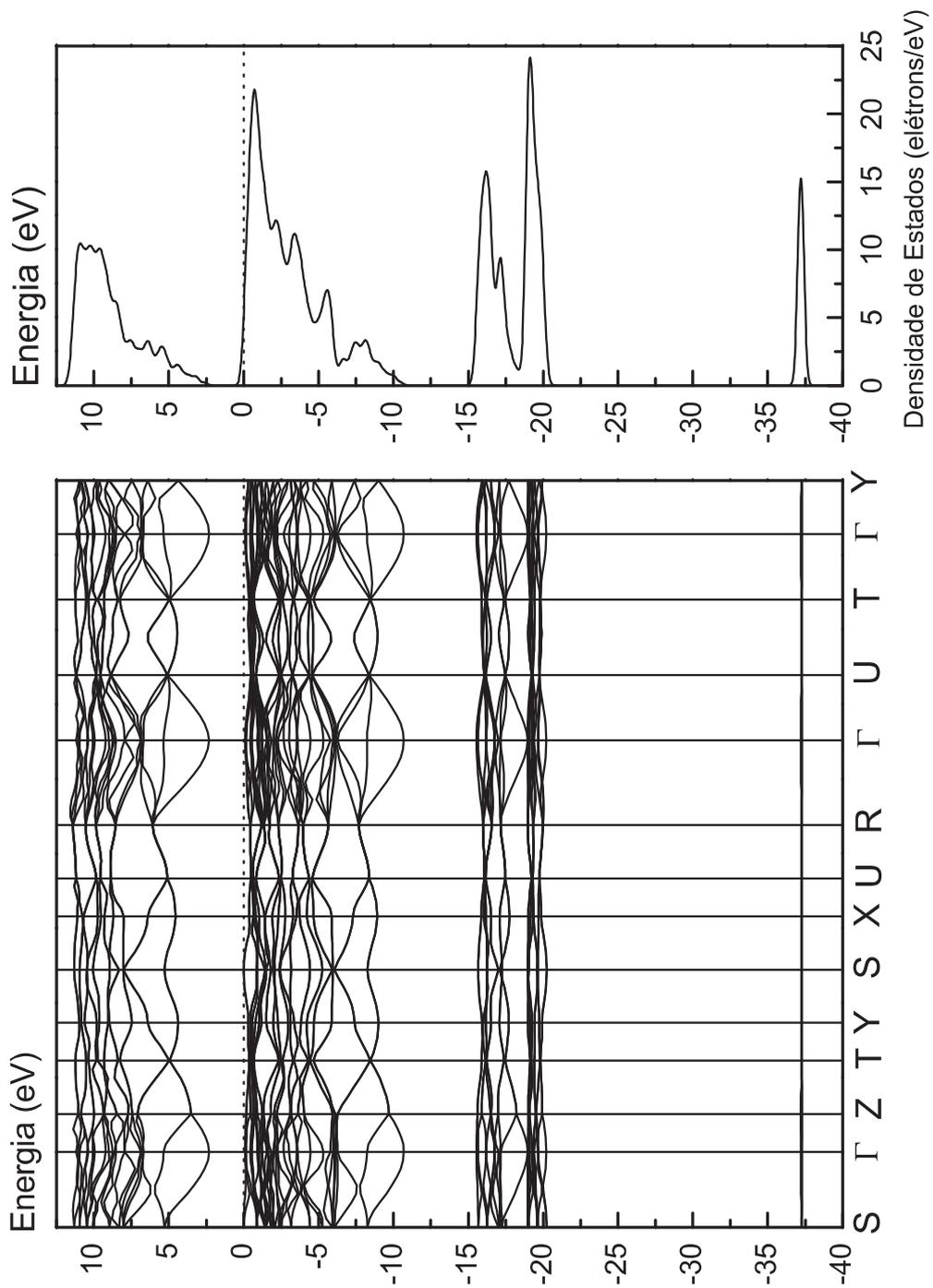


Figura 4.5: Estrutura de bandas e densidade de estados total - LDA.

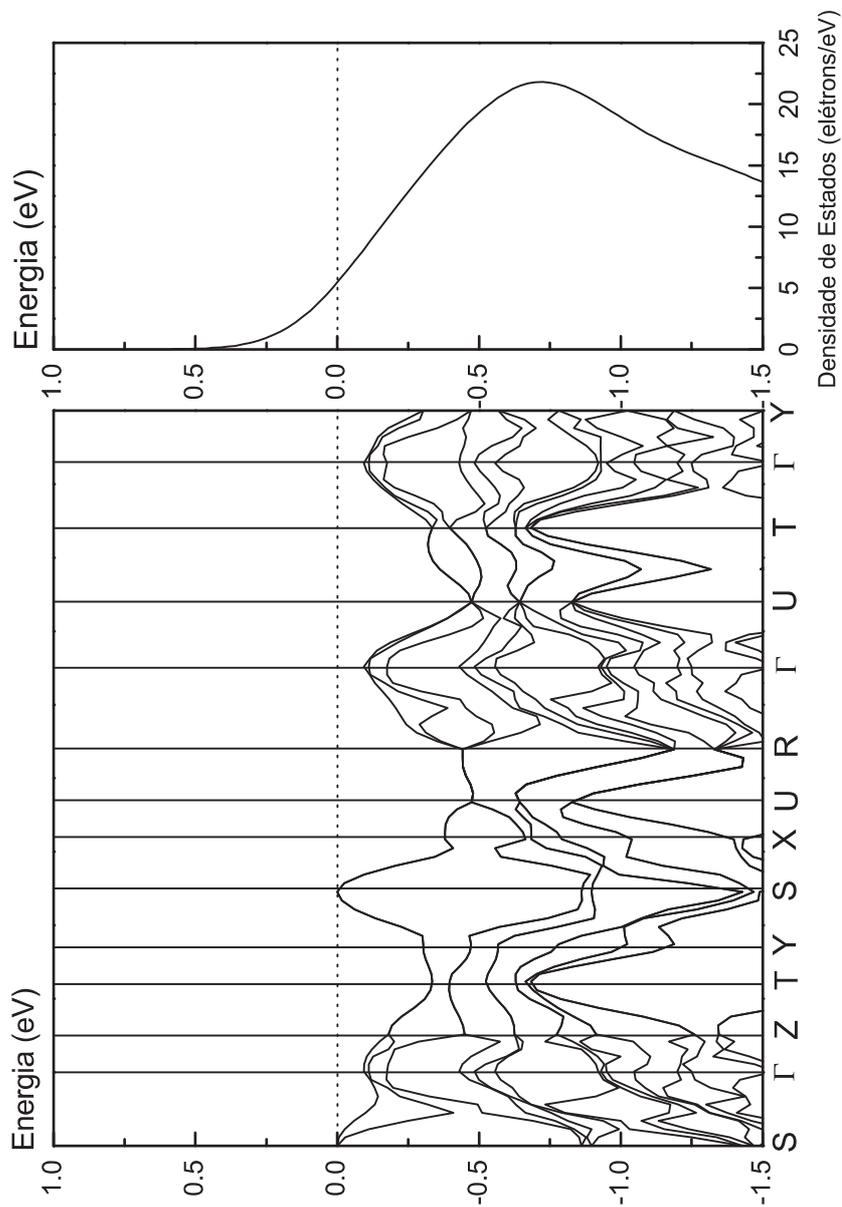


Figura 4.6: Banda de valência e DOS total - LDA.

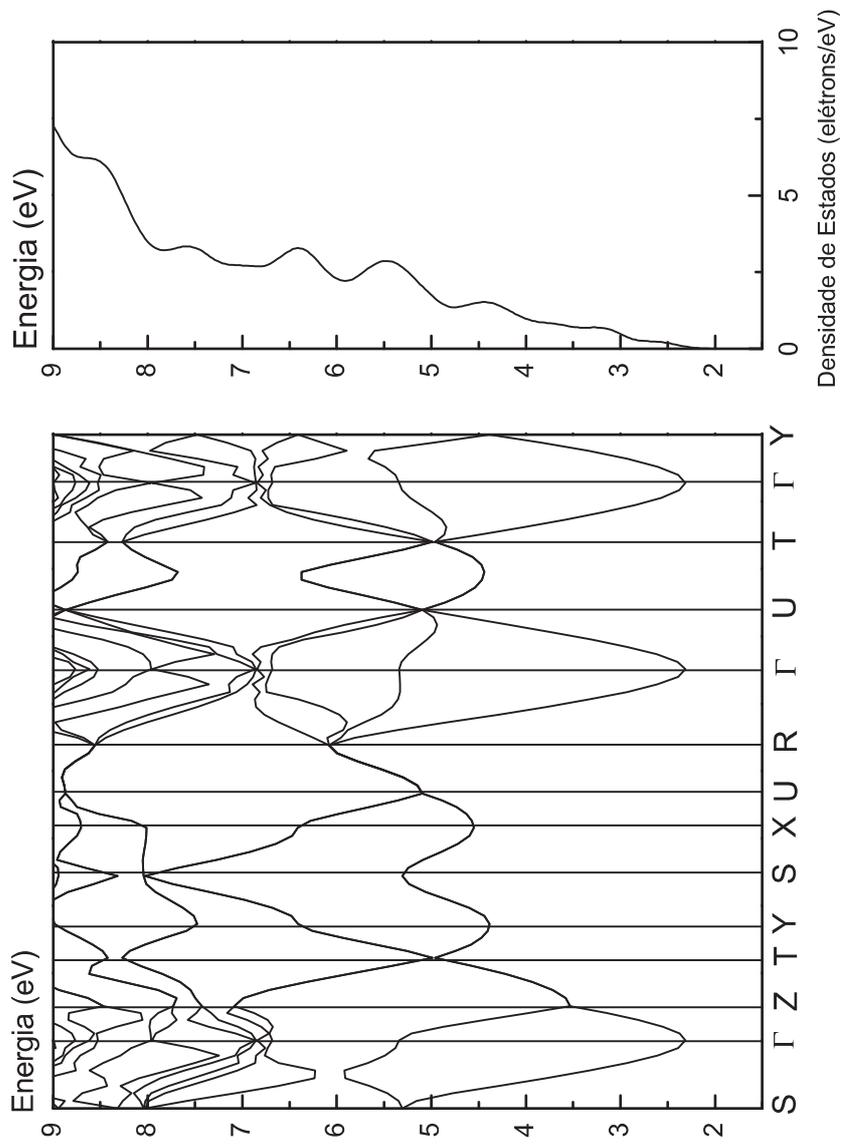


Figura 4.7: Banda de condução e DOS total - LDA.

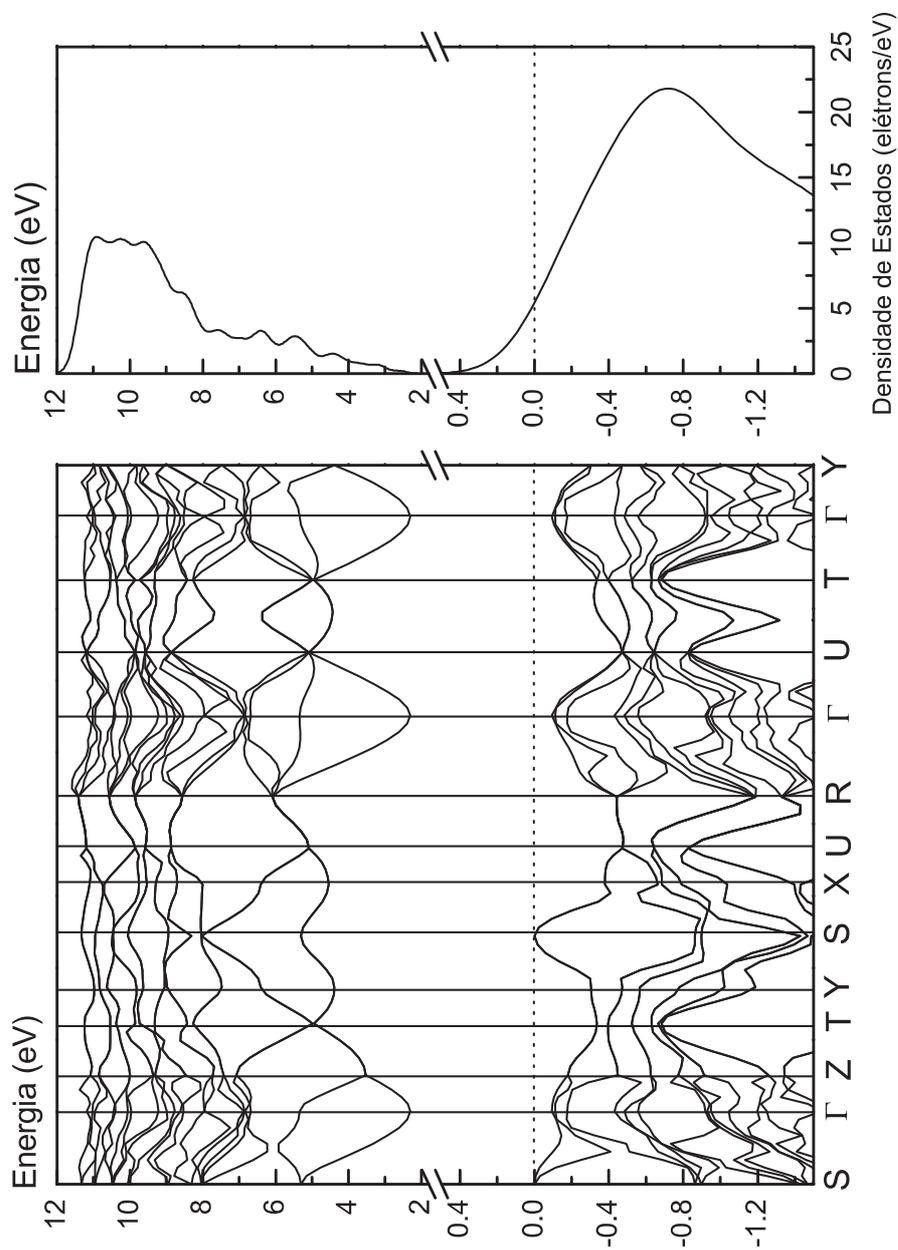


Figura 4.8: Bandas de valência e condução e DOS total - LDA.

A densidade de estados parcial para o átomo de cálcio é mostrada na figura 4.9. Nota-se, para o cálcio, uma contribuição preponderante de caráter tipo p entre os níveis -20 e -15 eV. A contribuição de orbitais procedentes do cálcio para a formação da banda de valência é muito discreta, como podemos constatar na figura 4.9, sendo reconhecidas as pequenas participações de orbitais tipo s e p naquela região. Um pico bem expressivo de caráter tipo s nos níveis mais profundos, pode ser observado abaixo de -35 eV.

Para o átomo de germânio, representamos a sua densidade de estados parcial na figura 4.10 onde identificamos no intervalo entre 2 e 6 eV que os orbitais de caráter s apresentam intensidade DOS que predominam sobre os de caráter p . Reconhecemos, porém que os orbitais tipo p estão presentes e também são responsáveis pela formação da base da banda de condução. Na região entre -5 e 0 eV, encontramos uma preponderância dos orbitais tipo p sobre os de tipo s situação esta que inverte-se, de modo muito característico, quando verificamos o intervalo de -12 a -7 eV. Entre -20 e -15 eV, constatamos um certo equilíbrio na distribuição de estados entre orbitais tipo s e p .

Na figura 4.10, também encontramos a densidade de estados para o átomo de oxigênio, onde temos, próximo do máximo da banda de valência, um predomínio de orbitais tipo p em detrimento dos tipo s . Entre -20 e -15 eV, verificamos que os orbitais tipo s prevalecem sobre os de tipo p . Na região da banda de condução a contribuição do átomo de oxigênio para a densidade de estados é muito pequena, sendo porém decisiva para a formação da banda de valência com orbitais tipo p bastante pronunciados.

Considerando a densidade de estados total na figura 4.11, encontramos o topo da banda de valência com a predominância de elétrons tipo p , já no mínimo da banda de condução observamos que os orbitais tipo s e p participam com a mesma intensidade DOS para a sua formação. Os níveis mais profundos são dominados pelo caráter s , mas com uma importante contribuição tipo p em torno de -20 eV.

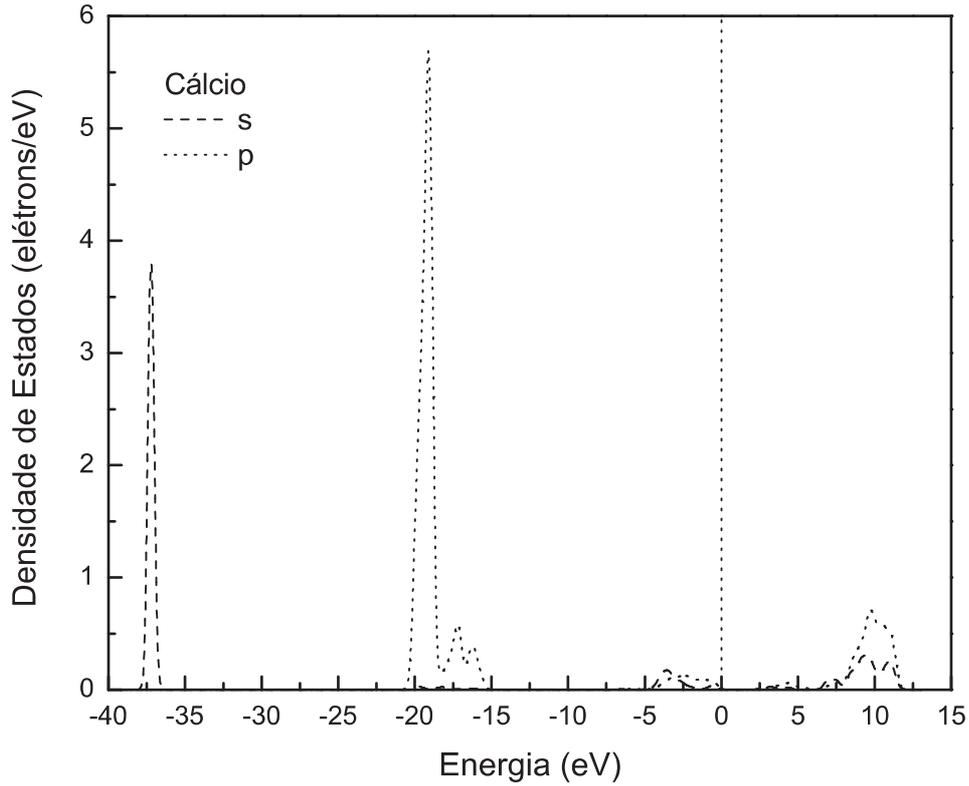


Figura 4.9: Densidade de estados parcial para o átomo de cálcio - LDA.

4.7 Propriedades Ópticas

A função dielétrica calculada para o cristal de CaGeO_3 em quatro polarizações de radiação incidente distintas, tomadas em relação aos eixos da célula unitária 100, 010 e 001 e na direção 111 e em uma amostra policristalina, é apresentada na figura 4.12. Podemos constatar, comparando-se as polarizações 100, 010 e 001, a existência de uma isotropia no tamanho dos picos da parte real e da parte imaginária. Um discreto aumento de intensidade em torno de 10 eV pode ser notada na parte imaginária da função dielétrica na polarização 010 e também, próximo de 26 eV, nas polarizações 010 e 001. Mas, para a direção 111, a resposta óptica foi mais intensa como uma consequência do alinhamento do dipolo $\text{Ca}-\text{O}$ com o campo elétrico polarizado 111. A constante dielétrica para a amostra policristalina foi de $\epsilon_o = 4,4$ e a curva da parte real, $\epsilon_1(\omega)$, é negativa no intervalo de energia de 10,3 a 19,1 eV e 29,9 a 31,1 eV e atinge um máximo de 8,03 em 3,0 eV. A parte imaginária, $\epsilon_2(\omega)$, está relacionada a absorção óptica e evidencia pequenos picos

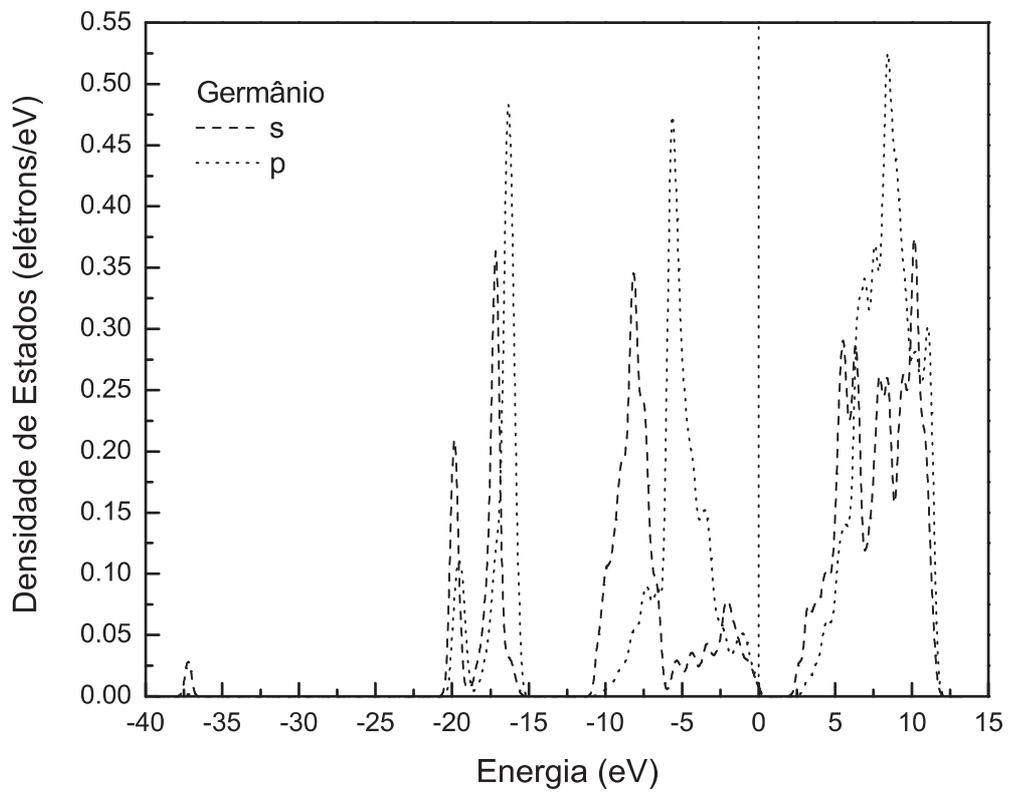
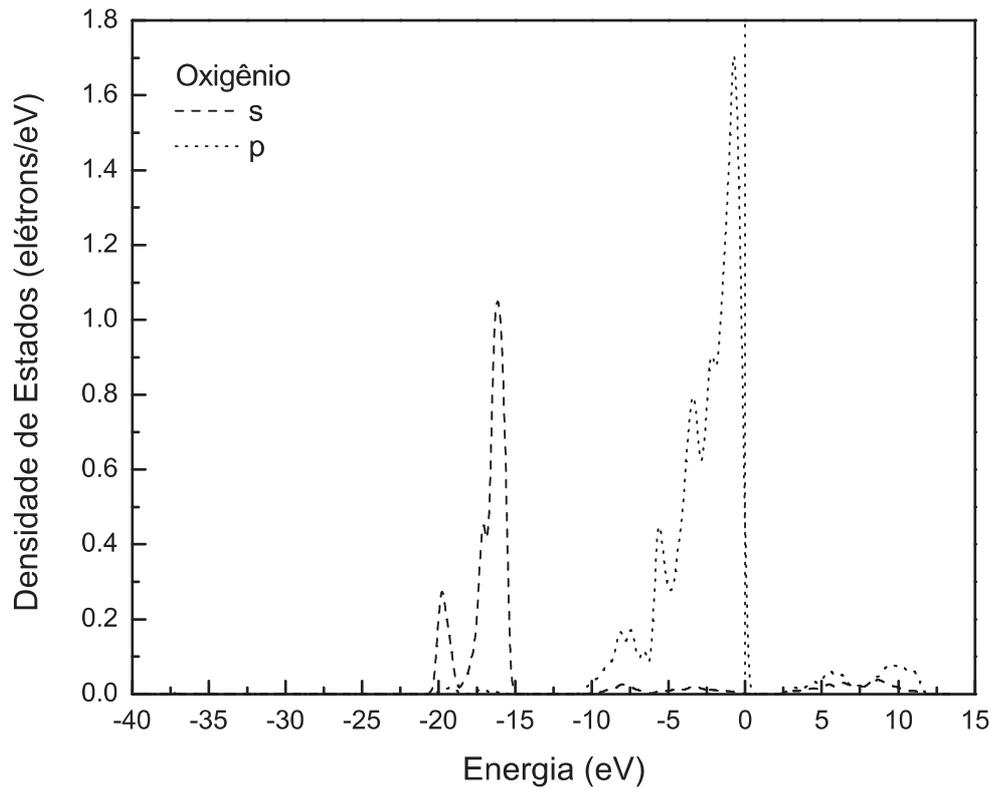


Figura 4.10: Densidade de estados parcial para os átomos de oxigênio e germânio - LDA.

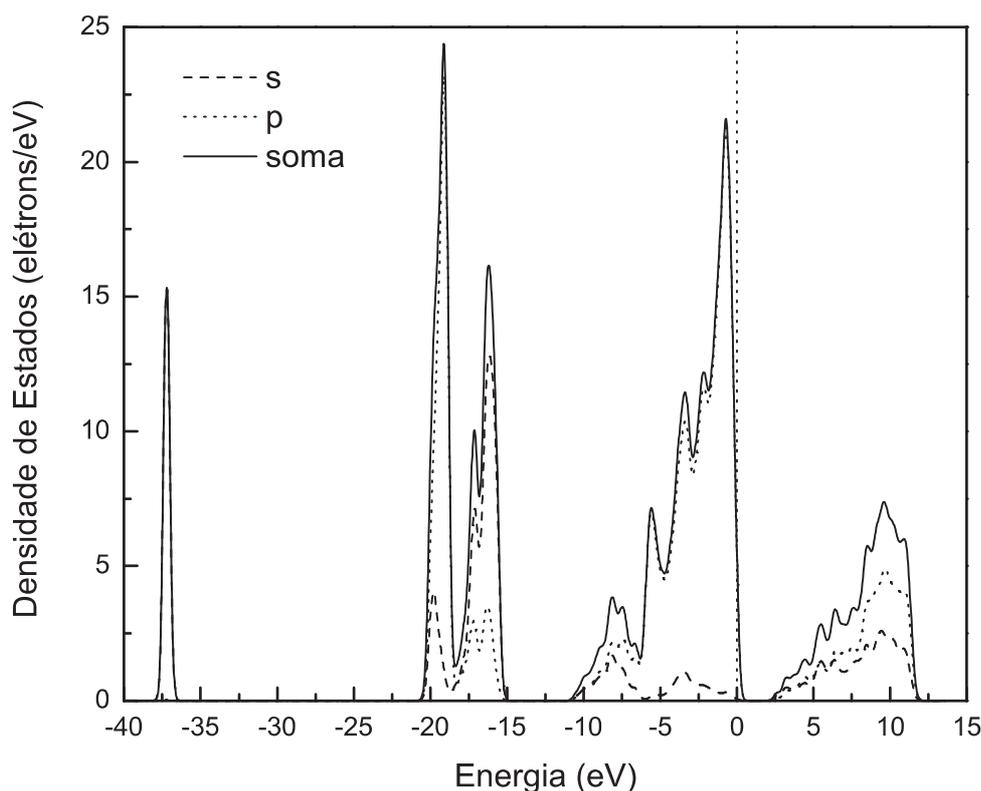


Figura 4.11: Densidade de estados parcial e total no cristal de CaGeO_3 - LDA.

próximos do band gap que ocorrem em 3,12 eV, 3,74 eV e 4,33 eV.

A figura 4.13 exibe o índice de refração para luz polarizada nas direções cristalinhas indicadas. Notamos que os gráficos apresentam-se muito semelhantes em intensidade e posição dos picos. O índice de refração para a amostra policristalina é igual a 1,86, não diferindo significativamente nas outras polarizações.

Os espectros de absorção óptica, mostrado na figura 4.14, revela a presença de 2 picos bem expressivos com energias próximas de 12 eV e 30 eV, em todas as polarizações. Em todos os casos, vemos que a absorção é bastante significativa no intervalo de energia de entre 5 eV e 15 eV, não absorvendo luz visível. Uma intensidade significativamente maior é vista em todo o espectro para a polarização 111. A reflectividade é apresentada na figura 4.15, onde vemos a formação de picos em torno de 14,3 eV, 17 eV e 30,6 eV na polarização 001 e no policristal. Nas demais polarizações, a reflectividade mostra-se bem isotrópica com duas regiões de maior intensidade entre 10 e 20 eV e 30 e 33 eV.

A condutividade óptica é apresentada na figura 4.16, onde verificamos um pico um pouco mais intenso, na parte real, em torno de 10 eV na polarização 100 que nas outras. Em geral, a condutividade para o cristal de CaGeO_3 revela-se isotrópica tanto na parte real como na parte imaginária dos gráficos. A função perda é mostrada na figura 4.17, onde encontramos um máximo mais intenso ao longo da direção 100 próximo de 17,5 eV. Em todas as polarizações percebemos a formação de dois picos nas regiões de 17,5 eV e 30,5 eV. A intensidade da função perda é desprezível para energias abaixo de 5 eV e acima de 27,5 eV.

4.8 Propriedades Ópticas e Eletrônicas na Aproximação GGA

Apresentaremos a seguir os resultados obtidos através da aproximação GGA. Semelhantemente ao que mostramos quando tratamos dos resultados na aproximação LDA, iniciaremos com a apresentação da estrutura de bandas e da densidade de estados total, além do valor do *band gap*. Alguns comentários comparativos com respeito ao cálculo LDA serão feitos à medida que formos tratando dos resultados desta seção. Introduzimos, também, algumas estimativas de massas efetivas de elétrons e buracos nas direções entre pontos de alta simetria da zona de Brillouin idênticas àquelas adotadas no cálculo LDA, tanto quanto possível, permitindo uma comparação. Na sequência, discutiremos a densidade de estados parcial para cada átomo participante da célula unitária e concluiremos este capítulo com o tratamento das propriedades ópticas.

4.9 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados

A figura 4.18 apresenta a estrutura de bandas completa juntamente com a densidade de estados total obtidas com a aproximação GGA, novamente no intervalo de energia de -40 eV a $12,5$ eV. Na figura 4.19, encontramos um detalhamento da banda de valência que revela máximos nos pontos S e Γ , sendo o primeiro mais pronunciado que o último. A banda de condução exhibe mínimos nos pontos Γ , Y e X como podemos verificar na figura

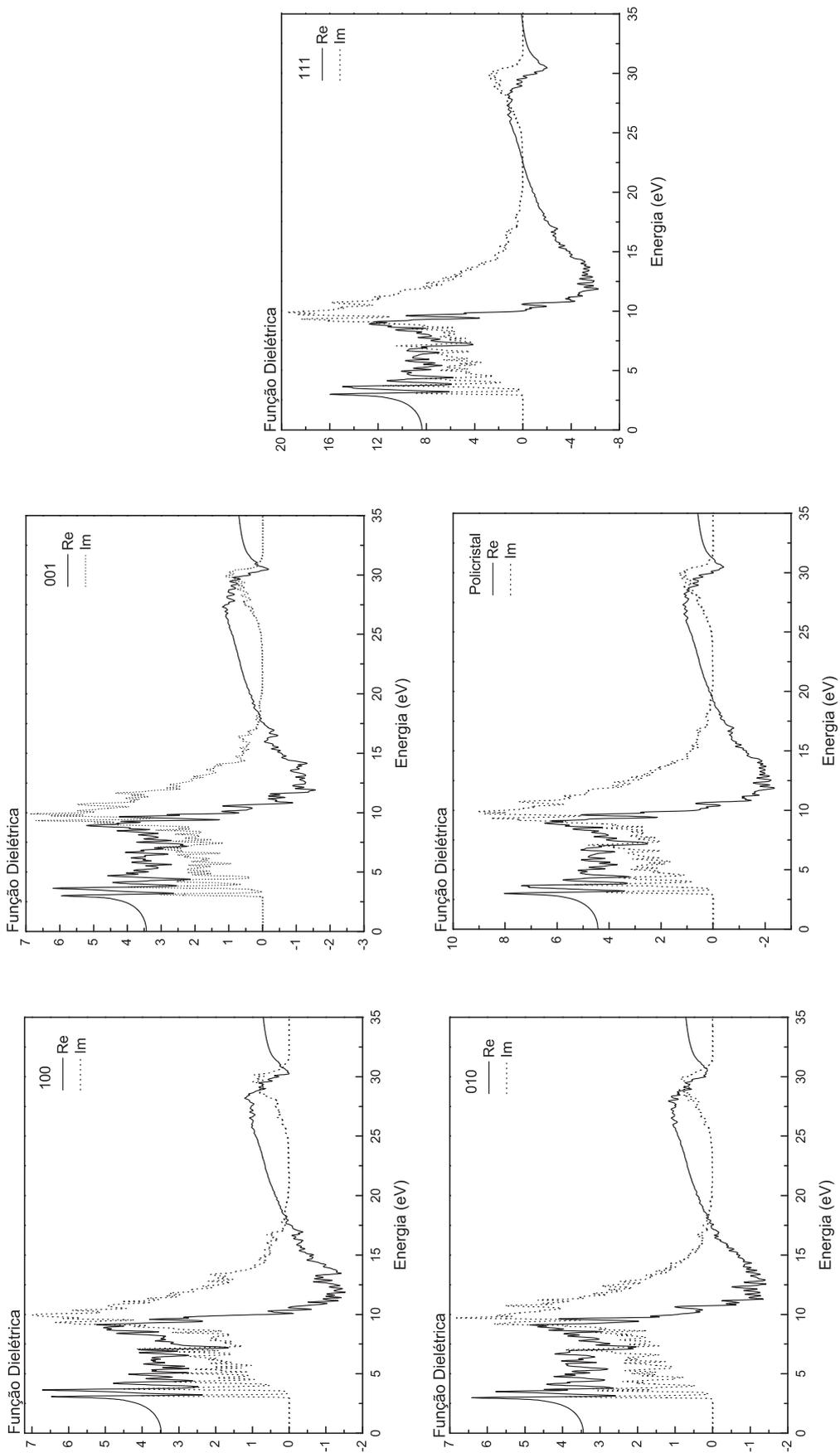


Figura 4.12: A função dielétrica nas polarizações 100, 010, 001, 111 e para uma amostra policristalina - LDA.

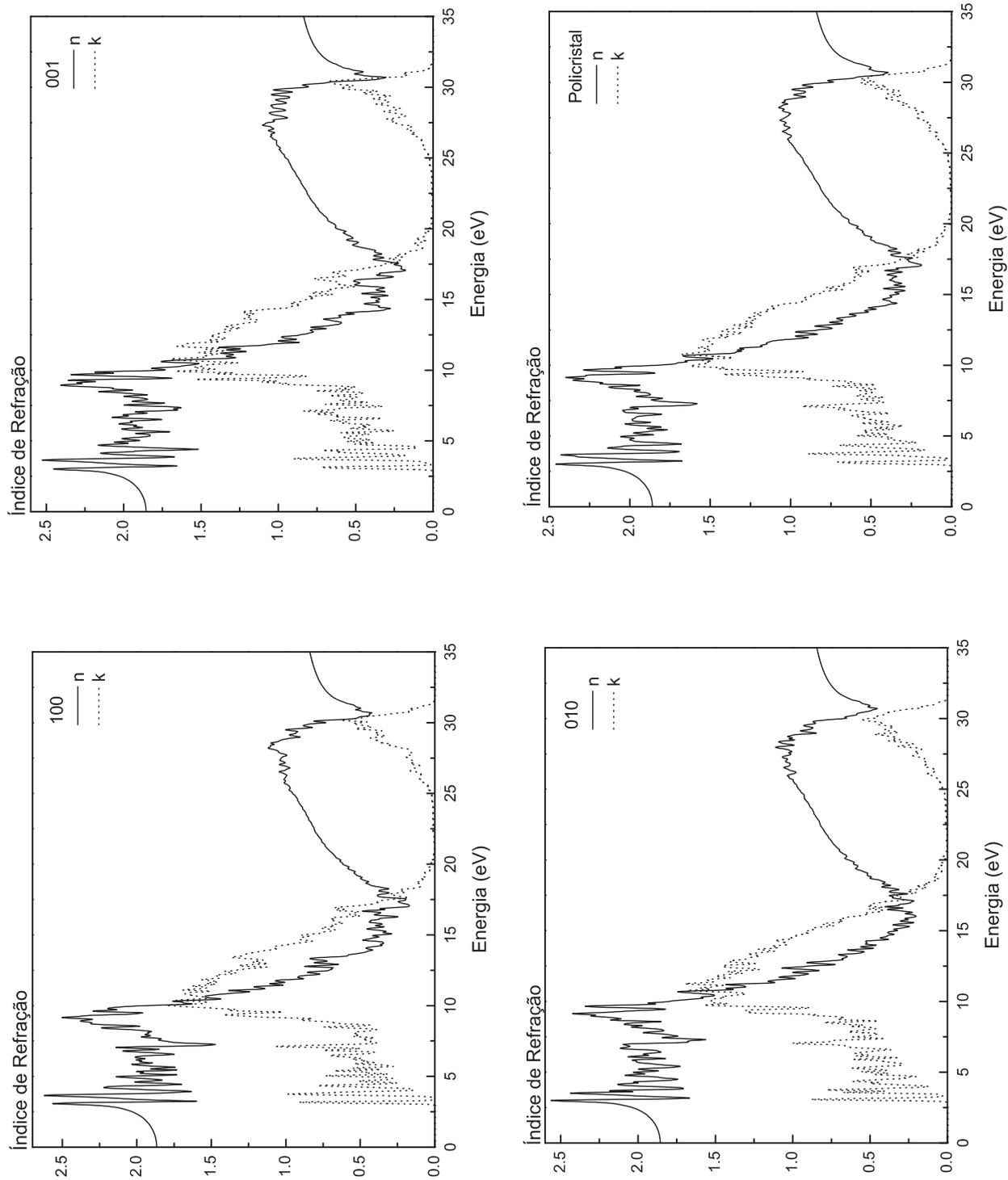


Figura 4.13: O índice de refração nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.

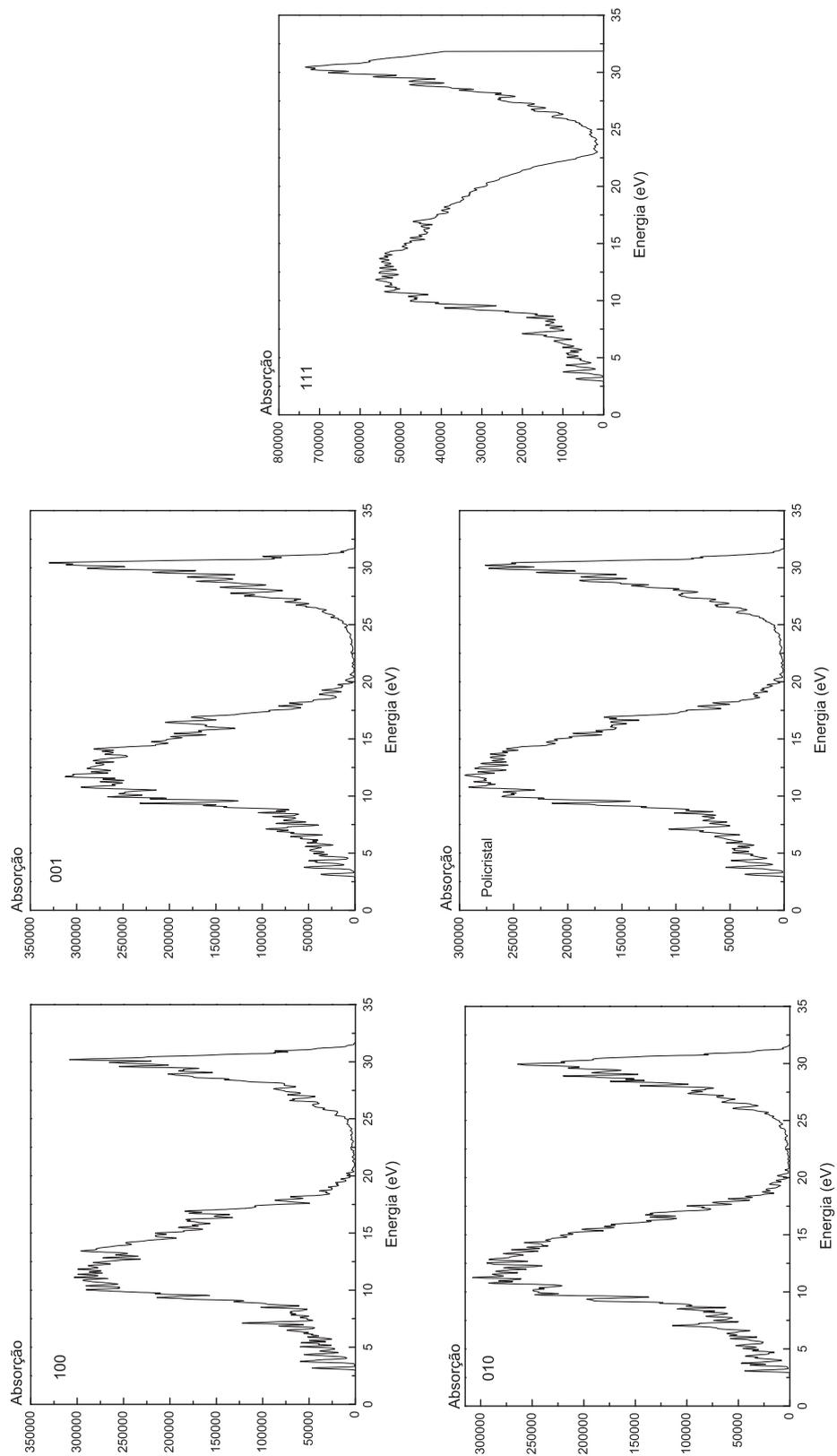


Figura 4.14: A absorção nas polarizações 100, 010, 001, 111 e para uma amostra policristalina - LDA.

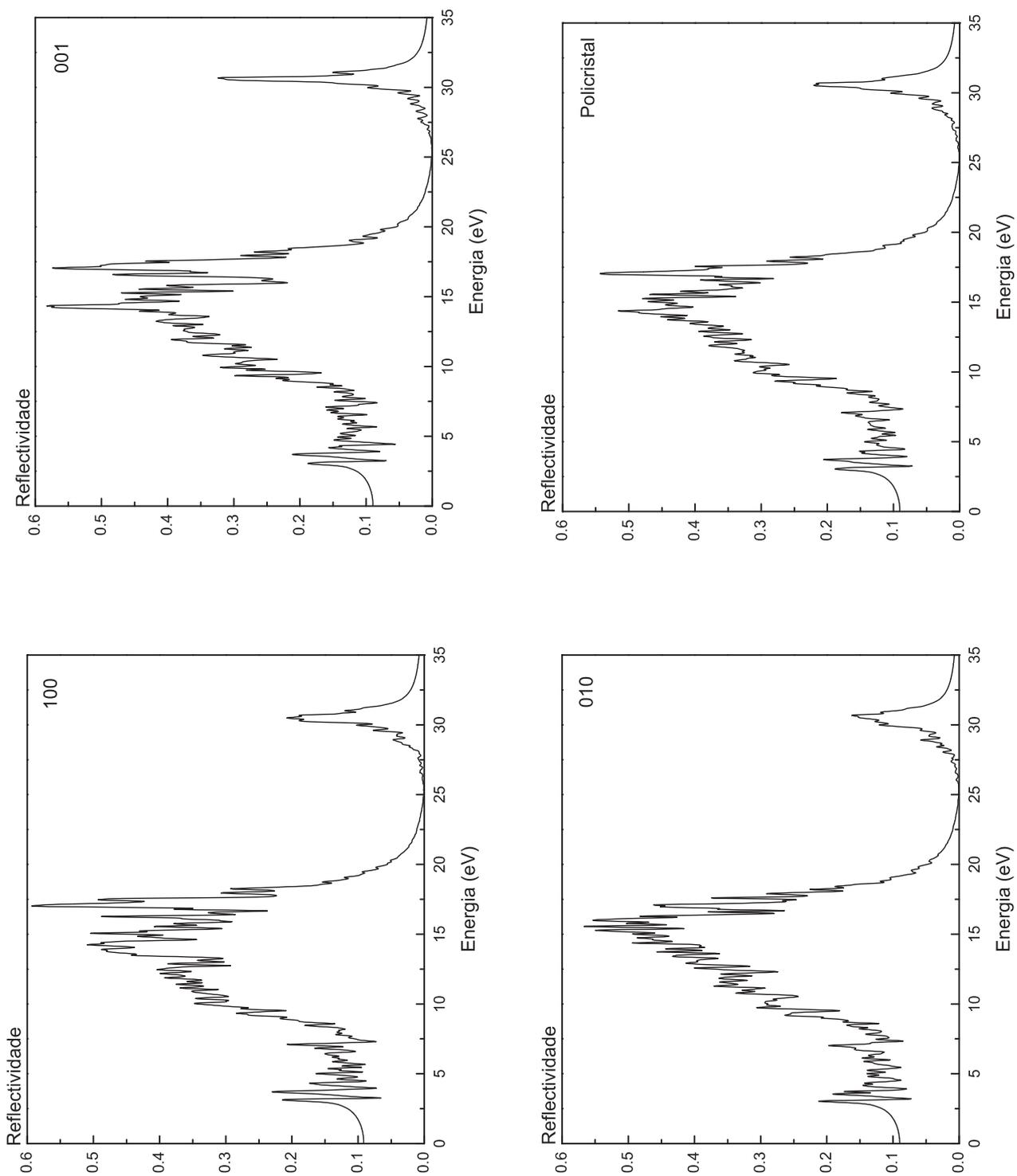


Figura 4.15: A reflectividade na polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.

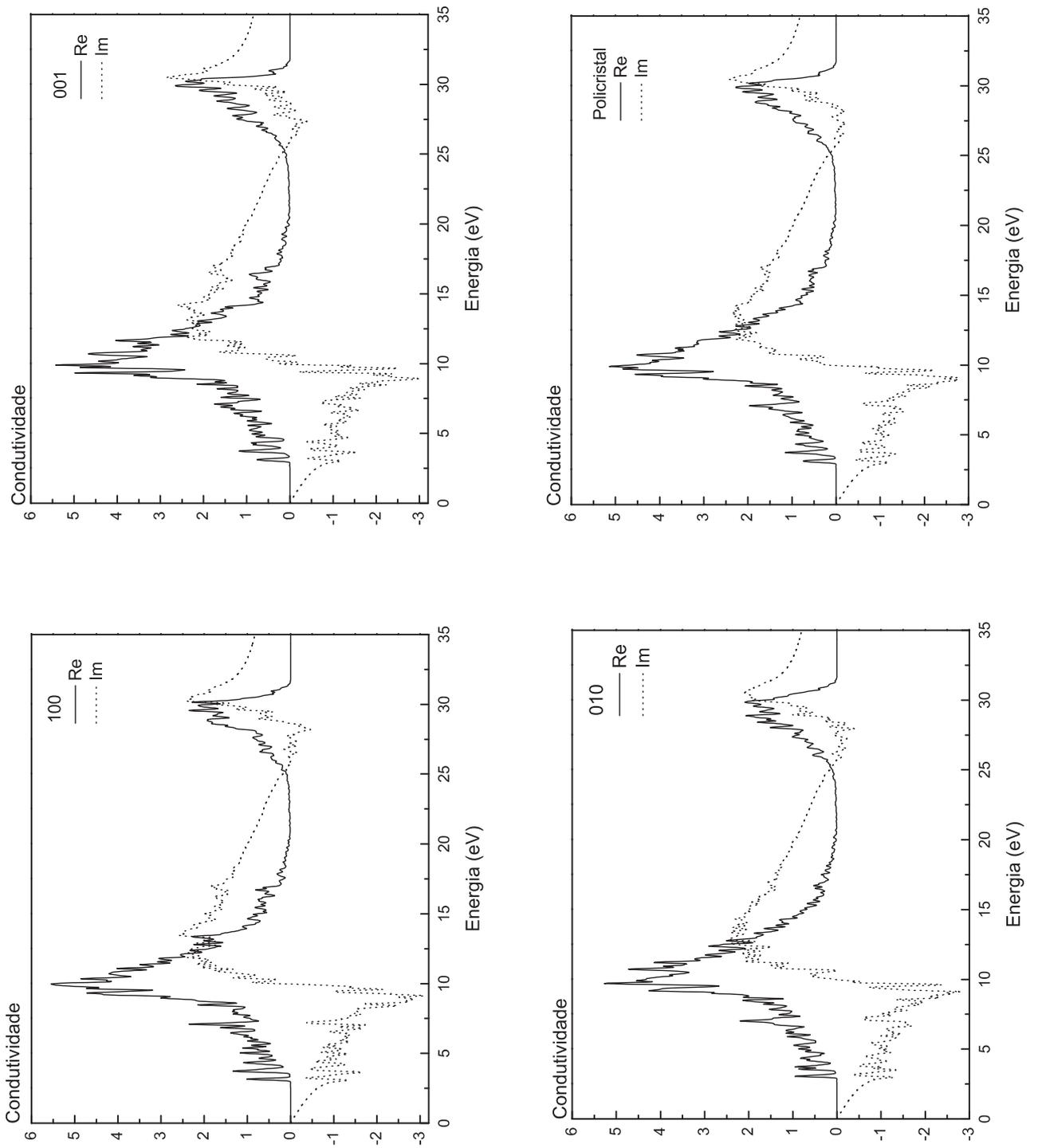


Figura 4.16: A condutividade óptica nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.

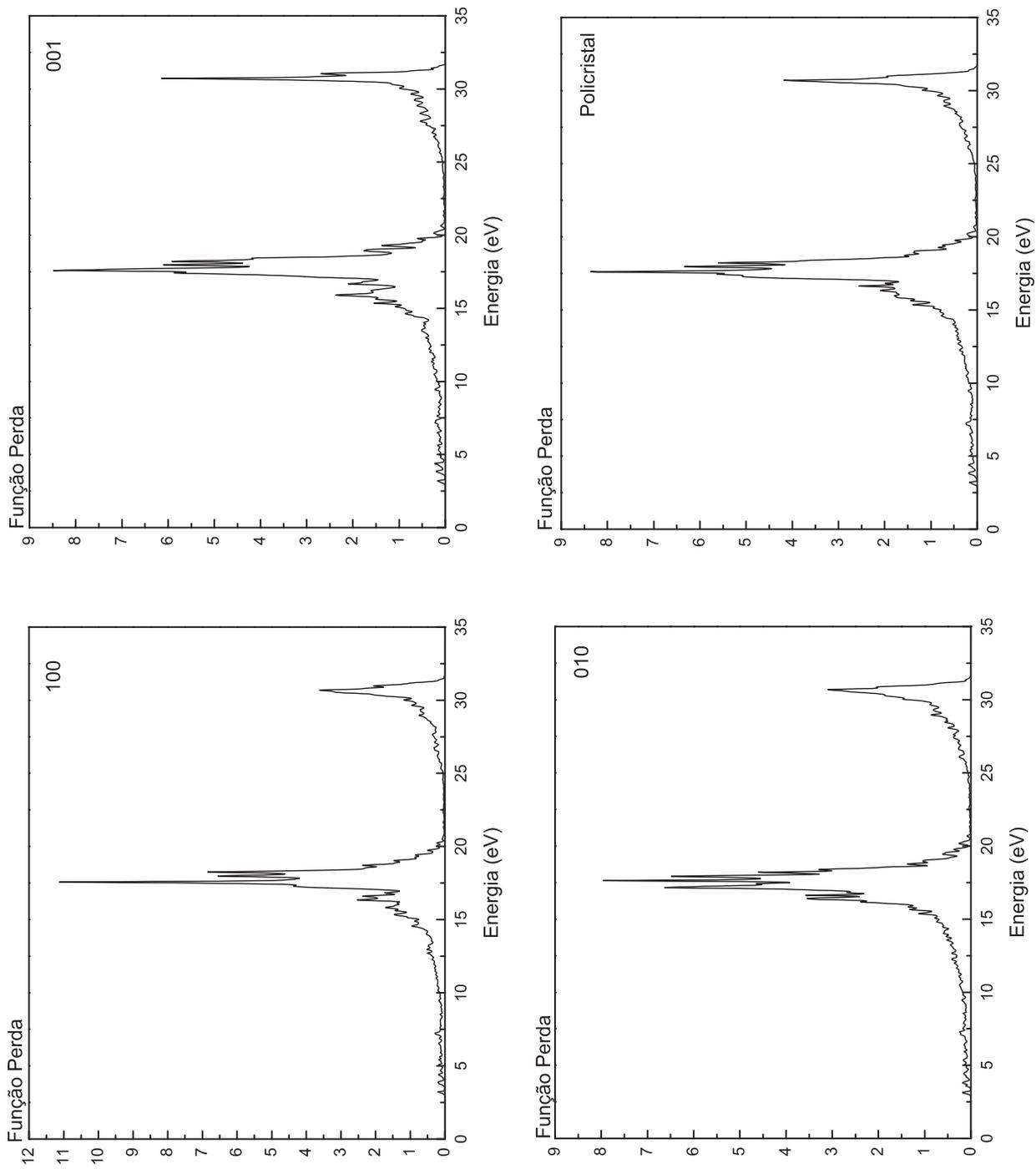


Figura 4.17: A função perda nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.

4.20. Observamos que, neste aspecto, a estrutura de bandas não difere substancialmente do caso LDA. A figura 4.21 trás em evidência a região do topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Baseado nela, encontramos que o *gap*, da mesma forma que o cálculo LDA, é indireto, ocorrendo entre os pontos S e Γ , mas sendo o valor na aproximação GGA igual a 1,68. Portanto, uma diferença do valor obtido no cálculo LDA de 0,63 eV. O *gap* entre os pontos Γ - Γ tem o valor de 1,75 eV, revelando uma diferença entre o *gap* S- Γ de 0,07 eV.

A estimativa dos valores das massas efetivas de elétrons e buracos de acordo com a estrutura de bandas calculada foi feita de modo idêntico ao adotado para o cálculo LDA, novamente através de um ajuste parabólico conforme descrito por Henriques *et al.* As mesmas linhas foram consideradas para permitir uma comparação entre os valores obtidos com o tratamento LDA e GGA. Na banda de valência, as linhas foram as formadas pelas orientações $S \rightarrow \Gamma$, $S \rightarrow Y$ e $S \rightarrow X$. Na banda de condução as linhas selecionadas seguem as orientações $\Gamma \rightarrow S$, $\Gamma \rightarrow Z$, $\Gamma \rightarrow R$, $\Gamma \rightarrow U$, $\Gamma \rightarrow T$ e $\Gamma \rightarrow Y$. Os resultados obtidos, em termos da massa m_o do elétron, foram os seguintes: para os buracos $m_{hh}^{S-\Gamma} = 4,26$, $m_{lh}^{S-\Gamma} = 1,23$, $m_h^{S-Y} = 2,39$ e $m_h^{S-X} = 1,43$; para os elétrons, $m_e^{\Gamma-S} = 0,46$, $m_e^{\Gamma-Z} = 0,39$, $m_e^{\Gamma-R} = 0,47$, $m_e^{\Gamma-U} = 0,41$, $m_e^{\Gamma-T} = 0,50$ e $m_e^{\Gamma-Y} = 0,49$.

Como no caso LDA, podemos notar para o caso GGA que as massas efetivas dos buracos são grandes e anisotrópicas, e como antes, na direção $S \rightarrow \Gamma$, temos duas bandas degeneradas com curvaturas distintas e, assim, duas massas efetivas de buracos, um buraco leve com $1,23 m_o$ e um buraco pesado com quase $4,26 m_o$. As massas efetivas dos elétrons são menores e quase isotrópicas, com valores entre $0,39$ e $0,50 m_o$. Um comportamento semelhante para as massas efetivas de elétrons e buracos foi encontrado para o CaSiO_3 . Em geral, as massas efetivas obtidas com a aproximação GGA foram maiores que as correspondentes obtidas com a aproximação LDA.

4.10 Densidade de Estados Parcial

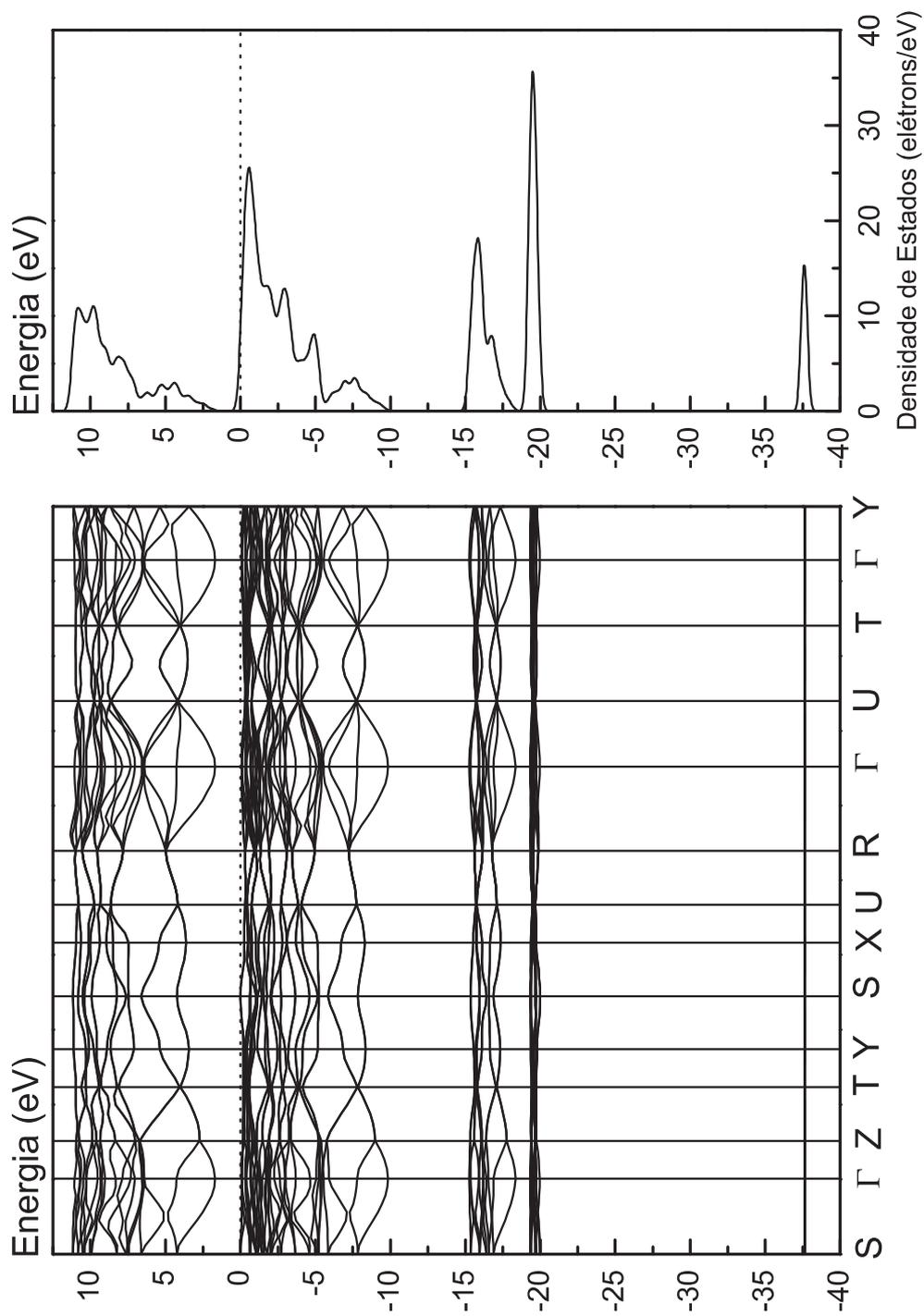


Figura 4.18: Estrutura de bandas e densidade de estados total - GGA.

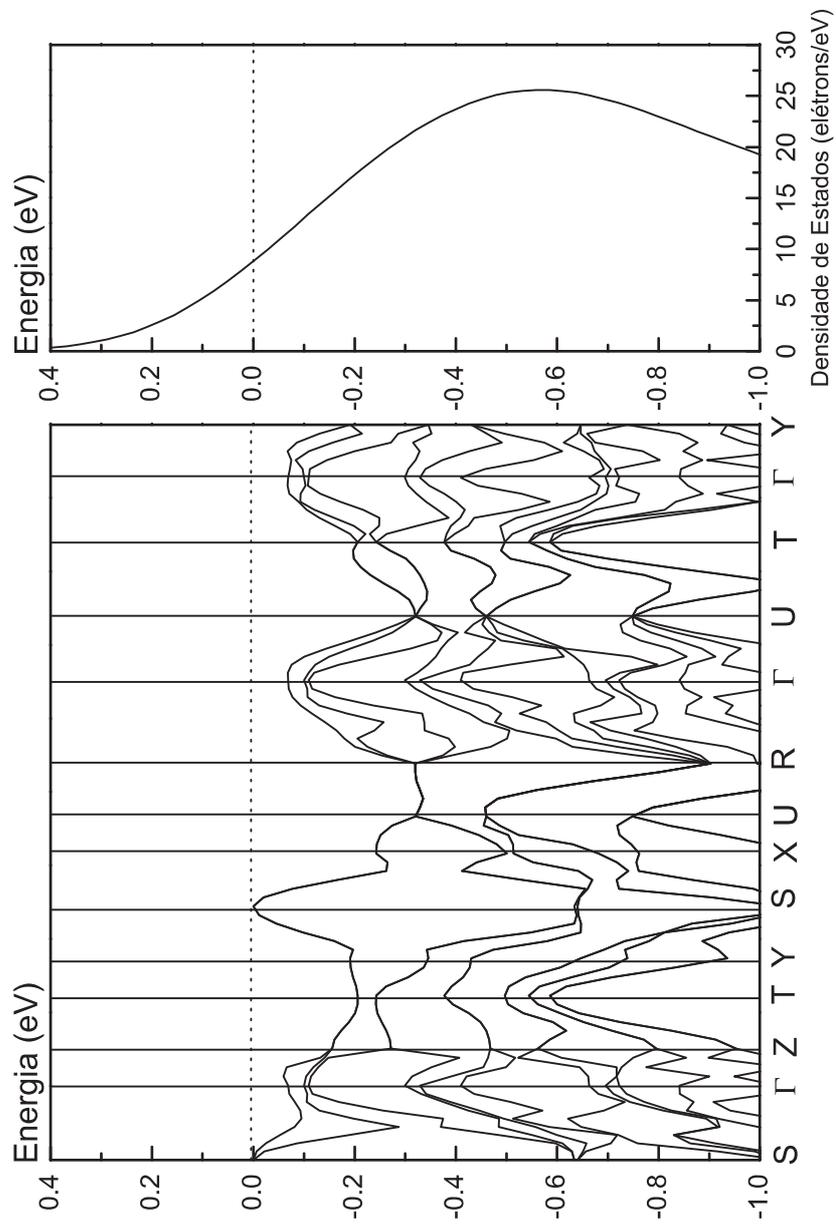


Figura 4.19: Banda de valência e DOS total - GGA.

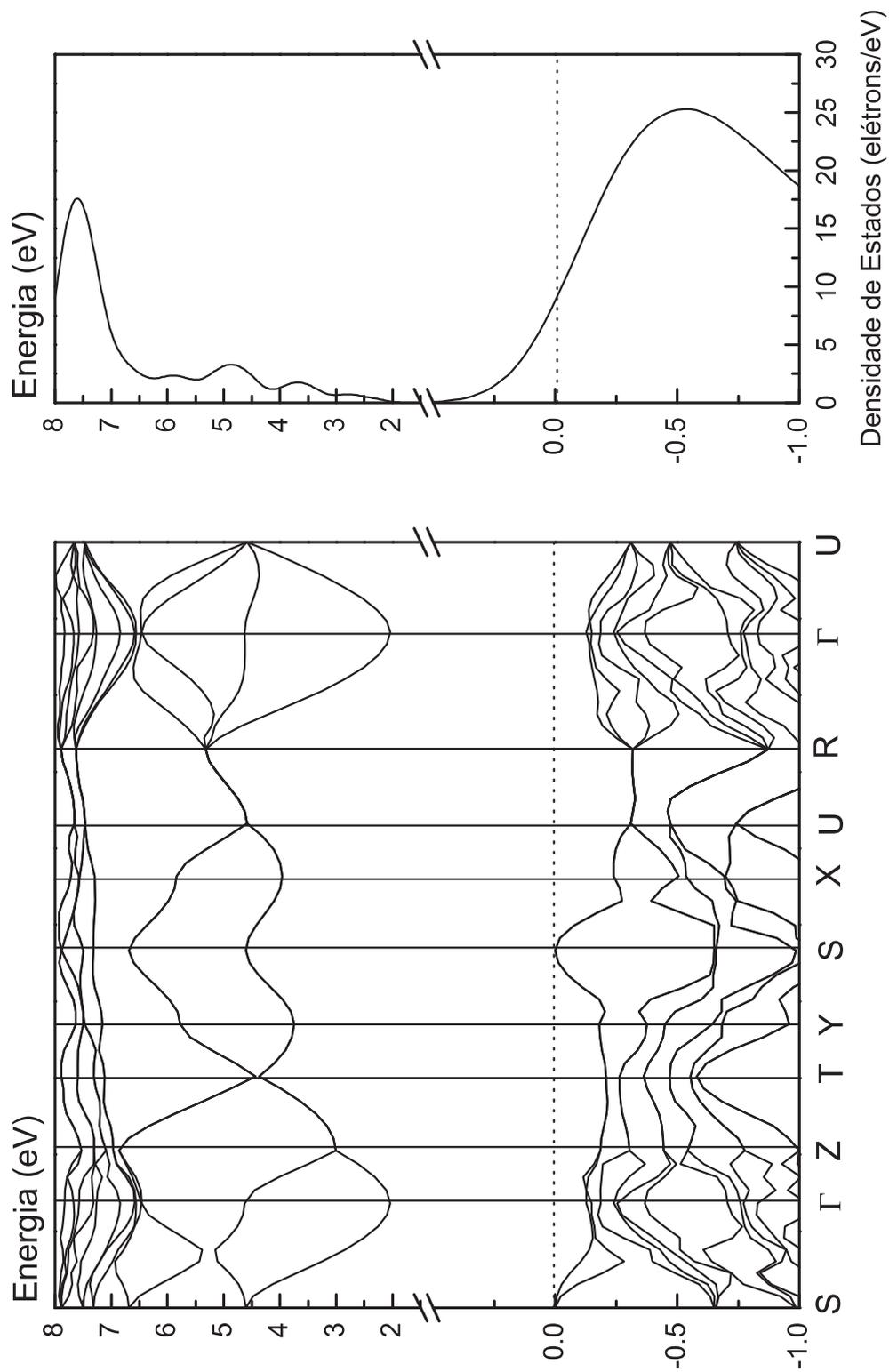


Figura 4.21: Bandas de valência e condução e DOS total - GGA.

A densidade de estados parcial para o átomo de cálcio no cristal de CaGeO_3 obtida na aproximação GGA é mostrada na figura 4.22. Na região de energia entre -20 eV e -15 eV, encontramos um pico de caráter tipo p com intensidade na DOS superior a obtida com LDA. Um pico tipo s em $-37,5$ eV pode ser novamente verificado, além de uma contribuição de estados tipo s e tipo p entre 5 e 10 eV, ambos com intensidades similares aos seus correspondentes LDA. No topo da banda de valência, constatamos uma contribuição mínima de caráter tipo s e p revelando que a participação de orbitais devidos ao cálcio para a formação desta região na estrutura de bandas é muito pequena, fato anteriormente apontado no cálculo LDA.

A figura 4.23 apresenta a densidade de estados parcial dos átomos de germânio e oxigênio. O equilíbrio da participação de estados tipo s e p procedentes do germânio na formação das regiões de energia entre -20 e -15 eV, -10 e 0 eV e $1,6$ e 12 eV é bem notória, sendo a base da banda de condução constituída por orbitais desta natureza devidos a este átomo. Isto pode ser visto comparando-se com a base da banda de condução para os átomos de cálcio e oxigênio. O topo da banda de valência é dominado por orbitais tipo p procedentes do oxigênio. Vemos que o cálculo GGA aponta para as mesmas conclusões a que chegamos com o cálculo LDA. Uma comparação com o CaSiO_3 permite a constatação da ausência de orbitais tipo d no CaGeO_3 , os quais estavam presentes no primeiro. Ao que parece a substituição de Si por Ge inibe a formação de níveis eletrônicos excitados do tipo d .

A densidade de estados total é mostrada na figura 4.24, deixando evidente o caráter dominante p dos elétrons no topo da banda de valência. A contribuição de orbitais tipo p e s base da banda de condução é de mesma ordem. A intensidade da densidade de estados total revela-se um pouco maior no cálculo GGA que no LDA, ultrapassando 25 *elétrons/eV* no intervalo de energia de -20 eV a -17 eV.

4.11 Propriedades Ópticas

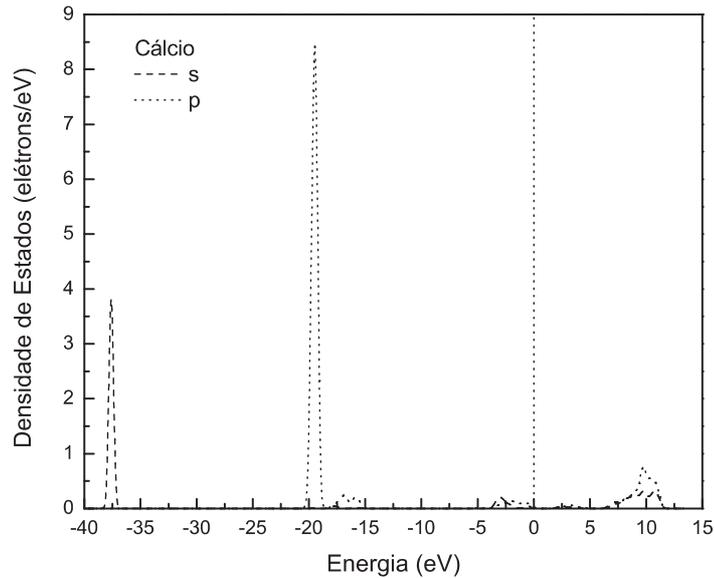


Figura 4.22: Densidade de estados parcial para o átomo de cálcio - GGA.

A função dielétrica foi determinada para quatro incidências de radiação polarizadas e para uma amostra policristalina como pode ser visto na figura 4.25. Em geral, os picos da parte real e da parte imaginária mostram-se mais intensos na polarização 111 do que nas outras, como ocorreu no tratamento com LDA, no entanto, este mostra-se menos intenso que o obtido com GGA. Uma semelhança nos tamanhos e na distribuição dos picos da parte real e imaginária pode ser constatada no presente caso, quanto as polarizações 100, 010 e 001, não diferindo substancialmente para o caso LDA. A constante dielétrica obtida, para a amostra policristalina, foi de $\epsilon_o = 5,1$ o que é um valor maior que o obtido com o LDA. A curva para a parte real da amostra policristalina é negativa de 10 eV a 17,9 e de 30,5 a 31 eV, atingindo um máximo de 7,36 em 2,1 eV, correspondendo a um comprimento de onda de aproximadamente 430 nm na região do azul. A parte imaginária revela alguns picos pequenos próximos do band gap, ocorrendo em 2,3 eV, 2,7-2,9 eV, 3,2-3,4 eV e 3.7-3,9 eV.

Na figura 4.26, são descritas as partes real e imaginária do índice de refração do cristal. A parte real atinge um mínimo em 16,3 eV para todas as polarização da luz, com exceção da polarização 010 que tem um mínimo em 15 eV. O pico de maior intensidade é alcançado na polarização 100, chegando próximo de 3 em 2,8 eV. O índice de refração da amostra policristalina é igual a 1,97, um pouco maior que o valor correspondente obtido com LDA.

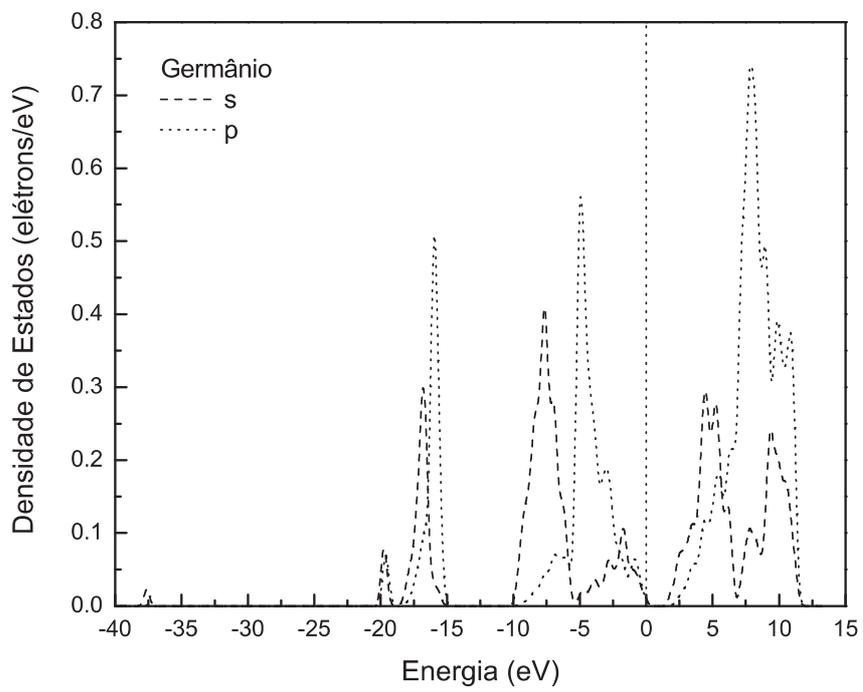
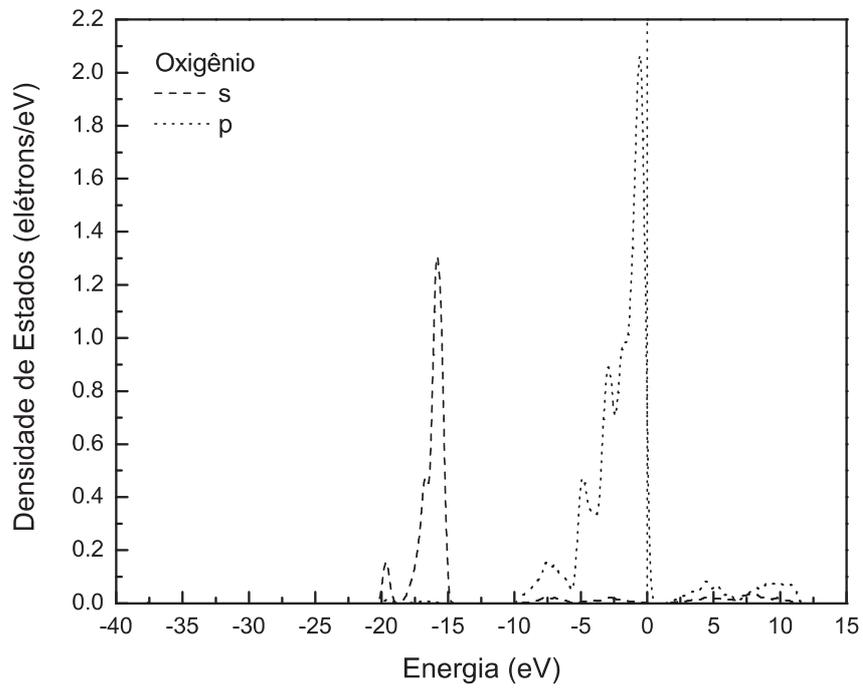


Figura 4.23: Densidade de estados parcial para os átomos de oxigênio e germânio - GGA.

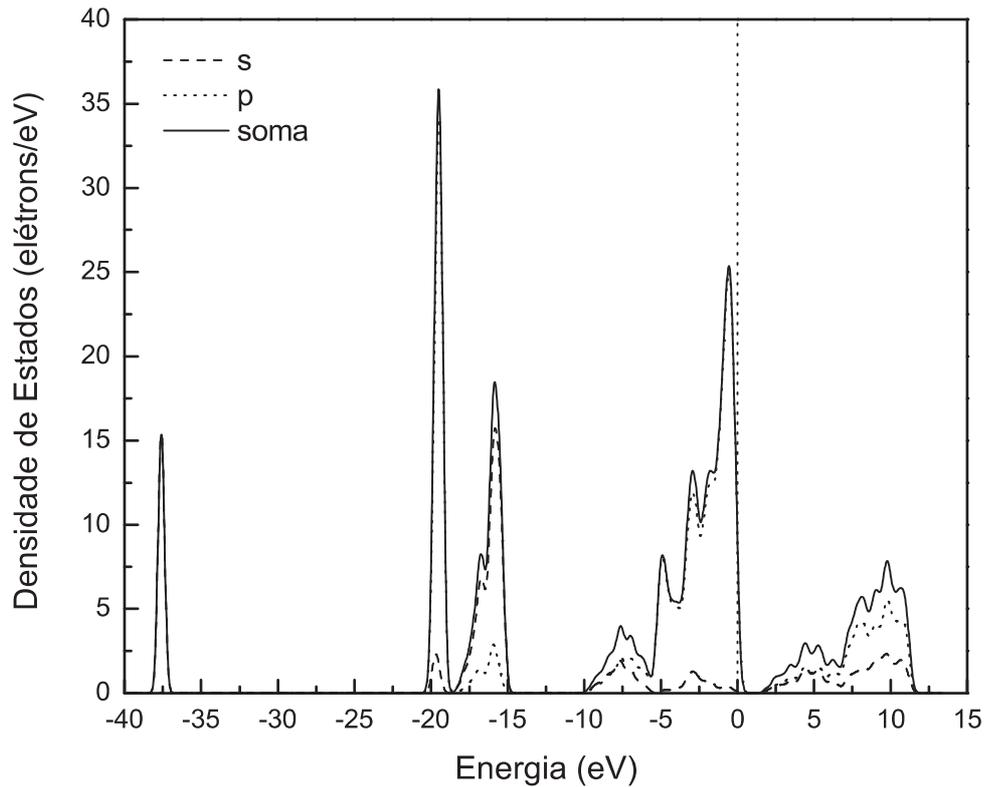


Figura 4.24: Densidade de estados parcial e total no cristal de CaGeO_3 - GGA.

O espectro de absorção é exibido na figura 4.27, o qual apresenta-se com intensidades semelhante em todas as polarizações da radiação incidente, à exceção da polarização 111. Observamos dois picos bem proeminentes em torno de 11 eV e 30 eV. Na polarização 111, encontramos que a intensidade da absorção é duas vezes maior com picos nas mesmas energias que as outras polarizações. Em geral, a absorção óptica aumenta lentamente entre as energias de 2,3 eV e 7 eV, sendo que a partir de 7 eV ocorre um aumento mais rápido e expressivo. Tal comportamento deve-se, ao que supomos, ao surgimento de transições envolvendo principalmente estados de valência $O - 2p$ e estados de condução $Ca - 2s$ para energias maiores do que 7 eV. O aumento lento observado para energias menores do 7 eV, deve-se a existência de transições entre estados de valência $O - 2p$ e, principalmente, estados de condução $Ge - 4s$. A reflectividade está indicada na figura 4.28, onde observamos que atinge intensidades semelhantes as obtidas no cálculo LDA. Duas regiões que vão de 7,5 a 18 eV e de 30 a 32 eV, no entanto, evidenciam-se como sendo de maior reflectividade.

A condutividade óptica e a função perda cujos espectros são mostrados, respectivamente, nas figuras 4.29 e 4.30 apresentam o seguinte comportamento. A parte real da condutividade óptica exibe 2 picos principais característicos cujas intensidades são praticamente a mesma para todas as polarizações e para a amostra policristalina, apresentando um máximo próximo de 8,5 eV e o outro em 30,5. A parte imaginária assume um valor negativo até 9 eV e entre 27,8 e 29 eV, mantendo-se positiva a partir deste ponto. A função perda caracteriza-se pela existência de dois picos bem definidos, apresentando intensidades que variam com a direção de polarização da radiação incidente. Na direção 100, vemos uma intensidade bem maior que nas outras direções em 16,6 eV, fato este também observado no cálculo LDA.

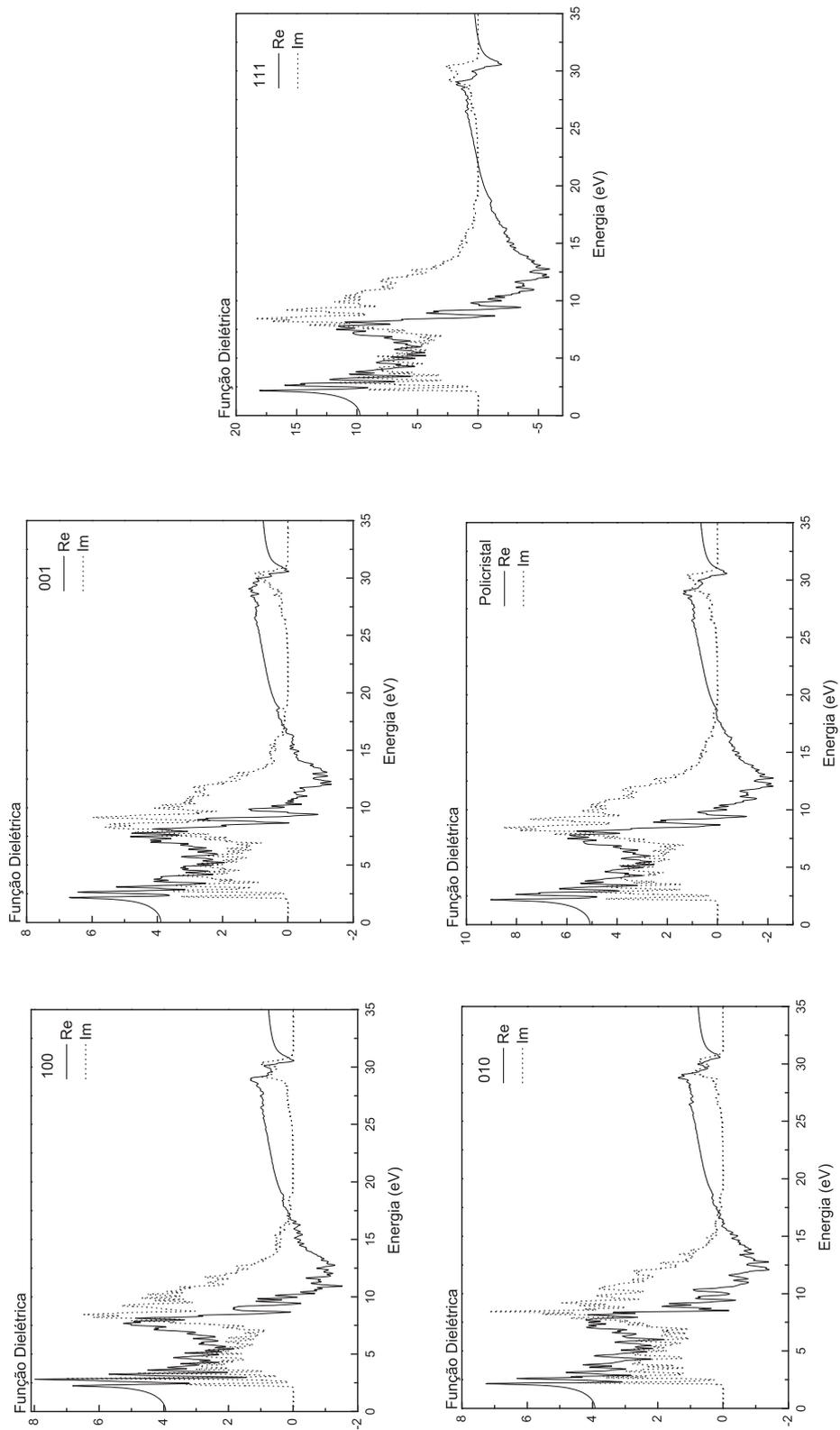


Figura 4.25: A função dielétrica nas polarizações 100, 010, 001, 111 e para uma amostra policristalina - GGA.

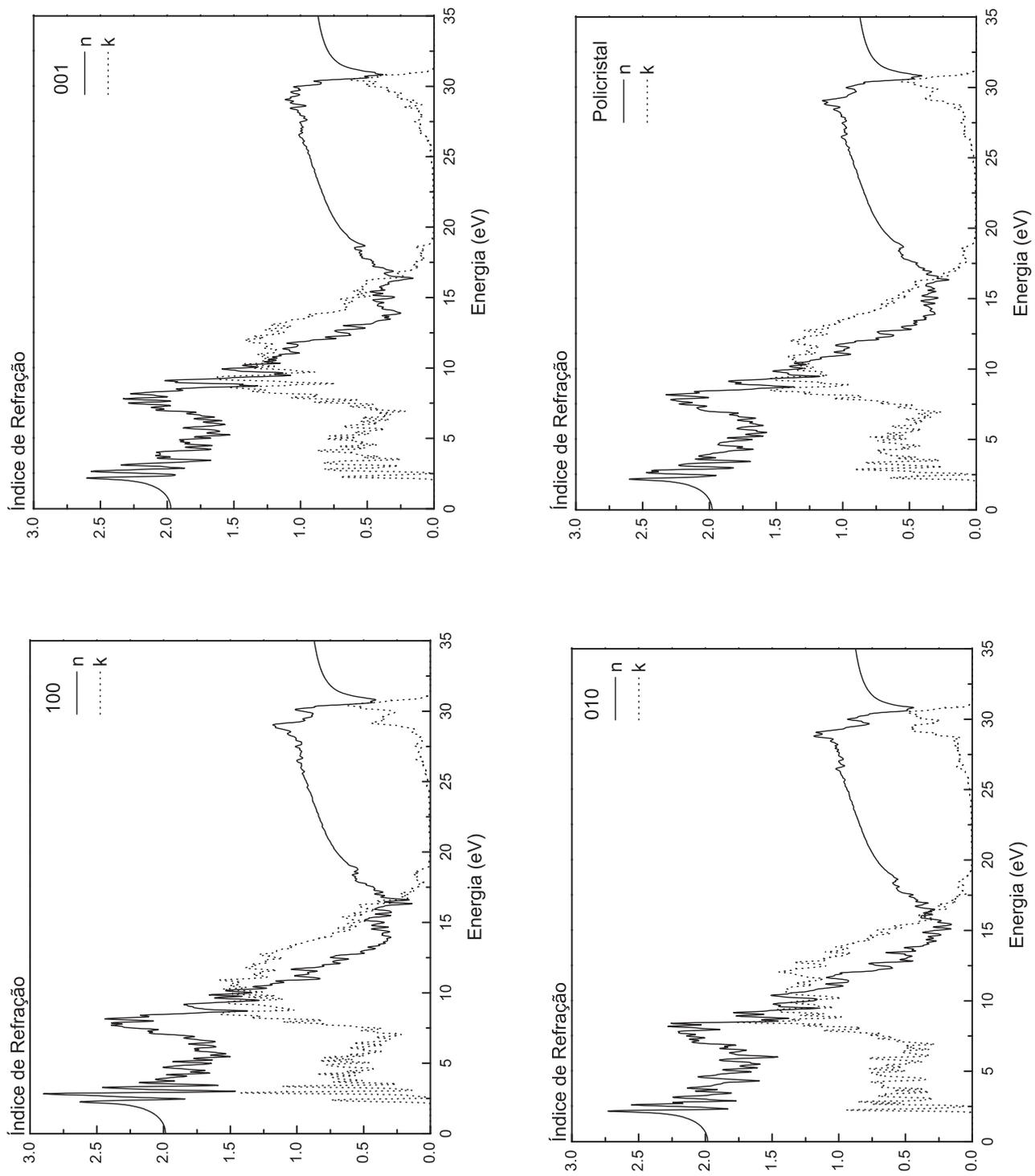


Figura 4.26: O índice de refração nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.

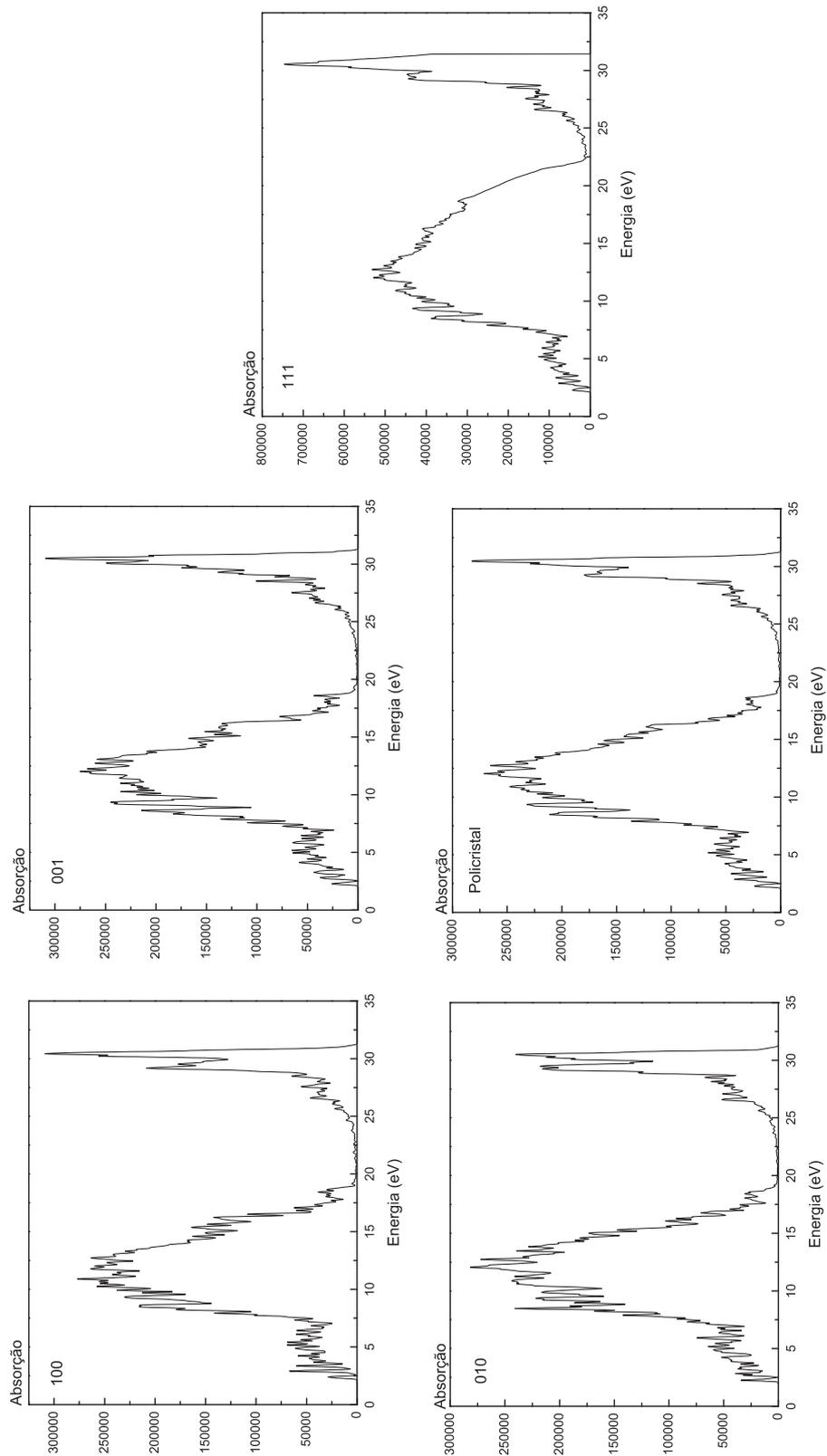


Figura 4.27: A absorção nas polarizações 100, 010, 001, 111 e para uma amostra policristalina - GGA.

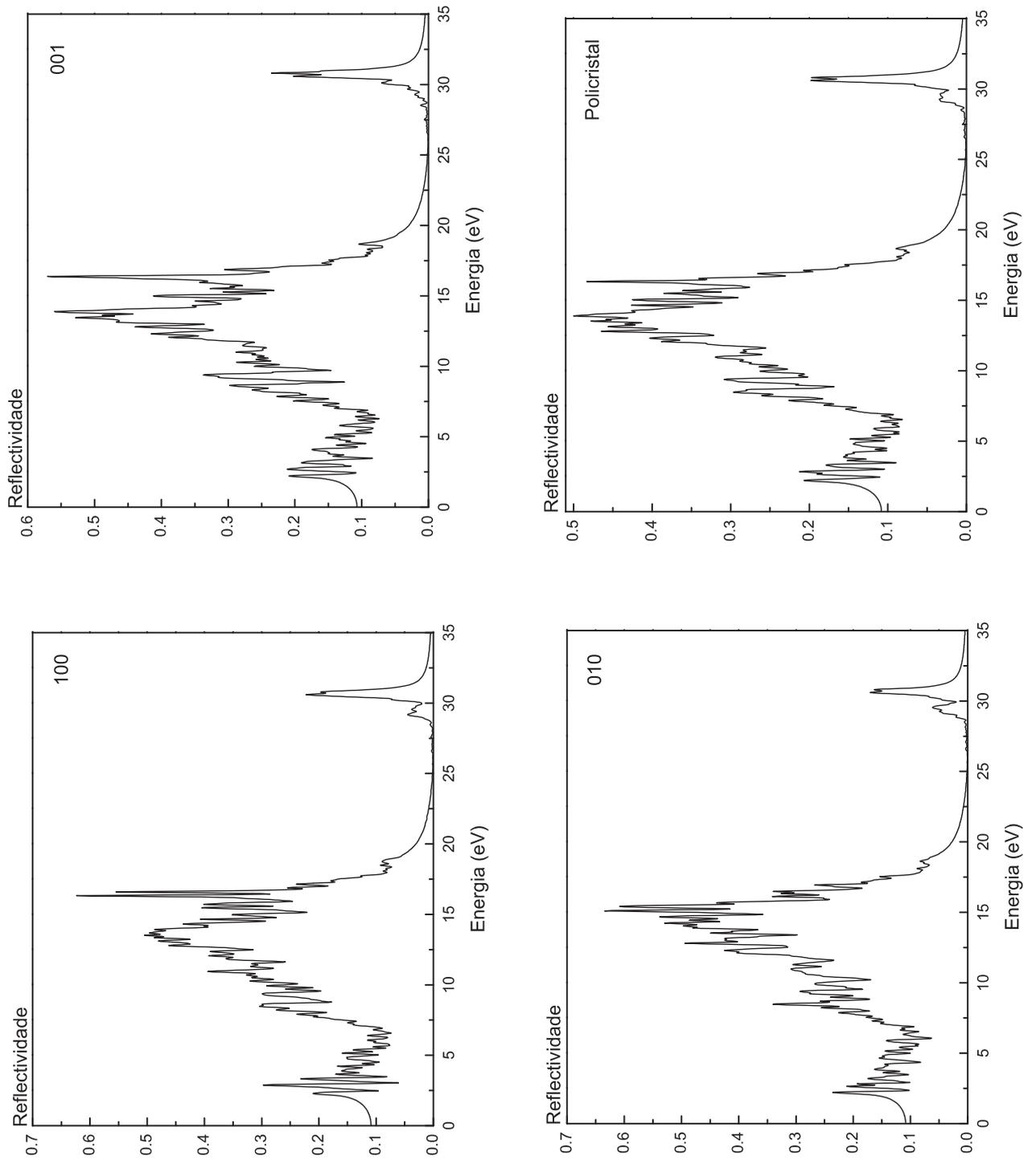


Figura 4.28: A reflectividade na polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.

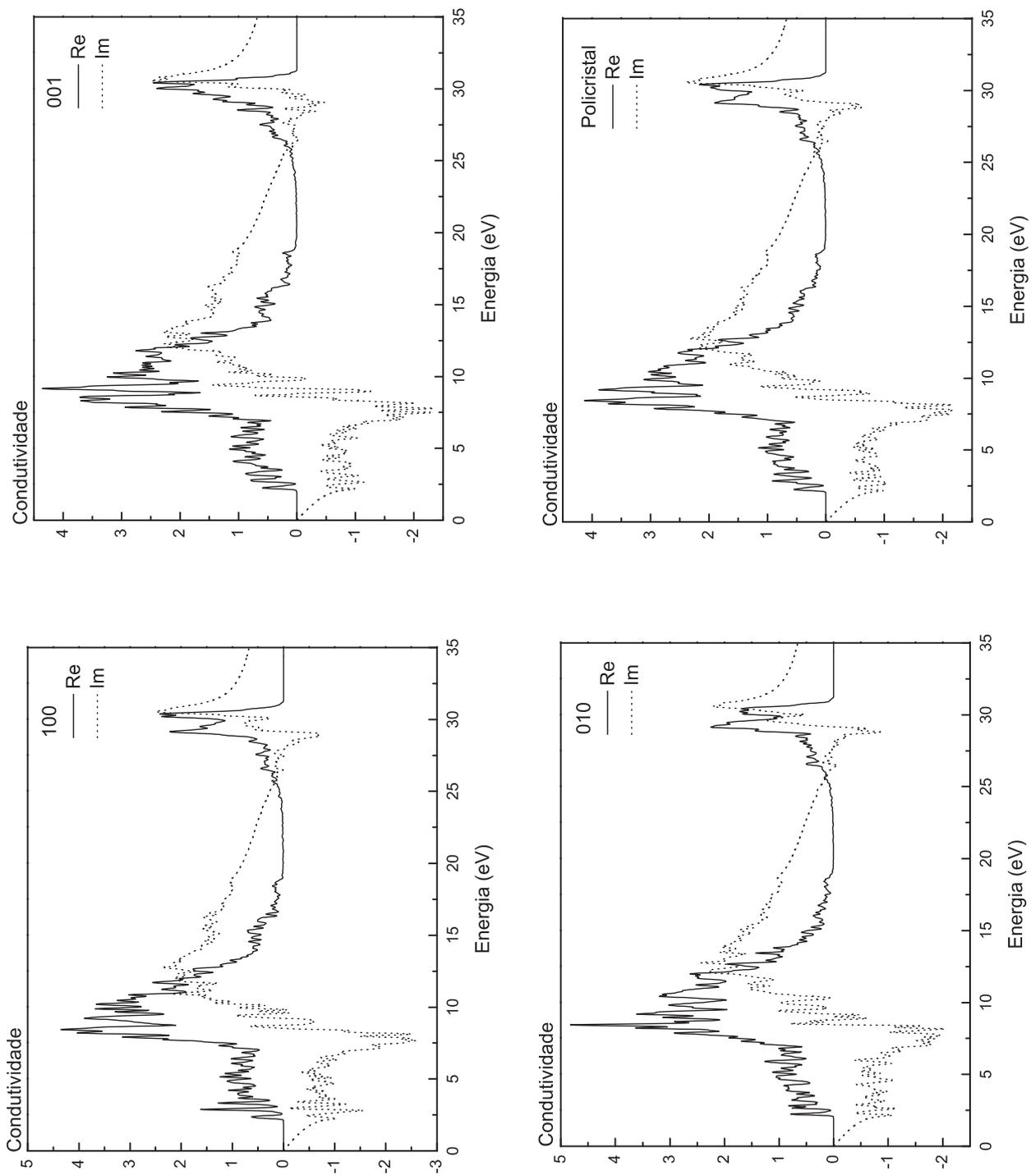


Figura 4.29: A condutividade óptica nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.

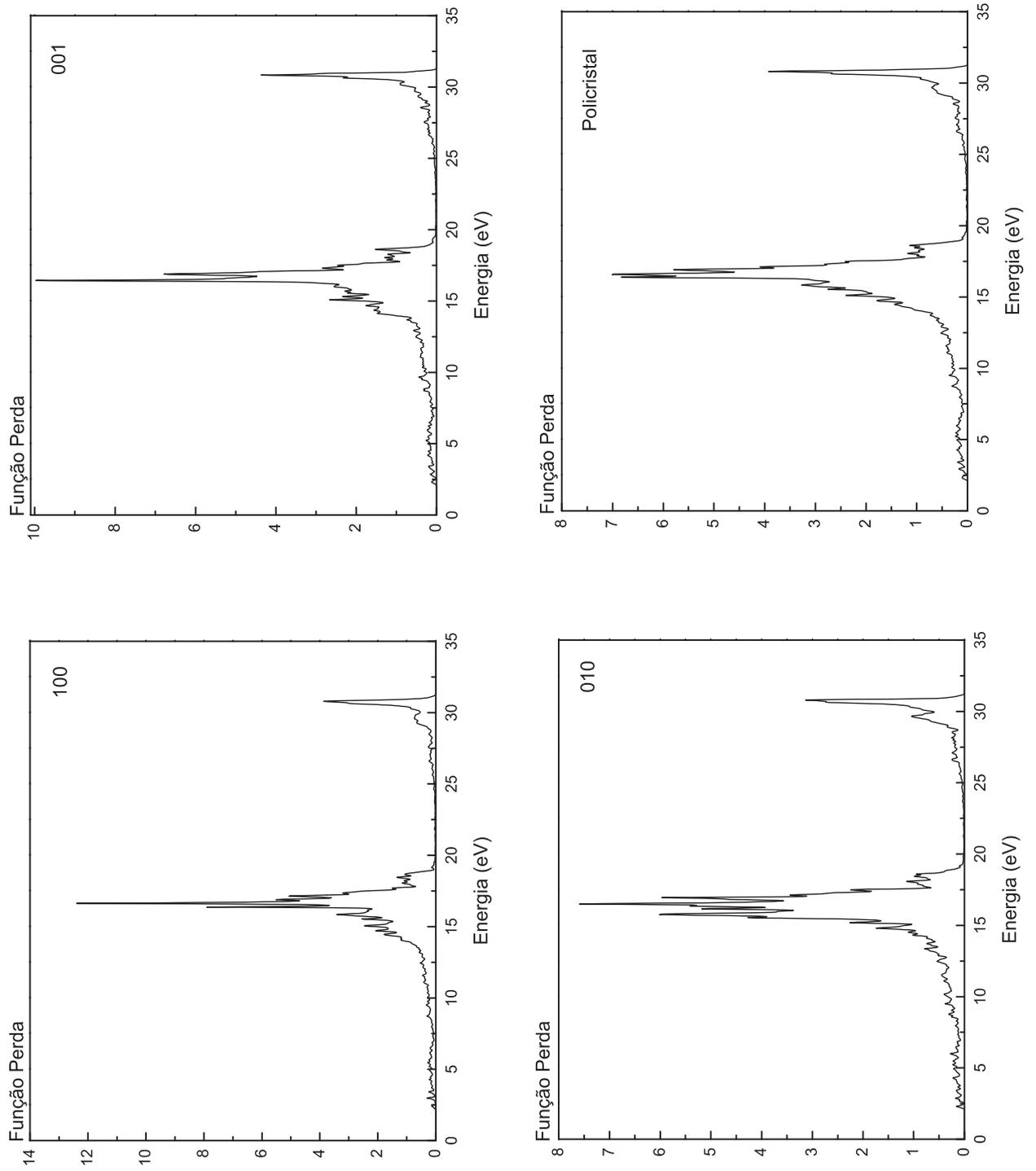


Figura 4.30: A função perda nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.

CAPÍTULO 5

As Propriedades Eletrônicas e Ópticas do CaSnO_3 .

5.1 Introdução

Apresentaremos neste capítulo várias propriedades ópticas e eletrônicas para o cristal de CaSnO_3 , em condições de pressão e temperatura ambiente, obtidas *ab initio* dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) [51][52] nas aproximações LDA [52] [59] e GGA [61] [60], à semelhança do que foi feito para o CaGeO_3 . O código CASTEP [53] foi aplicado para o cálculo da otimização da geometria e dos parâmetros de rede da estrutura cristalina nas duas aproximações citadas, procedendo-se com uma comparação com os resultados experimentais. De igual modo ao capítulo anterior, o cálculo da estrutura de bandas e da densidade de estados total e por átomo foi realizado para cada aproximação, além das propriedades ópticas do cristal. As massas efetivas de elétrons e buracos e o *band gap* foram estimados nas duas aproximações a partir da estrutura de bandas calculadas.

5.2 Estrutura Cristalina do CaSnO_3 .

O cristal de CaSnO_3 teve sua estrutura cristalina determinada por Vegas [64], em condições ambiente, através de difração de raios X. Os resultados mostraram que este cristal possui 4 moléculas em uma célula unitária ortorrômbica cujo grupo espacial é o $Pbnm$, tendo, portanto, simetria igual ao cristal de CaGeO_3 , e conseqüentemente reunindo as mesmas operações de simetria, ou seja, identidade (x,y,z) , eixos de parafuso $(x+1, -y$

+1, -z), (-x, -y, z+1) e (-x+1, y+1, -z+1), centro de inversão (-x, -y, -z), plano de espelho (x, y, -z+1) e plano de deslize (-x+1, y+1, z) e (x+1, -y +1, z+1). Os parâmetros de rede determinados experimentalmente foram: $a = 5,5320 \text{ \AA}$, $b = 5,6810 \text{ \AA}$ e $c = 7,9060 \text{ \AA}$, enquanto que os ângulos da célula unitária foram $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$. O volume da célula unitária calculado com estes dados foi de $248,464 \text{ \AA}^3$ e a densidade de $5,527 \text{ g/cm}^3$.

Na tabela 5.1 são mostradas as coordenadas fracionárias estabelecidas experimentalmente dos átomos integrantes das 4 moléculas existentes na célula unitária. A figura 5.1 exibe algumas perspectivas da célula unitária obtidas dos dados experimentais constante da tabela 5.1, juntamente com a célula primitiva no espaço recíproco (zona de Brillouin) onde comparecem os pontos de alta simetria [69]. Uma legenda de identificação de átomos para o reconhecimento de distâncias entre átomos e ângulos de ligação é mostrada na figura 5.2.

5.3 Otimização da Geometria

Realizamos duas otimizações da estrutura cristalina do CaSnO_3 através do software CASTEP, nas aproximações LDA [52] [59] e GGA [60] [61] conforme fizemos para o CaGeO_3 no capítulo anterior. Novamente, aplicamos os pseudopotenciais ultramacios do tipo Vanderbilt [54] nas configurações eletrônicas dos elétrons de valência do Cálcio $3s^23p^64s^2$, do estanho $5s^25p^2$ e do oxigênio $2s^22p^4$. Da mesma forma que no capítulo 4, o funcional de correlação-troca tratado no cálculo com a aproximação LDA segue a parametrização CA-PZ (Ceperley e Alder) [55] [56], enquanto que o cálculo com a aproximação GGA o funcional de Burke-Ernzerhof (PBE) [63] foi adotado. O cálculo das integrais no espaço recíproco foi feito através de um grid de amostragem da zona de Brillouin $5 \times 4 \times 6$ no esquema de Monkhorst-Pack [57] para ambas aproximações. Uma base de ondas planas com energia de corte de 600 eV foi tomada para ambas as aproximações, sendo que os pseudopotenciais para o oxigênio foram gerados "on-the-fly" com ondas planas com energia de corte de 500 eV.

Número	Átomo	x	y	z
1	Ca	0,9969	0,0509	0,2500
2	Ca	1,4969	0,4491	-0,2500
3	Ca	-0,9969	-0,0509	0,7500
4	Ca	-0,4969	0,5509	0,2500
1	Sn	0,0000	0,5000	0,0000
2	Sn	0,5000	0,0000	0,0000
3	Sn	0,0000	-0,5000	0,5000
4	Sn	0,5000	1,0000	0,5000
1	O	0,6992	0,2981	0,0514
2	O	1,1992	0,2019	-0,0514
3	O	-0,6992	-0,2981	0,5514
4	O	-0,1992	0,7981	0,4486
5	O	-0,6992	-0,2981	-0,0514
6	O	-0,1992	0,7981	0,0514
7	O	0,6992	0,2981	0,4486
8	O	1,1992	0,2019	0,5514
9	O	0,0994	0,4615	0,2500
10	O	0,5994	0,0385	-0,2500
11	O	-0,0994	-0,4615	0,7500
12	O	0,4006	0,9615	0,2500

Tabela 5.1: Coordenadas atômicas fracionárias do CaSnO_3 obtidas experimentalmente.

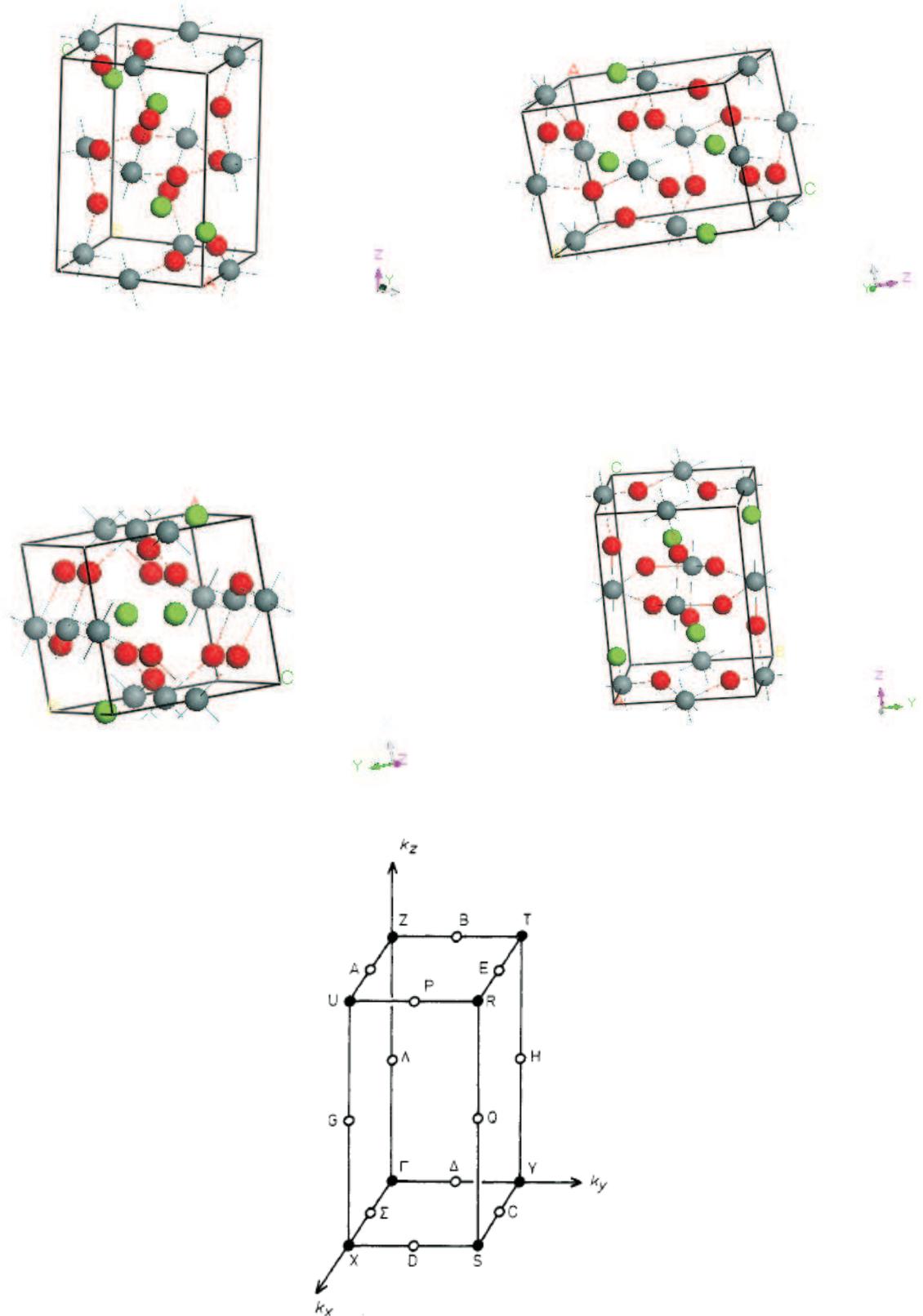


Figura 5.1: O Cristal de CaSnO_3 observado através de várias perspectivas e a representação da zona de Brillouin para o cristal com simetria ortorrômbica e grupo espacial Pbnm .

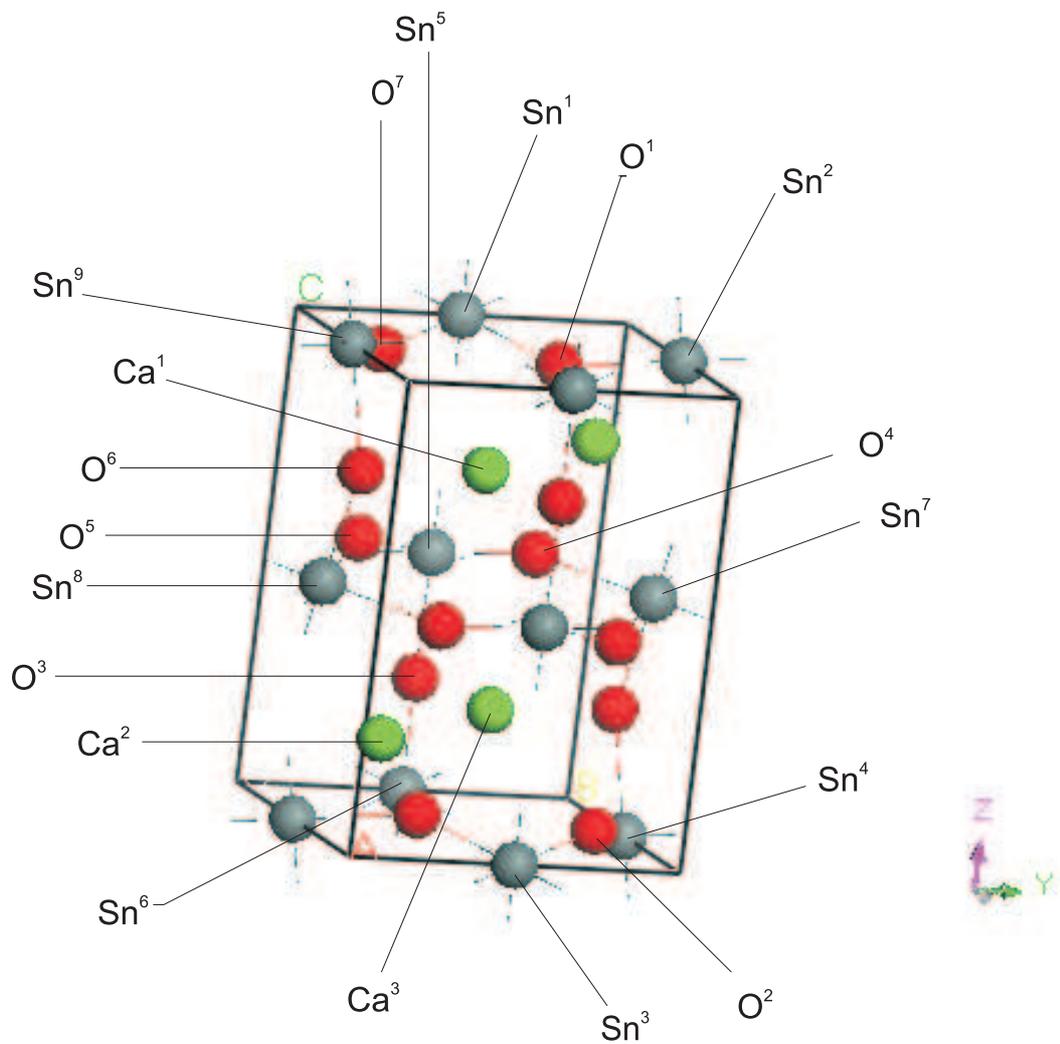


Figura 5.2: Convenção para identificação dos átomos na célula unitária para comparação entre comprimentos e ângulos de ligação do cristal de CaSnO_3 .

Os seguintes limiares entre dois passos consecutivos do processo iterativo de autoconsistência com a finalidade de obter a menor energia para a estrutura do CaSnO_3 perovskita, nas aproximações LDA e GGA, foram adotados: a variação da energia total foi menor do que 5×10^{-6} eV/átomo, a força máxima sobre cada átomo foi menor que 0,01 eV/Å, a tensão foi menor do que 0,02 GPa e o deslocamento atômico máximo não ultrapassou 5×10^{-4} Å. Um cálculo com uma energia de corte de 700 eV e um grid de Monkhorst-Pack de $6 \times 5 \times 7$ foi feito com o intuito de verificar a precisão atingida, sendo que estas mudanças causou variações de 10^{-4} Å nos parâmetros de rede e um decréscimo na energia total da célula unitária de 0,3 eV apenas. O cálculo dos parâmetros de rede, posições atômicas e ângulos de ligação para uma energia total mínima, convergiu em 33 iterações no cálculo LDA e 79 iterações no cálculo GGA como podemos constatar nas figuras 5.3 e 5.4. Constam das mesmas figuras um gráfico com a evolução dos parâmetros de controle de convergência para cada aproximação (variação da energia, deslocamento atômico máximo, força máxima e tensão máxima) ao longo dos passos da otimização.

No cálculo CASTEP-GGA obtivemos uma energia total de $-9660,65$ eV e os parâmetros de rede convergiram para $a = 5,6086$ Å, $b = 5,7978$ Å e $c = 8,0452$ Å. Os ângulos da célula unitária mantiveram-se inalterados uma vez que a estrutura é ortorrômbica. Com estes resultados obtivemos um volume para a célula unitária de $261,6101$ Å³ e uma densidade de $5,25$ g/cm³. Observamos que os valores obtidos para os parâmetros de rede e volume da célula unitária são maiores que os valores experimentais correspondentes, o que é esperado para um cálculo que inclui o gradiente da densidade eletrônica. Em comparação com os valores experimentais os parâmetros de rede a , b e c calculados possuem, respectivamente, os erros percentuais para mais de 1,7 %, 2,4 % e 2,1 %, sendo o erro no volume de 6,3 %.

Para o cálculo CASTEP-LDA, a energia total obtida foi de $-9672,669$ eV, enquanto que os parâmetros de rede encontrados foram $a = 5,4099$ Å, $b = 5,5887$ Å e $c = 7,7459$ Å, conduzindo a um volume da célula unitária de $234,1919$ Å³ e a uma densidade de $5,86$ g/cm³. Podemos verificar que estes valores calculados são menores que os valores exper-

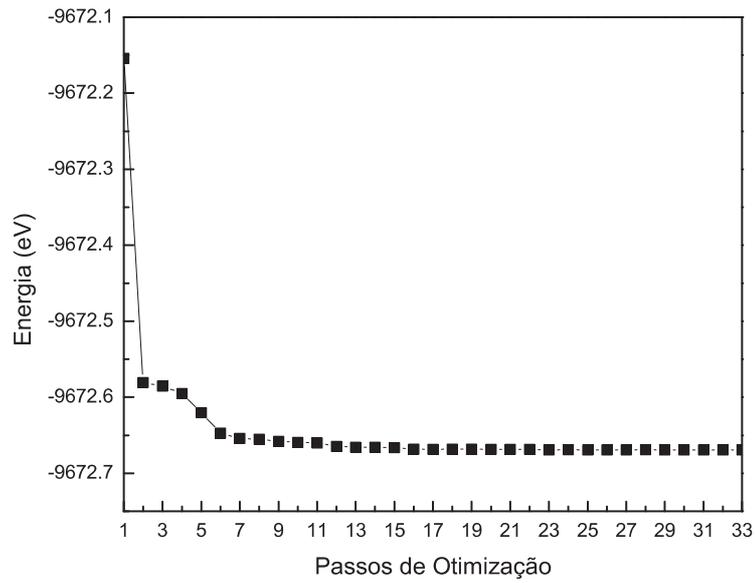
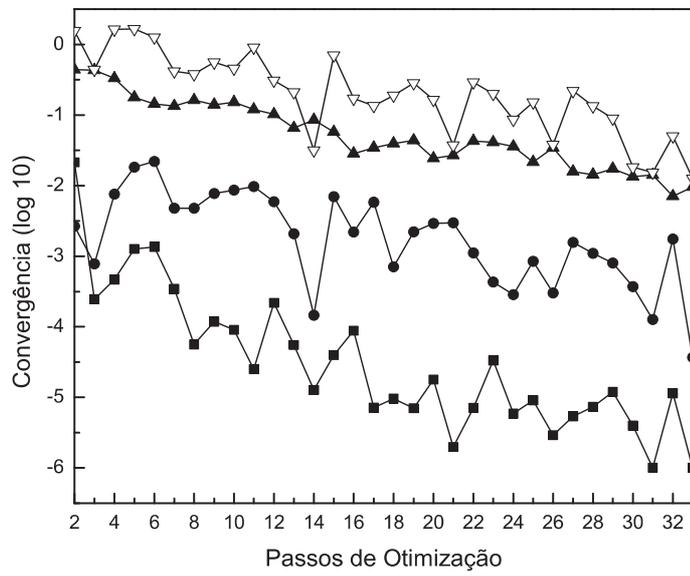


Figura 5.3: No gráfico (a) encontramos a convergência da energia em relação ao passos da otimização e no gráfico (b) vemos as convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, quadrado), o deslocamento atômico máximo (Å, círculo), a força máxima (eV/Å, triângulo cheio) e a tensão máxima (GPa, triângulo vazio) ambos na aproximação LDA.

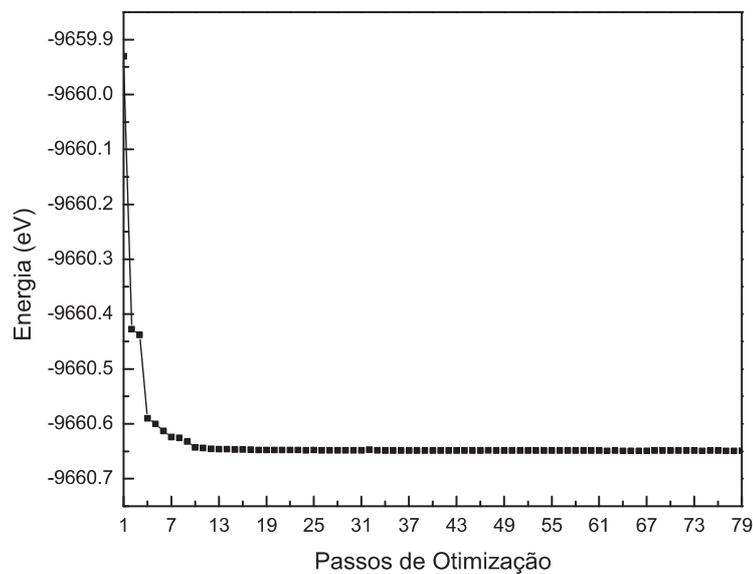
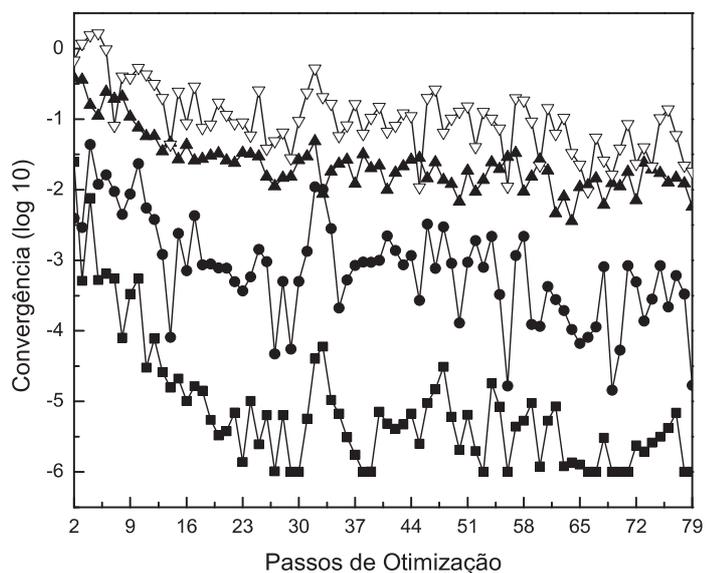


Figura 5.4: No gráfico (a) encontramos a convergência da energia em relação ao passos da otimização e no gráfico (b) vemos as convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, quadrado), o deslocamento atômico máximo (\AA , círculo), a força máxima (eV/\AA , triângulo cheio) e a tensão máxima (GPa, triângulo vazado) ambos na aproximação GGA.

imentais, em termos percentuais para menos, de 1,9 %, 1,3 % e 1,7 %, respectivamente para a, b e c, enquanto que o erro no volume foi de 4,9 %. O parâmetro a possui o menor erro percentual no tratamento LDA, contrastando com o erro do parâmetro a no cálculo GGA que tem o maior erro. Vale lembrar que a diminuição dos parâmetros de rede efetuada pelo cálculo LDA é originada por uma tendência que este procedimento tem de superestimar a intensidade das interações atômicas e, conseqüentemente, os comprimentos das ligações correspondentes levando a uma célula unitária menor. O tratamento GGA subestima as forças interatômicas, levando a uma célula unitária maior.

Semelhantemente ao que fizemos para o CaGeO_3 , apresentamos na tabela 5.2 uma comparação das coordenadas fracionárias internas x, y e z dos átomos obtidas nas otimizações LDA e GGA com os correspondentes valores experimentais. Na tabela 5.3 e 5.4, temos as comparações entre os principais comprimentos e ângulos de ligação convergidos em ambas as aproximações com os valores experimentais referentes a figura 5.2.

5.4 Propriedades Ópticas e Eletrônicas na Aproximação LDA

As propriedades ópticas e eletrônicas do cristal de CaSnO_3 obtidas com o CASTEP-LDA serão apresentadas nas seções seguintes. De modo semelhante ao que fizemos nos capítulos anteriores, mostraremos, inicialmente a estrutura de bandas, a densidade de estados total e algumas estimativas de massas efetivas de elétrons e buracos, bem como o valor do *band gap*. Em seguida, discutiremos as densidades de estado parcial para cada tipo de átomo presente na célula unitária e as propriedades ópticas função dielétrica, índice de refração, absorção, reflectividade, condutividade e função perda em três polarizações distintas (100,010 e 001) e para uma amostra policristalina. Incluímos, no caso da absorção óptica, mais duas polarizações de radiação incidente, a saber, 111 e 110 o que nos permitiu algumas considerações adicionais. Os pseudopotenciais ultramacios adotados na otimização da energia foram substituídos pelos pseudopotenciais de norma conservada com energia de corte de 900 eV, tendo em vista levar conta algumas contribuições das propriedades ópticas não consideradas com o uso dos pseudopotenciais ultramacios.

Número	Átomo	EXP			LDA			GGA		
		x	y	z	x	y	z	x	y	z
1	Ca	0,9949	0,0509	0,2500	0,9338	0,0576	0,2500	0,9848	0,0557	0,2500
2	Ca	1,4949	0,4491	-0,2500	1,4838	0,4423	-0,2500	1,4848	0,4442	-0,2500
3	Ca	-0,9949	-0,0509	0,7500	-0,9838	-0,0576	0,7500	-0,9848	-0,0557	0,7500
4	Ca	-0,4949	0,5509	0,2500	-0,4838	0,5576	0,2500	-0,4848	0,5557	0,2500
1	Sn	0,0000	0,5000	0,0000	0,0000	0,5000	0,0000	0,0000	0,5000	0,0000
2	Sn	0,5000	0,0000	0,0000	0,5000	0,0000	0,0000	0,5000	0,0000	0,0000
3	Sn	0,0000	-0,5000	0,5000	0,0000	-0,5000	0,5000	0,0000	-0,5000	0,5000
4	Sn	0,5000	1,0000	0,5000	0,5000	1,0000	0,5000	0,5000	1,0000	0,5000
1	O	0,6992	0,2981	0,0514	0,6965	0,2996	0,0560	0,6931	0,3028	0,0588
2	O	1,1992	0,2019	-0,0514	1,1965	0,2003	-0,0560	1,1931	0,1971	-0,0588
3	O	-0,6992	-0,2981	0,5514	-0,6965	-0,2996	0,5560	-0,6931	-0,3028	0,5588
4	O	-0,1992	0,7981	0,4486	-0,1965	0,7996	0,4439	-0,1931	0,8028	0,4411
5	O	-0,6992	-0,2981	-0,0514	-0,6965	-0,2996	-0,0560	-0,6931	-0,3028	-0,0588
6	O	-0,1992	0,7981	0,0514	-0,1965	0,7996	0,0560	-0,1931	0,8028	0,0588
7	O	0,6992	0,2981	0,4486	0,6965	0,2996	0,4439	0,6931	0,3028	0,4411
8	O	1,1992	0,2019	0,5514	1,1965	0,2003	0,5560	1,1931	0,1971	0,5588
9	O	0,0994	0,4615	0,2500	0,1071	0,4604	0,2500	0,1120	0,4532	0,2500
10	O	0,5994	0,0385	-0,2500	0,6071	0,0395	-0,2500	0,6120	0,0467	-0,2500
11	O	-0,0994	-0,4615	0,7500	-0,1071	-0,4604	0,7500	-0,1120	-0,4532	0,7500
12	O	0,4006	0,9615	0,2500	0,3928	0,9604	0,2500	0,3879	0,9532	0,2500

Tabela 5.2: Comparação entre coordenadas atômicas fracionárias do CaSnO_3 obtidas na aproximação LDA e GGA com os valores experimentais correspondentes.

Átomos	R (Å)	R (Å)	R(Å)
	Experimental	LDA	GGA
Sn ¹ - O ¹	2,061	2,037	2,125
Sn ² - O ¹	2,061	2,035	2,122
Sn ³ - O ²	2,061	2,035	2,122
Sn ⁴ - O ²	2,061	2,037	2,125
Sn ⁵ - O ⁴	2,061	2,037	2,125
Sn ⁵ - O ⁵	2,061	2,035	2,122
Sn ⁵ - O ³	2,063	2,037	2,134
Sn ⁶ - O ³	2,063	2,037	2,134
Sn ⁷ - O ⁴	2,061	2,035	2,122
Sn ⁸ - O ⁵	2,061	2,037	2,125
Sn ⁸ - O ⁶	2,063	2,037	2,134
Sn ⁹ - O ⁶	2,063	2,037	2,134
Sn ⁹ - O ⁷	2,061	2,037	2,125
Sn ¹ - O ⁷	2,061	2,035	2,122
Ca ¹ - Ca ²	5,329	5,199	5,416
Ca ² - Ca ³	3,941	3,777	3,926
Ca ¹ - Ca ³	3,995	3,938	4,096

Tabela 5.3: Comparação de comprimentos de ligação convergidos na aproximação LDA e GGA com os correspondentes valores experimentais para o CaSnO₃ referentes a figura 5.2

Átomos	$\theta(\text{graus})$	$\theta(\text{graus})$	$\theta(\text{graus})$
	Experimental	LDA	GGA
Sn ¹ - O ¹ - Sn ²	148,205	146,186	144,338
Sn ¹ - O ⁷ - Sn ⁹	148,208	146,186	144,338
Sn ³ - O ² - Sn ⁴	148,208	146,186	144,338
Sn ⁹ - O ⁶ - Sn ⁸	146,664	144,492	142,486
O ⁵ - Sn ⁵ - O ⁴	89,239	89,254	88,931
Sn ⁷ - O ⁴ - Sn ⁵	148,205	146,186	144,338
Sn ⁵ - O ⁵ - Sn ⁸	148,205	146,186	144,338
Sn ⁵ - O ³ - Sn ⁶	146,664	144,492	142,486
O ⁶ - Sn ⁸ - O ⁵	88,127	88,073	87,661
O ¹ - Sn ¹ - O ⁷	89,239	89,254	88,931
Ca ² - Ca ¹ - Ca ³	47,390	46,327	46,232
Ca ¹ - Ca ² - Ca ³	48,256	48,949	48,880
Ca ¹ - Ca ³ - Ca ²	84,354	84,724	84,889

Tabela 5.4: Comparação de ângulos de ligação convergidos na aproximação LDA e GGA com resultados experimentais para o CaSnO₃ referentes a figura 5.2

5.5 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados

A estrutura de bandas e a densidade de estados total para o intervalo de energia de -40 a 12 eV estão presentes na figura 5.5, enquanto que a figura 5.6 mostra em detalhe, ao lado da densidade de estados total, o topo da banda de valência revelando máximos nos pontos Γ e T. Já na figura 5.7, detalhamos a base da banda de condução, juntamente com a densidade de estados no mesmo intervalo de energia. Constatamos que esta apresenta mínimos nos pontos Γ e Y. A figura 5.8, que coloca no mesmo gráfico as duas bandas, revela que o CaSnO_3 possui *band gap* entre os pontos $\Gamma - \Gamma$, sendo o seu valor de $2,92$ eV. Um gap indireto com 57 meV a mais que o gap direto foi encontrado entre os pontos T, na banda de valência, e Γ , na banda de condução.

A estimativa dos valores das massas efetivas de elétrons e buracos segundo a estrutura de bandas calculada, foi novamente feita com base no ajuste parabólico conforme descrito por Henriques *et al* [67]. Na banda de valência escolhemos as linhas mais convenientes formadas segundo as orientações $\Gamma \rightarrow X$, $\Gamma \rightarrow Y$, $\Gamma \rightarrow Z$, $\Gamma \rightarrow R$, $\Gamma \rightarrow S$, $\Gamma \rightarrow T$ e $\Gamma \rightarrow U$. Na banda de condução as linhas selecionadas seguem as mesmas orientações adotadas para a banda de valência.

Os resultados obtidos, em termos da massa m_o do elétron, foram os seguintes: para os buracos $m_h^{\Gamma-X} = 0,12$, $m_h^{\Gamma-Y} = 0,92$, $m_h^{\Gamma-Z} = 1,11$, $m_h^{\Gamma-R} = 0,43$, $m_h^{\Gamma-S} = 0,28$, $m_h^{\Gamma-T} = 1,22$ e $m_h^{\Gamma-U} = 0,35$; para os elétrons, $m_e^{\Gamma-X} = 0,1$, $m_e^{\Gamma-Y} = 0,09$, $m_e^{\Gamma-Z} = 0,1$, $m_e^{\Gamma-R} = 0,1$, $m_e^{\Gamma-S} = 0,09$, $m_e^{\Gamma-T} = 0,09$ e $m_e^{\Gamma-U} = 0,08$. Podemos notar que as massas efetivas dos buracos são grandes e anisotrópicas, variando entre $0,12$ e $1,22$ e as massas efetivas dos elétrons são menores e quase isotrópicas, variando em torno de $0,1 m_o$.

5.6 Densidade de Estados Parcial

A densidade de estados parcial para o átomo de cálcio é mostrada na figura 5.9. Observamos que, para o cálcio, ocorre uma contribuição proeminente de caráter tipo p

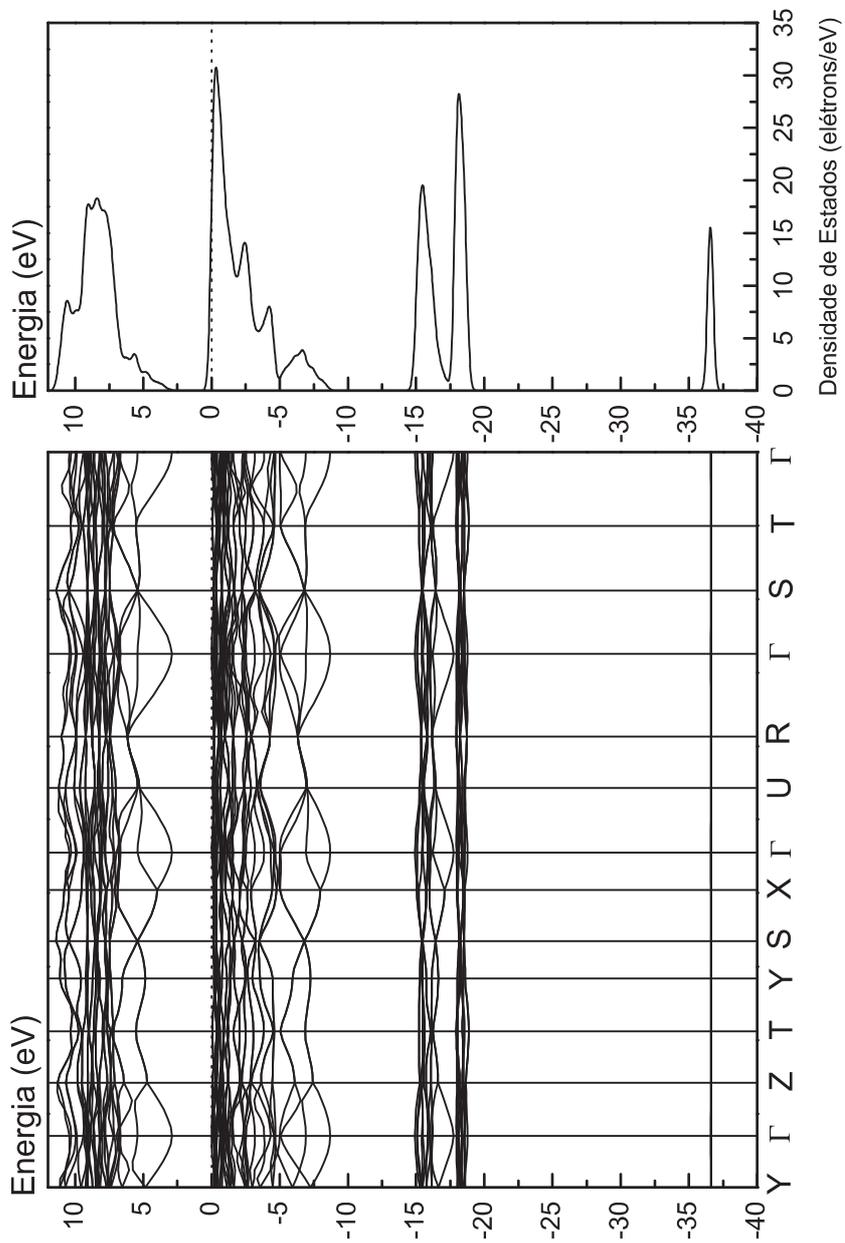


Figura 5.5: Estrutura de bandas e densidade de estados total - LDA.

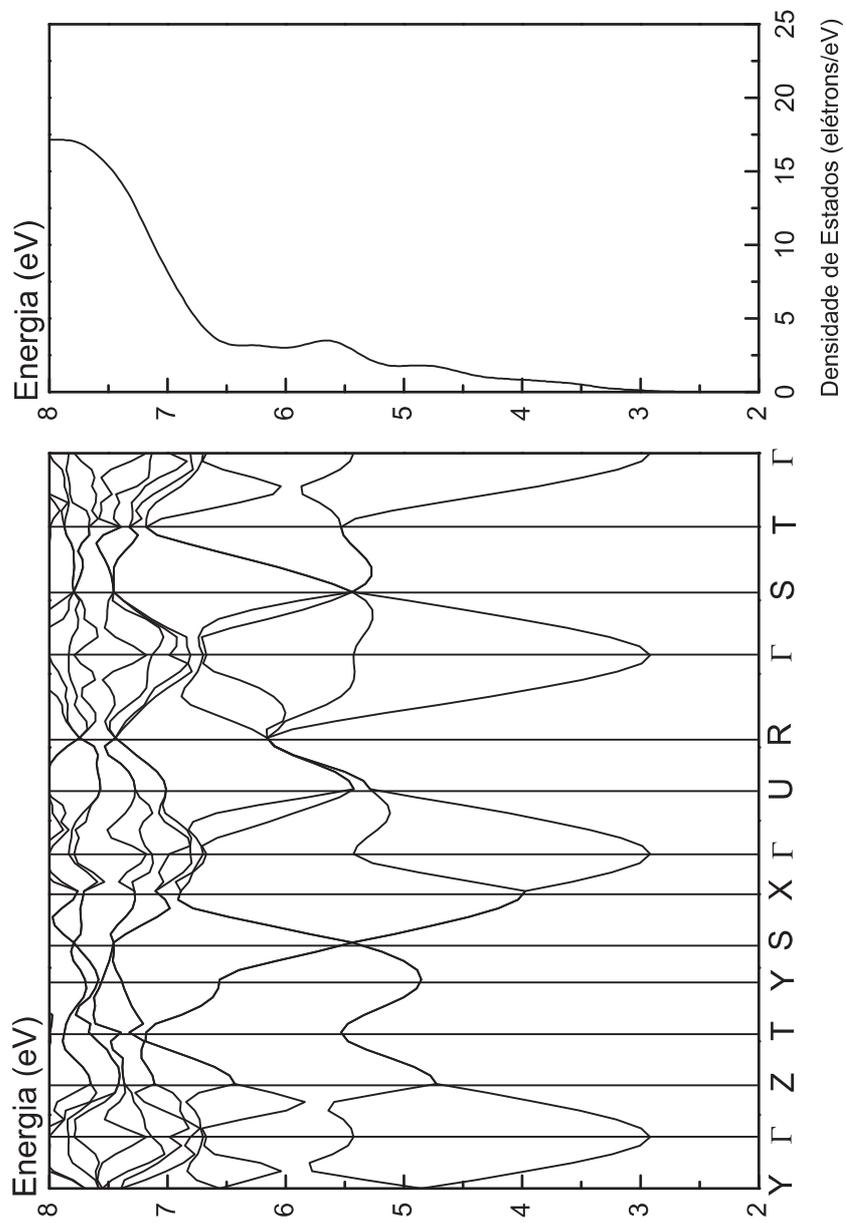


Figura 5.7: Banda de condução e DOS total - LDA.

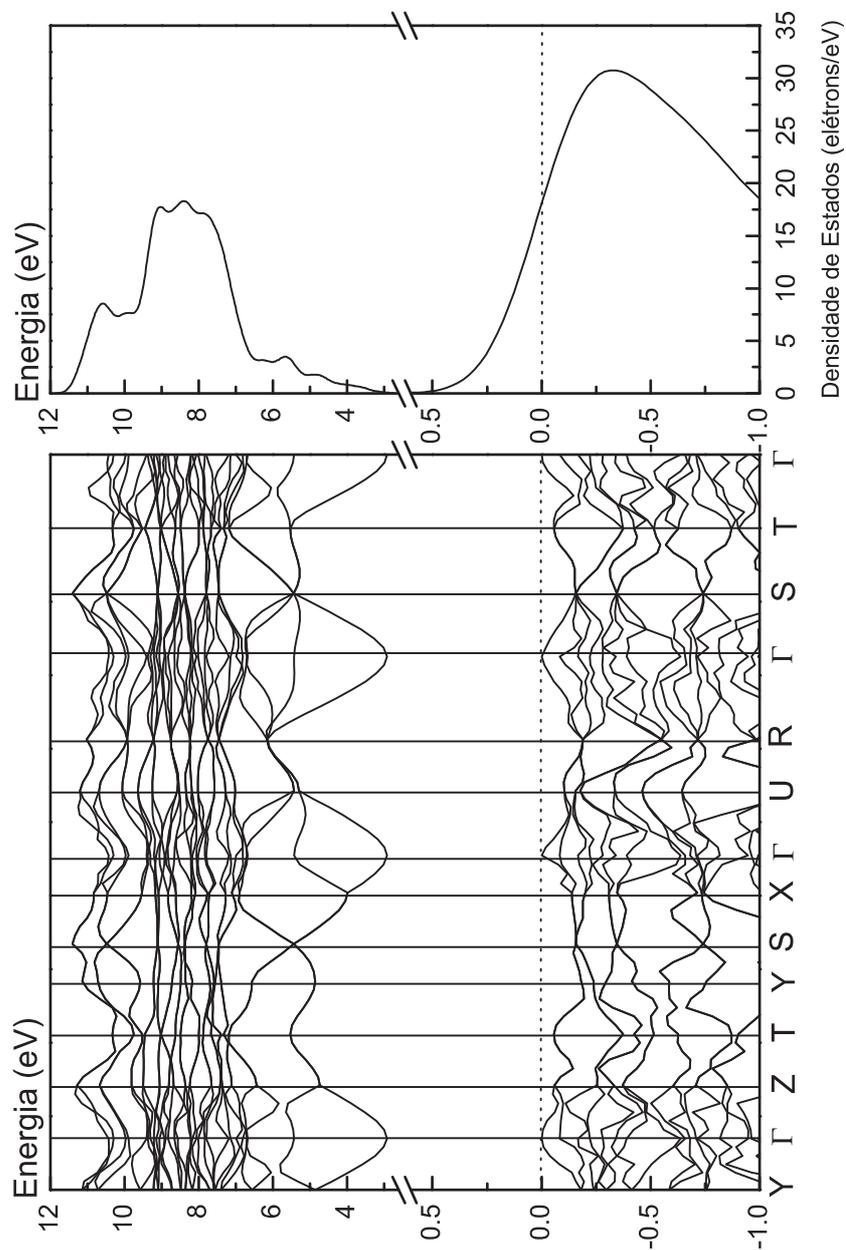


Figura 5.8: Bandas de valência e condução e DOS total - LDA.

entre os níveis -20 e -15 eV. A contribuição de orbitais procedentes do cálcio para a formação da banda de valência é, como no caso do CaGeO_3 , muito discreta, como podemos verificar na figura 5.9, sendo, porém, reconhecidas as pequenas participações de orbitais tipo s e d naquela região. Um pico bem expressivo do tipo d pode ser visto entre 5 e 10 eV, além de um pico de caráter tipo s nos níveis mais profundos, abaixo de -35 eV.

O átomo de estanho tem a sua densidade de estados parcial representada na figura 5.10, na qual verificamos a presença, no intervalo de energia entre 2,7 e 6,6 eV, de orbitais tipo s cuja intensidade DOS predomina sobre a intensidade dos orbitais p . Reconhecemos, que estes orbitais determinam a formação da base da banda de condução dada a pequena contribuição dos orbitais procedentes do cálcio e do oxigênio nesta região. Na região entre -5 e 0 eV, encontramos uma preponderância dos orbitais tipo p sobre os de tipo s situação esta que inverte-se, de modo muito característico, quando verificamos o intervalo de -9 a -5 eV. Entre -20 e -15 eV, constatamos novamente um certo equilíbrio na distribuição de estados entre orbitais tipo s e p .

Na figura 5.10, encontramos também a densidade de estados para o átomo de oxigênio, onde vemos na região próxima do máximo da banda de valência, um predomínio de orbitais tipo p sobre os de tipo s , semelhante ao que encontramos para o CaGeO_3 . Entre -20 e -15 eV, verificamos que os orbitais tipo s prevalecem sobre os de tipo p que exibem intensidade bem pequena. Na região da banda de condução, entre 1 eV e 5 eV a contribuição de orbitais do átomo de oxigênio para a densidade de estados é muito pequena, sendo, porém, determinante para a formação da banda de valência com orbitais tipo p bastante pronunciados.

A densidade de estados total é mostrada na figura 5.11, onde encontramos o topo da banda de valência com a predominância de elétrons tipo p , já no mínimo da banda de condução observamos o caráter s torna-se um pouco mais intenso que o caráter p .

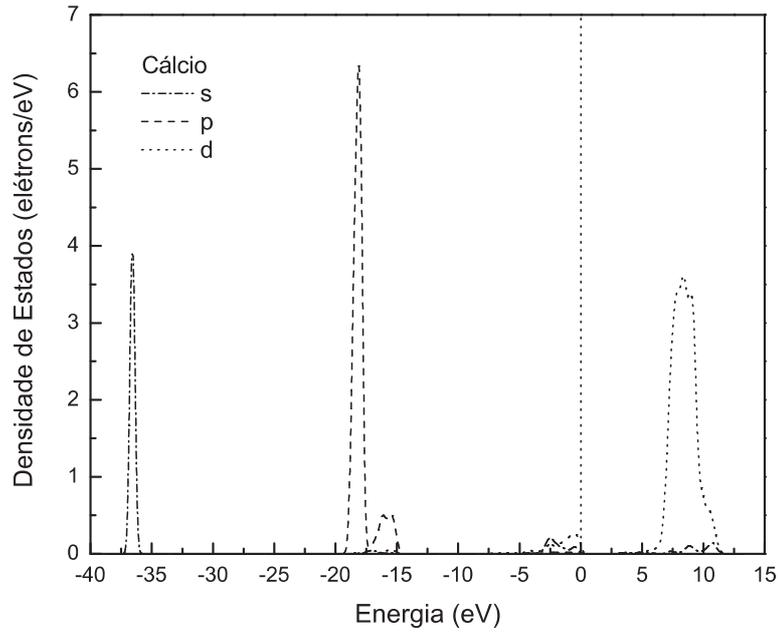


Figura 5.9: Densidade de estados parcial para o átomo de cálcio - LDA.

5.7 Propriedades Ópticas

Mostramos na figura 5.12 a função dielétrica calculada para o cristal de CaSnO_3 em três polarizações de radiação incidente distintas, tomadas em relação aos eixos da célula unitária 100, 010, 001 e em uma amostra policristalina. Comparando-se as polarizações 100, 010 e 001, encontramos a existência de uma isotropia no tamanho dos picos da parte real, enquanto que na direção 100, a parte imaginária apresenta uma maior intensidade em torno de 8 eV que nas demais direções. Um pico em torno de 26 eV, na parte imaginária, pode ser visto em todas as polarizações. A constante dielétrica para a amostra policristalina foi de $\epsilon_o = 3,5$ e a curva da parte real, $\epsilon_1(\omega)$, é negativa no intervalo de energia de 12,1 a 17,5 eV e atinge um máximo de 5,3 em 2,9 eV.

A figura 5.13 mostra o índice de refração para luz polarizada nas direções cristalinas indicadas. Observamos que os gráficos apresentam-se muito semelhantes em intensidade e posição dos picos. O índice de refração para a amostra policristalina é igual a 1,87, não diferindo significativamente nas outras polarizações.

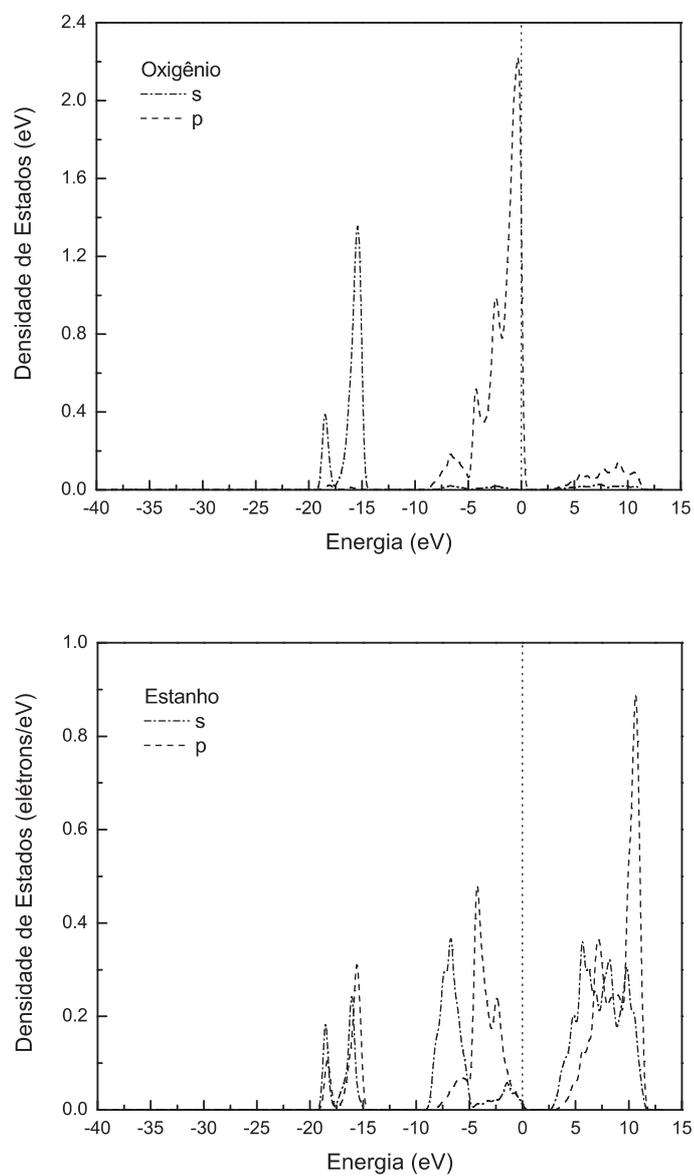


Figura 5.10: Densidade de estados parcial para os átomos de estanho e oxigênio - LDA.

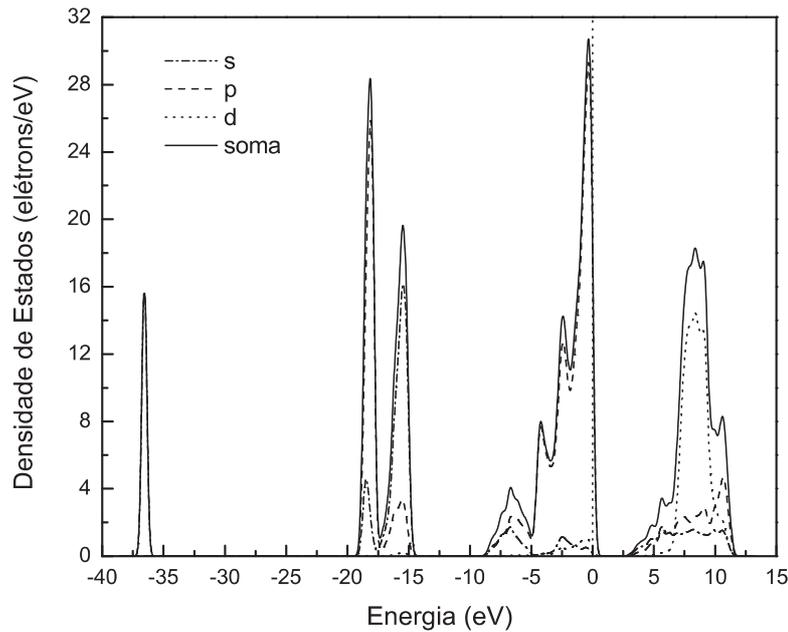


Figura 5.11: Densidade de estados parcial e total no cristal de CaSnO_3 - LDA.

O espectro de absorção óptica mostra-se bastante isotrópico em todas as polarizações como podemos ver na figura 5.14. Verificamos a existência de 2 regiões bem distintas de intensa absorção óptica em todas as polarizações entre as energias de 2,5 eV e 20 eV e entre 25 eV e 32 eV. Em todos os casos, vemos que a absorção é bastante significativa no intervalo de energia de entre 2,8 eV e 16 eV, não absorvendo luz visível. Na polarizações 111 e 110 observamos um forte aumento na intensidade da absorção, provavelmente devido ao alinhamento quase completo de átomos de cálcio e oxigênio ao longo da direção 111. Em geral, a absorção apresenta-se fraca, para energias abaixo de 7 eV, devido a falta de transições de primeira ordem que ocorrem principalmente dos estados de valência O-2p para os estados de condução Sn-5s que abrigam poucos elétrons. A partir de 7 eV, a absorção torna-se mais intensa por causa da interação entre os estados de valência O-2p e os estados de condução Ca-3d, sendo estes últimos mais ricos em elétrons o que permite mais transições.

A reflectividade, apresentada na figura 5.15, apresenta uma intensidade maior na direção 100 que nas demais, próximo de 17 eV. Em todas as polarizações, a reflectividade mostra-se com duas regiões de maior intensidade entre 13 e 20 eV e 30 e 32 eV.

A condutividade óptica é apresentada na figura 5.16. Dois picos mais intensos que nas outras polarizações aparecem, na parte real, em torno de 8 eV na polarização 100 e próximo de 12 eV na polarização 001 podem ser identificados. Em geral, a parte imaginária da condutividade, em todas as polarizações para o cristal de CaSnO_3 , revela-se sem diferenças apreciáveis. A função perda é mostrada na figura 5.17, onde encontramos um máximo mais intenso em torno de 17,5 eV para todas as direções. A intensidade da função perda é desprezível para energias abaixo de 5 eV e acima de 27,5 eV.

5.8 Propriedades Ópticas e Eletrônicas na Aproximação GGA

Mostramos nesta seção os resultados obtidos através da aproximação GGA para o cristal de CaSnO_3 . Seguiremos, como nos capítulos anteriores, a seqüência onde apresentamos a estrutura de bandas, a densidade de estados total e designaremos o valor do *band gap*. Algumas estimativas de massas efetivas de elétrons e buracos são feitas nas direções entre pontos de alta simetria da zona de Brillouin idênticas àquelas adotadas no cálculo LDA, o que nos permite uma comparação entre os valores obtidos em ambas as aproximações. Em seguida, discutiremos a densidade de estados parcial para cada átomo participante da célula unitária e concluiremos o capítulo com a apresentação das propriedades ópticas.

5.9 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados

A figura 5.18 apresenta a estrutura de bandas completa e a densidade de estados total obtidas com a aproximação GGA, no intervalo de energia de -40 eV a 12 eV. Na figura 5.19, vemos o detalhe da banda de valência que mostra máximos nos pontos Γ e T sendo este último um máximo local. A banda de condução mostra mínimos nos pontos Γ e Y, como vemos na figura 5.20. A figura 5.21 evidencia a região do topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Ela nos mostra que o *gap* é direto, da mesma forma que no cálculo LDA, ocorrendo entre os pontos Γ - Γ , mas com valor de 1,95 eV. A diferença de valores obtidos do cálculo LDA para o GGA foi de quase 1 eV a mais que no cálculo LDA.

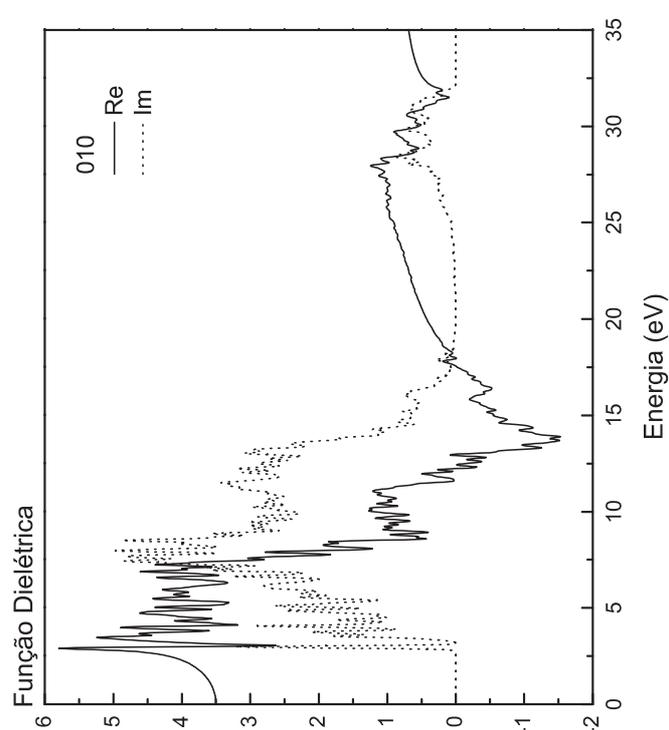
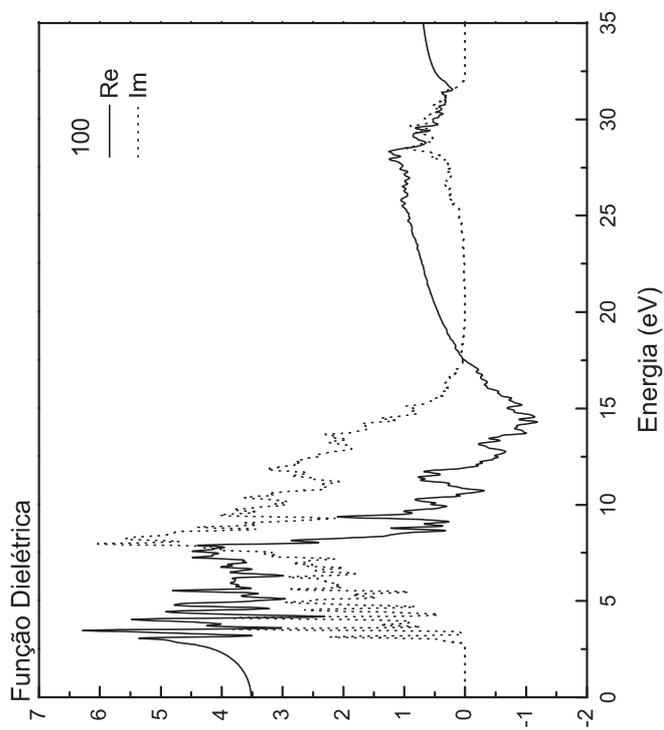
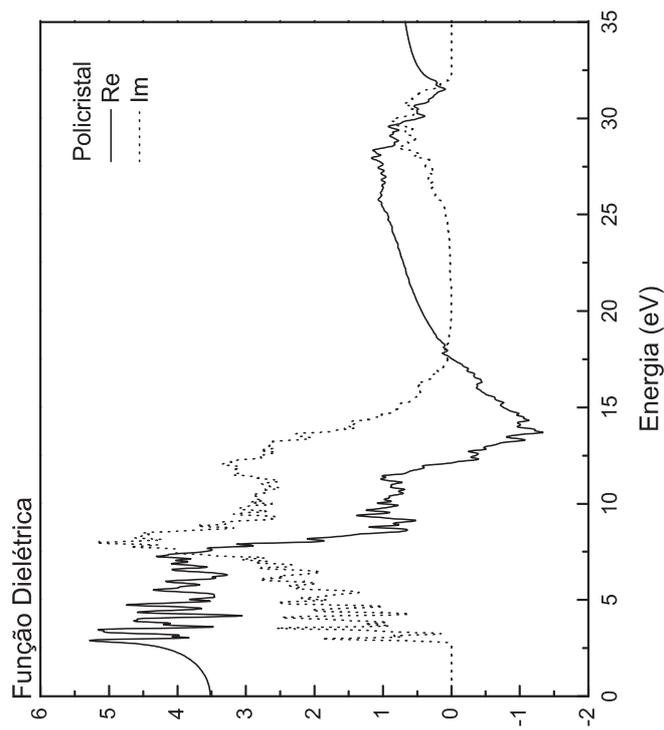
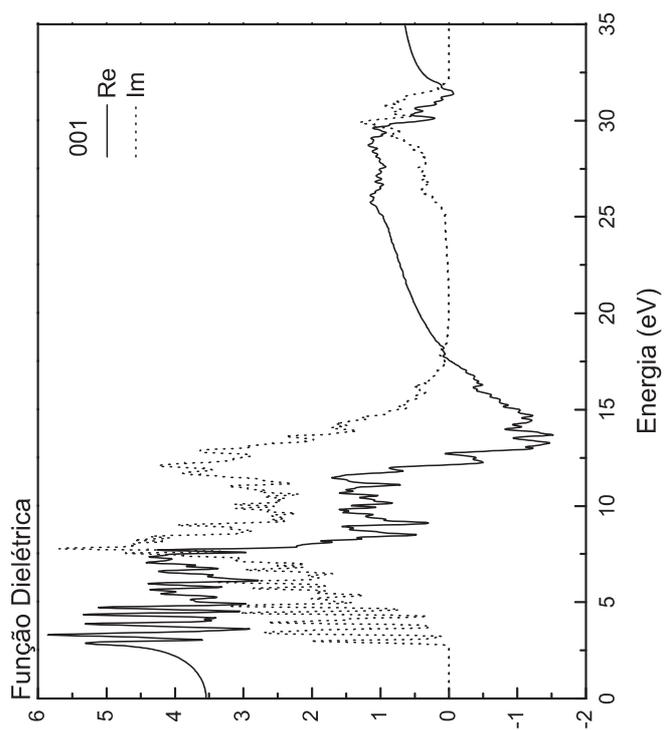


Figura 5.12: A função dielétrica nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.

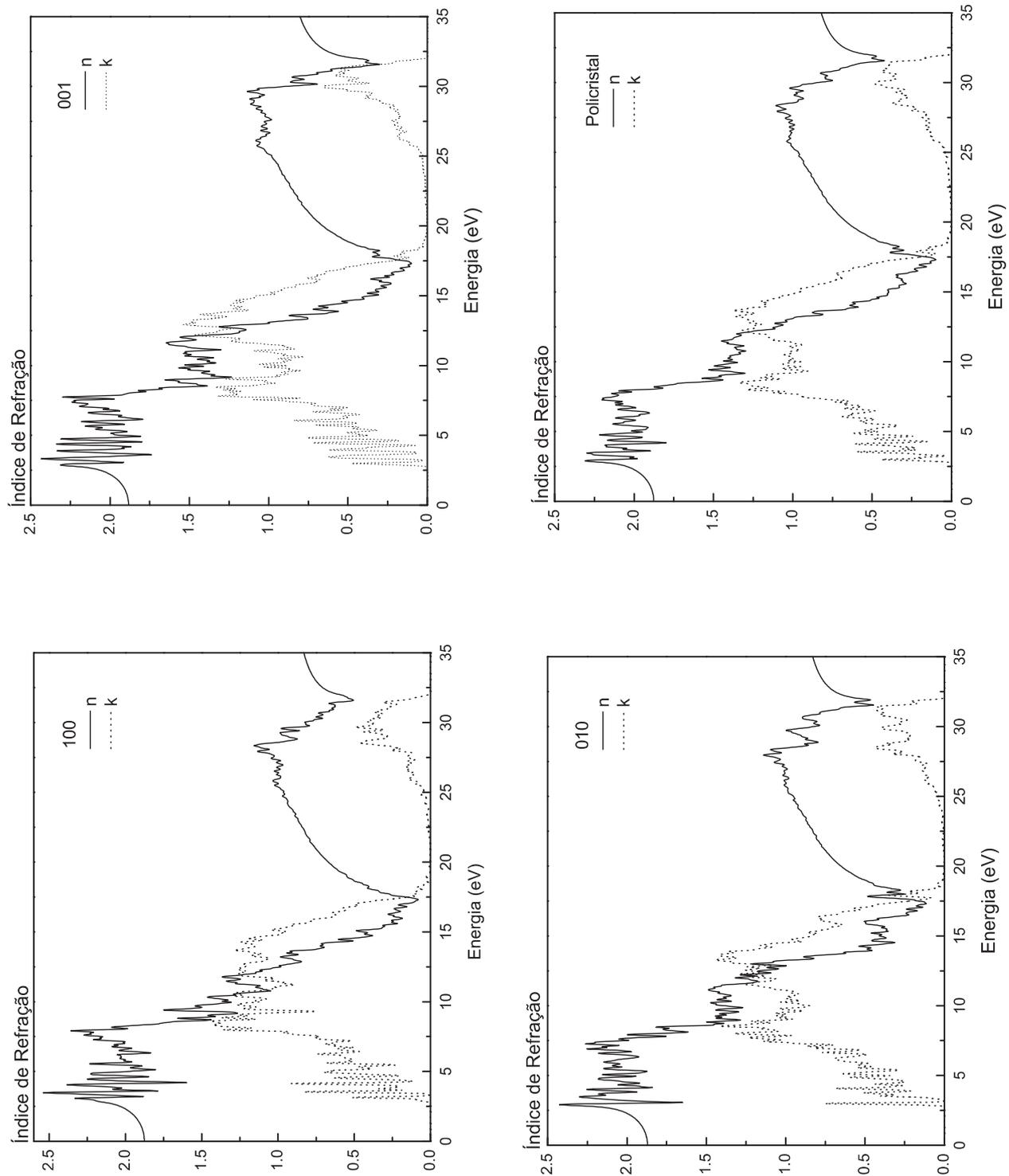


Figura 5.13: O índice de refração nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.

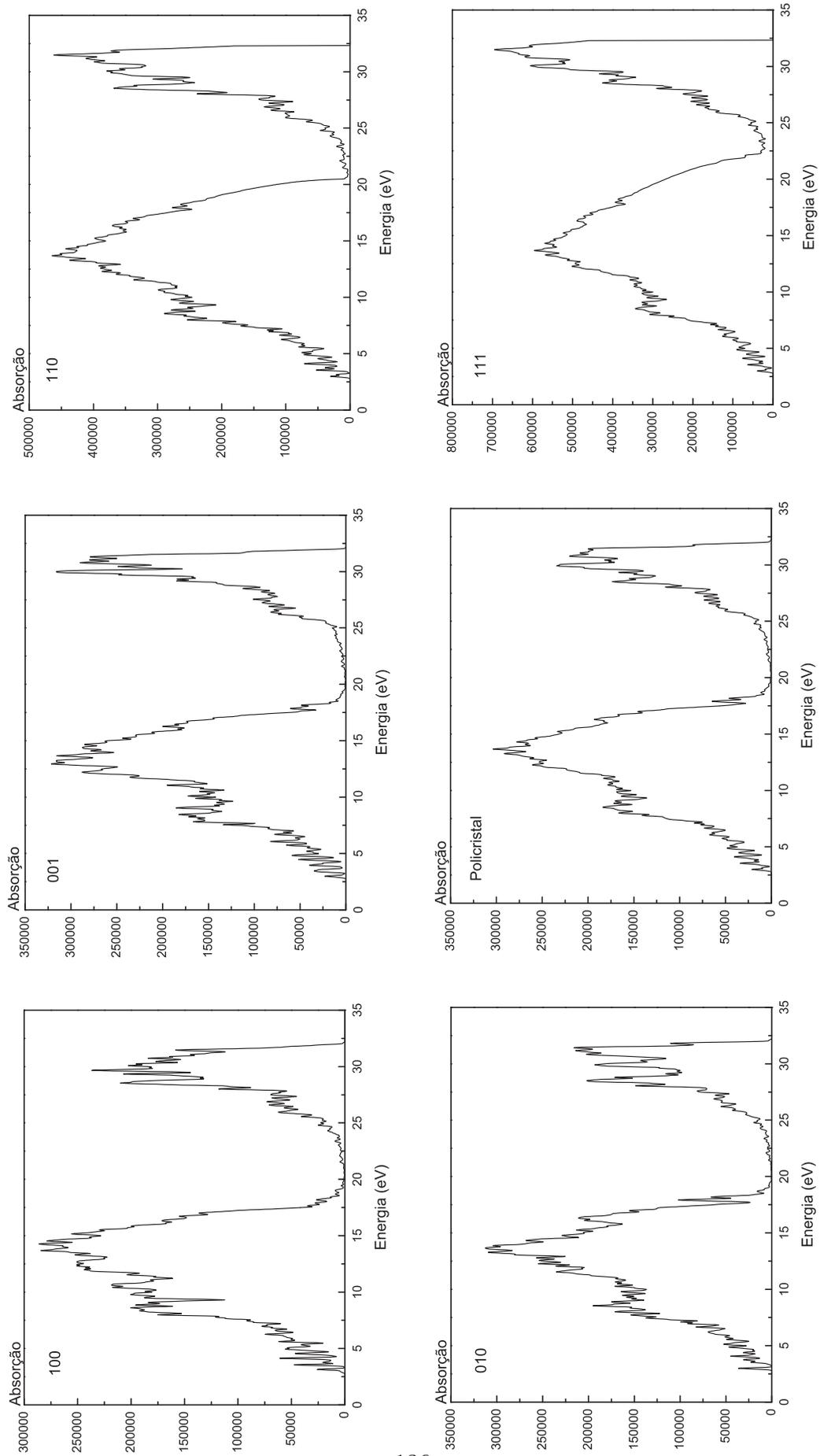


Figura 5.14: A absorção nas polarizações 100, 010, 001, 111, 110 e para uma amostra policristalina - LDA.

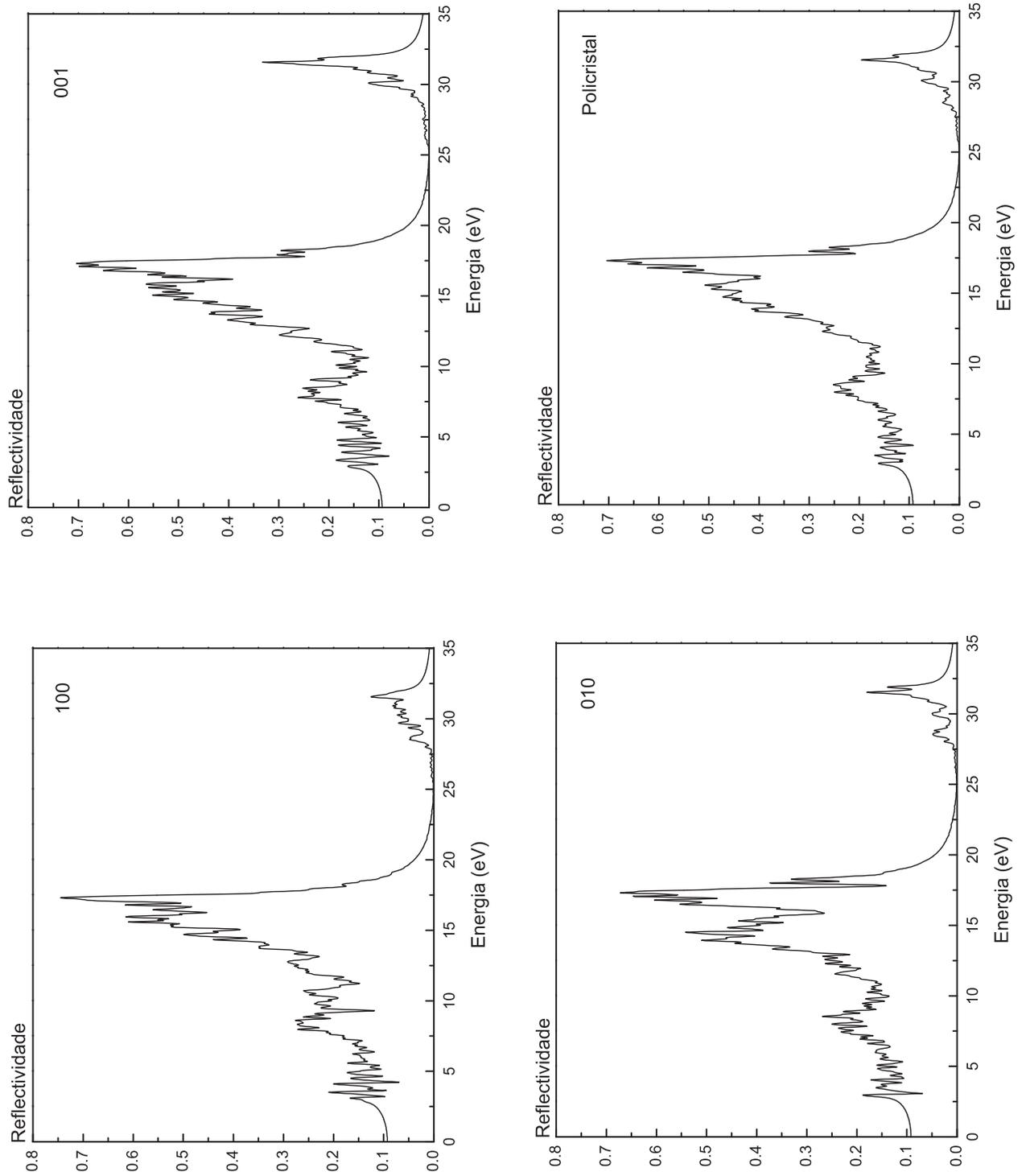


Figura 5.15: A reflectividade na polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.

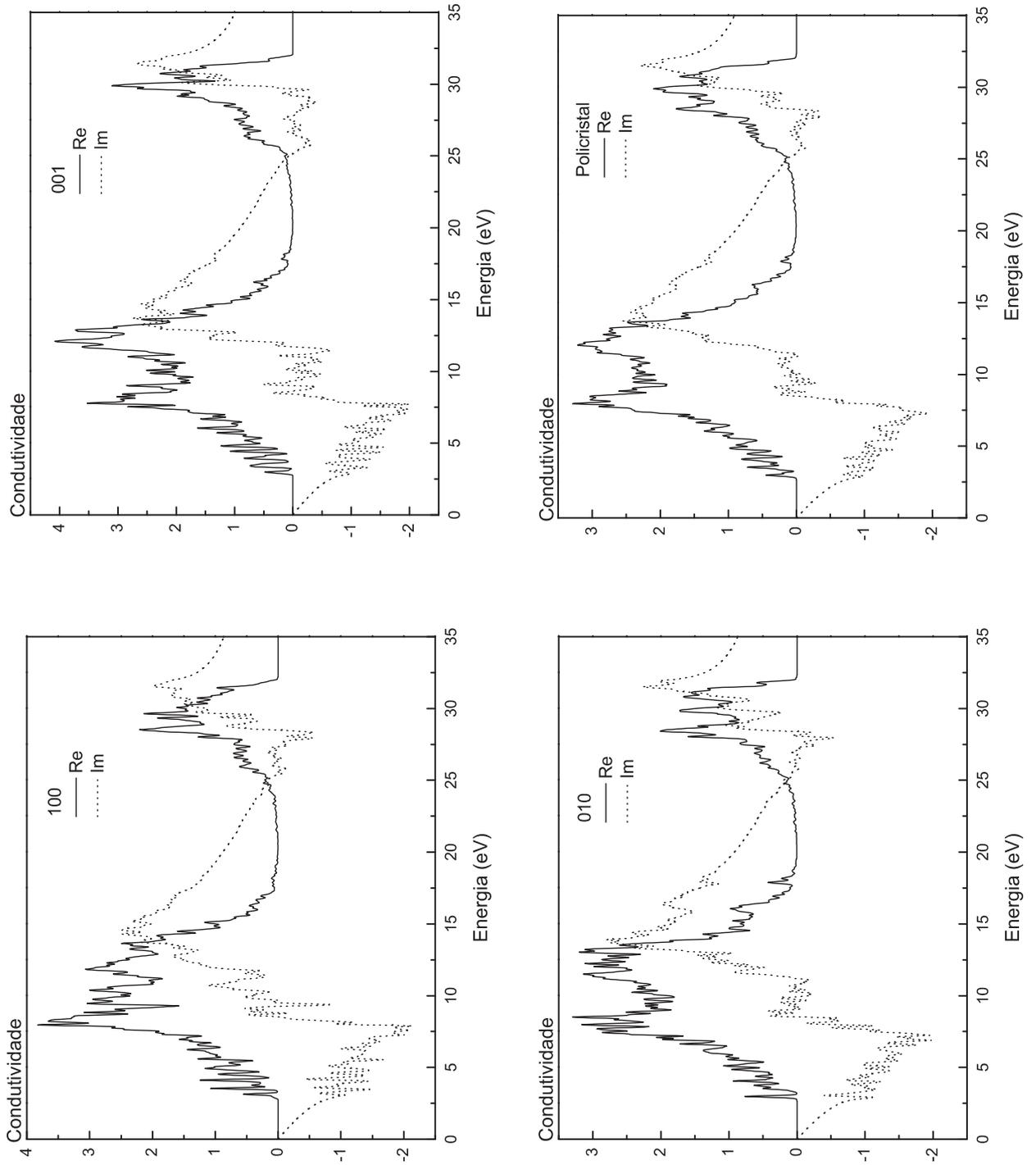


Figura 5.16: A condutividade óptica nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.

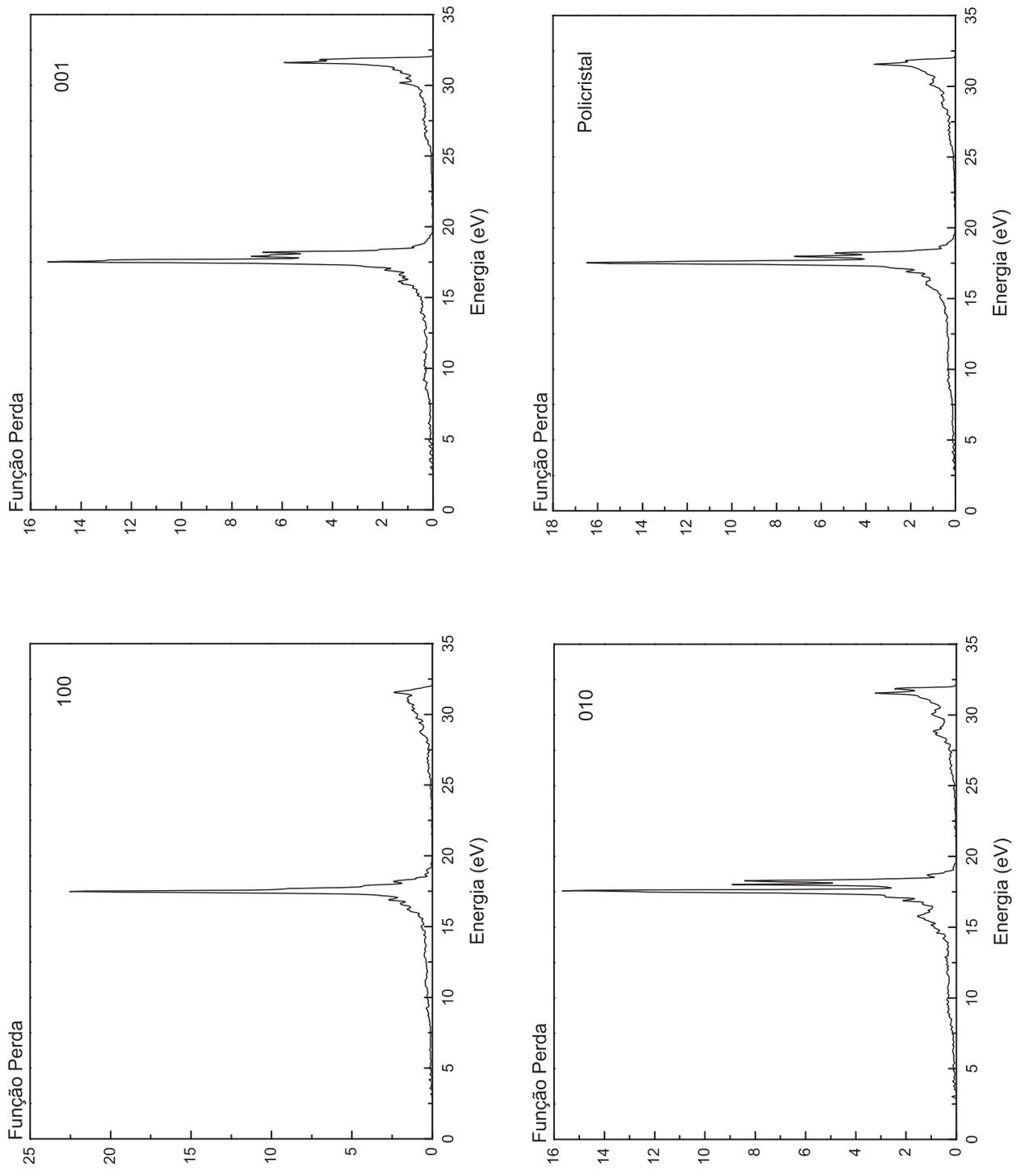


Figura 5.17: A função perda nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - LDA.

Um *band gap* indireto entre a banda de valência em T e a banda de condução em Γ com 57 meV a mais que o gap direto pode ser verificado, para o cálculo GGA como também foi apontado para o LDA. Reiteramos que, devido a natureza aproximada dos funcionais DFT, os *gaps* de energia teoricamente calculados são imprecisos e sempre menores que os dados experimentais.

A estimativa dos valores das massas efetivas de elétrons e buracos segundo a estrutura de bandas calculada, foi feita do mesmo modo que no cálculo LDA. Na banda de valência escolhemos as linhas mais adequadas formadas pelas orientações $\Gamma \rightarrow X$, $\Gamma \rightarrow Y$, $\Gamma \rightarrow Z$, $\Gamma \rightarrow R$, $\Gamma \rightarrow S$, $\Gamma \rightarrow T$ e $\Gamma \rightarrow U$. Na banda de condução as linhas selecionadas seguem as mesmas orientações adotadas para a banda de valência.

Os resultados obtidos, em termos da massa m_o do elétron, foram os seguintes: para os buracos $m_h^{\Gamma-X} = 0,12$, $m_h^{\Gamma-Y} = 1,00$, $m_h^{\Gamma-Z} = 1,86$, $m_h^{\Gamma-R} = 0,49$, $m_h^{\Gamma-S} = 0,34$, $m_h^{\Gamma-T} = 1,25$ e $m_h^{\Gamma-U} = 0,31$; para os elétrons, $m_e^{\Gamma-X} = 0,10$, $m_e^{\Gamma-Y} = 0,09$, $m_e^{\Gamma-Z} = 0,10$, $m_e^{\Gamma-R} = 0,10$, $m_e^{\Gamma-S} = 0,09$, $m_e^{\Gamma-T} = 0,10$ e $m_e^{\Gamma-U} = 0,12$. Podemos notar que, à semelhança do cálculo LDA, as massas efetivas dos buracos são grandes e anisotrópicas, variando entre 0,12 e 1,86 m_o no ponto Z. As massas efetivas dos elétrons são menores e quase isotrópicas, variando em torno de 0,10 m_o . Constatamos que esta tendência acompanha o comportamento das massas efetivas do CaSiO_3 e CaGeO_3 .

5.10 Densidade de Estados Parcial

A densidade de estados parcial para o átomo de cálcio é mostrada na figura 5.22. O átomo de cálcio apresenta uma contribuição proeminente, de caráter tipo *p*, entre os níveis -20 e -15 eV atingindo quase 10 elétrons/eV. No cálculo LDA, esta contribuição não chegou a 6,5 elétrons/eV. A contribuição de orbitais procedentes do cálcio para a formação da banda de valência é muito pequena, confirmando o previsto no tratamento LDA. Um pico bem definido, do tipo *d*, pode ser visto entre 5 e 10 eV, além de um pico de caráter tipo *s* nos níveis mais profundos, abaixo de -35 eV, semelhante ao caso LDA.

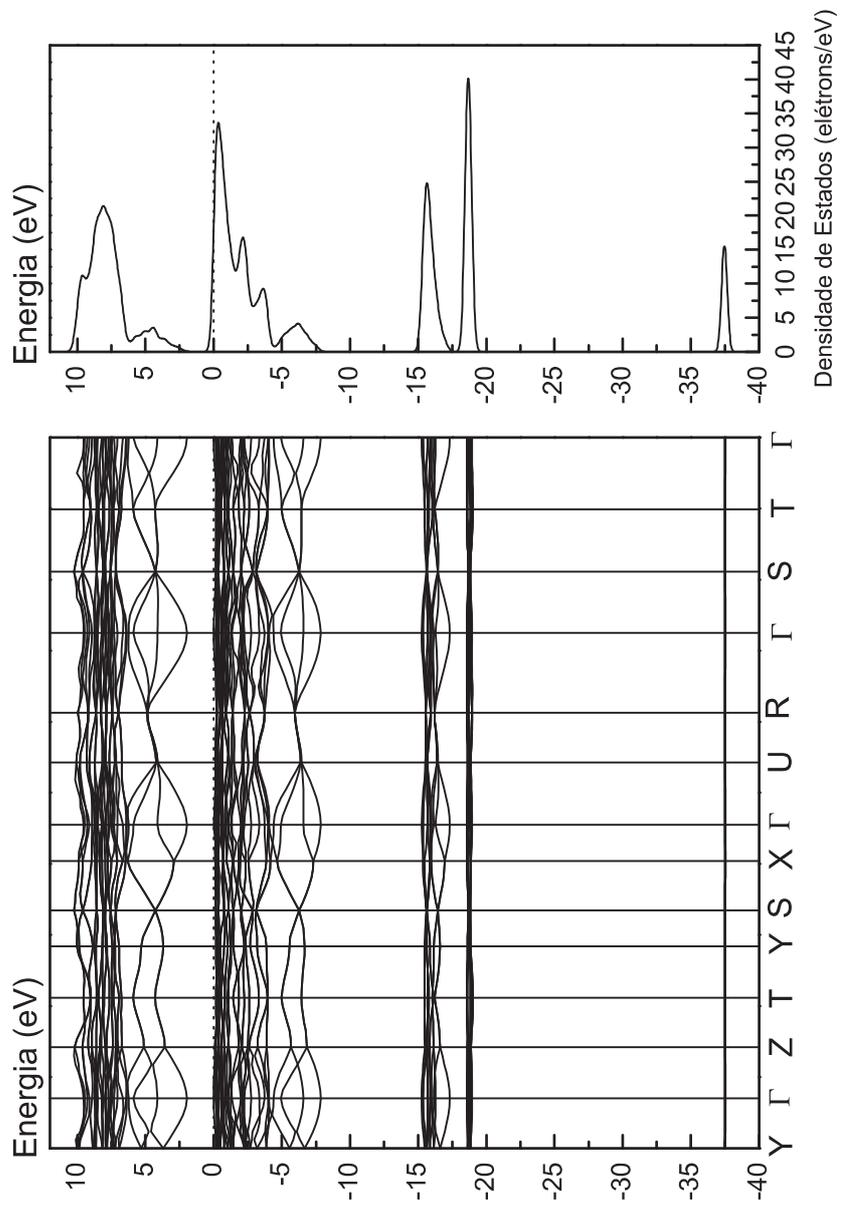


Figura 5.18: Estrutura de bandas e densidade de estados total - GGA.

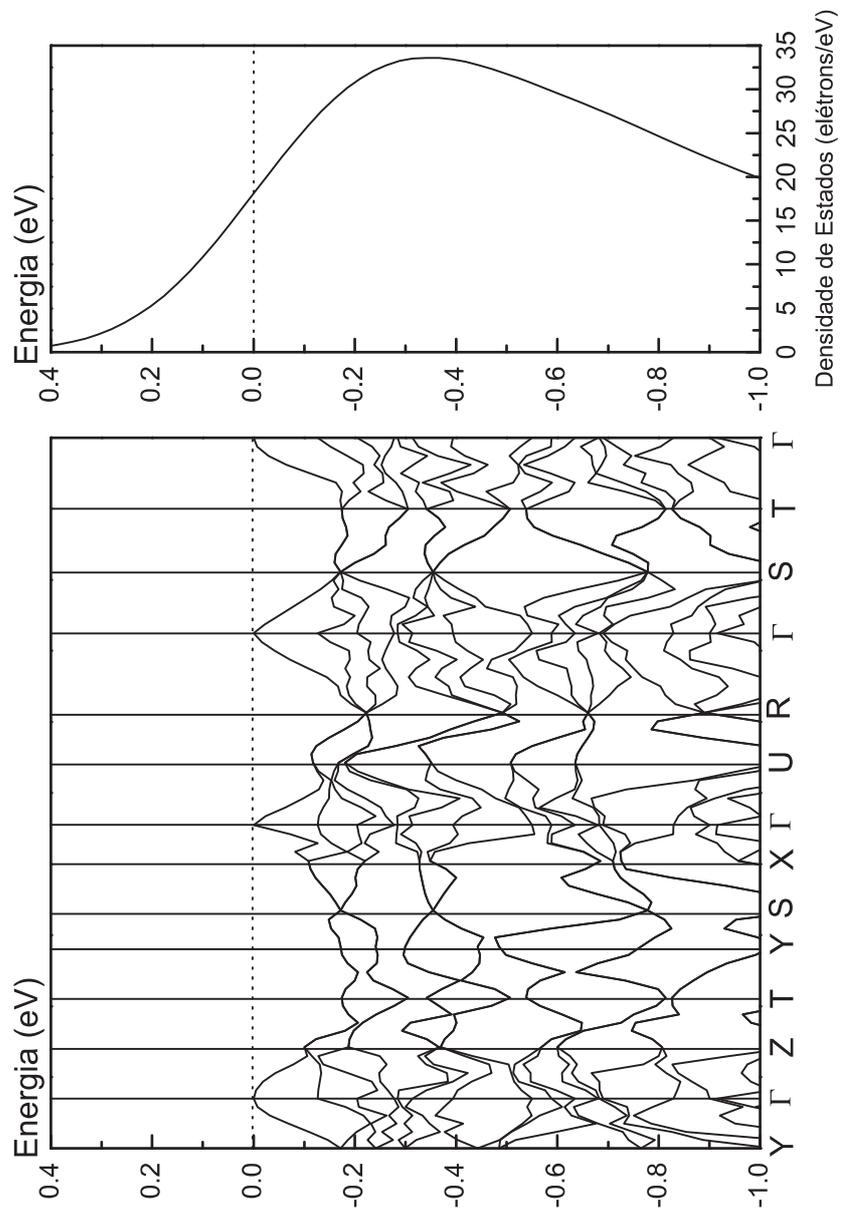


Figura 5.19: Banda de valência e DOS total - GGA.

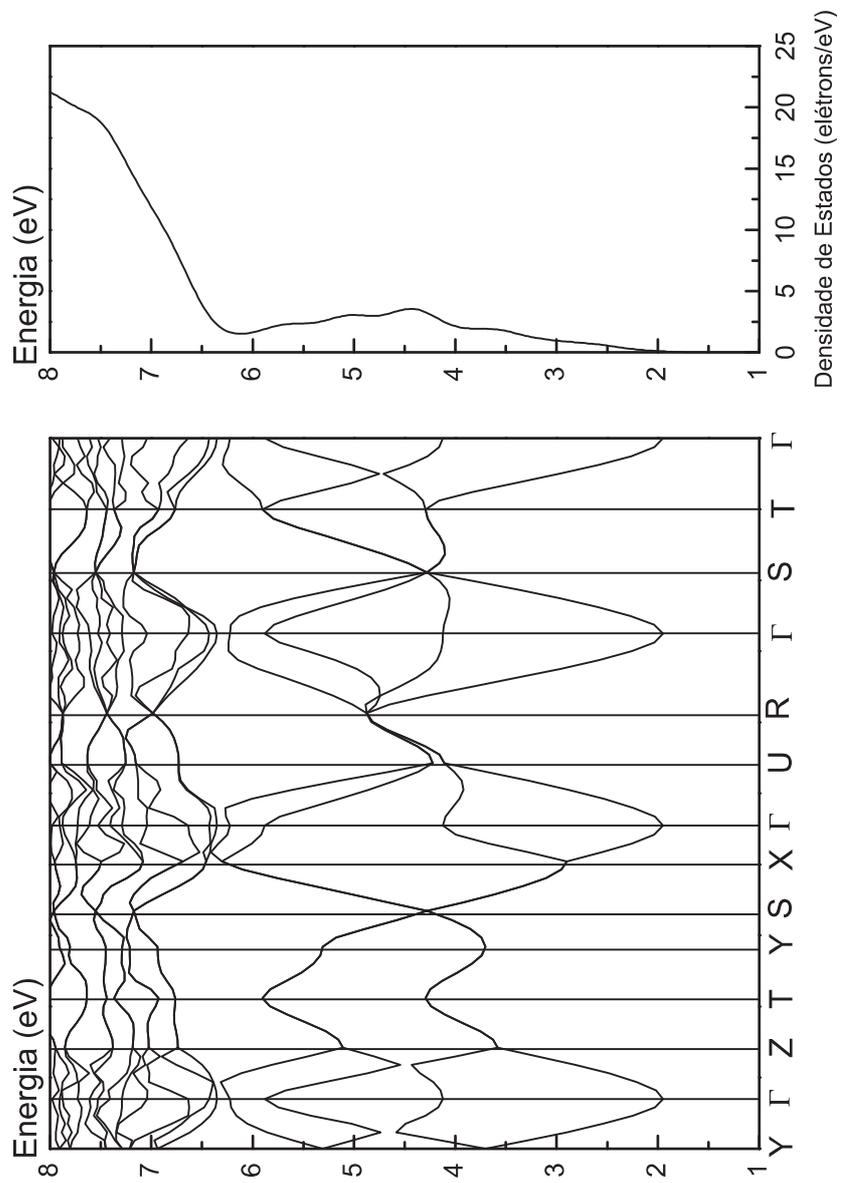


Figura 5.20: Banda de condução e DOS total - GGA.

A densidade de estados parcial para o átomo de estanho está representada na figura 5.23. Observamos a existência de orbitais tipo s no intervalo de energia entre 2 e 6 eV, cuja intensidade DOS é maior que a intensidade dos orbitais p . Como no caso LDA, vemos que estes orbitais determinam a formação da base da banda de condução dada a fraca contribuição dos orbitais procedentes do cálcio e do oxigênio nesta região. Na região entre -4 e 0 eV, encontramos, novamente, uma preponderância dos orbitais tipo p sobre os de tipo s , situação esta que se inverte, quando verificamos o intervalo de -8 a -4 eV. Entre -20 e -15 eV, verificamos um equilíbrio na distribuição de estados entre orbitais tipo s e p .

Na figura 5.23, temos a densidade de estados para o átomo de oxigênio. Encontramos na região próxima do máximo da banda de valência, um predomínio de orbitais tipo p sobre os de tipo s , situação similar à observada no cálculo com LDA. Entre -20 e -15 eV, verificamos que os orbitais tipo s predominam sobre os de tipo p que exibem intensidade bem pequena. Na região da banda de condução, entre 2 eV e 5 eV a contribuição de orbitais do átomo de oxigênio para a densidade de estados é muito pequena, sendo, porém, determinante para a formação do topo da banda de valência com orbitais tipo p bastante pronunciados em relação aos de tipo s , situação em que temos uma confirmação com o cálculo GGA do que obtivemos no caso LDA.

A densidade de estados total é mostrada na figura 5.24. Encontramos o topo da banda de valência com a predominância de elétrons tipo p , já no mínimo da banda de condução observamos que os orbitais tipo s e p são praticamente equivalentes não apresentando diferenças de intensidade DOS apreciáveis.

5.11 Propriedades Ópticas

A figura 5.25 apresenta a função dielétrica calculada para o cristal de CaSnO_3 em três polarizações de radiação incidente distintas, 100, 010, 001 e em uma amostra policristalina.

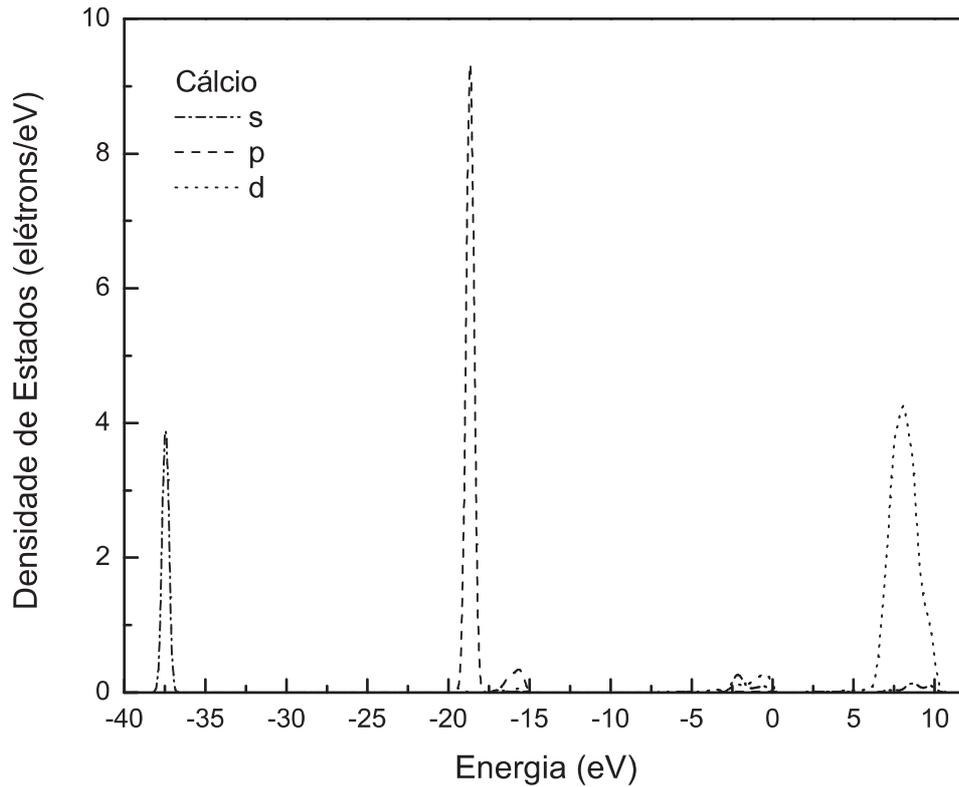


Figura 5.22: Densidade de estados parcial para o átomo de cálcio - GGA.

Comparando-se as polarizações 100, 010 e 001, vemos que a intensidade dos picos varia pouco na parte real, sendo um pouco maior na direção 001 próximo de 2,5 eV. A parte imaginária da direção 100 apresenta uma maior intensidade em torno de 7,5 eV que as demais direções. A constante dielétrica para a amostra policristalina foi de $\epsilon_o = 3,9$, um pouco maior que o encontrado com LDA, e a curva da parte real, $\epsilon_1(\omega)$, é negativa no intervalo de energia de 8,3 a 8,6 eV e de 11,6 a 16,5 eV.

A figura 5.26 mostra o índice de refração para luz polarizada segundo as direções cristalinas indicadas. Os gráficos apresentam-se, em geral, muito semelhantes em intensidade e posição dos picos, sendo que na direção 001 temos um pico de intensidade maior que nas outras direções em torno de 2,2 eV. O índice de refração para a amostra policristalina é igual a 1,85, um pouco maior que o obtido com LDA, não diferindo significativamente nas outras polarizações.

O espectro de absorção óptica mostra-se bastante isotrópico em todas as polarizações

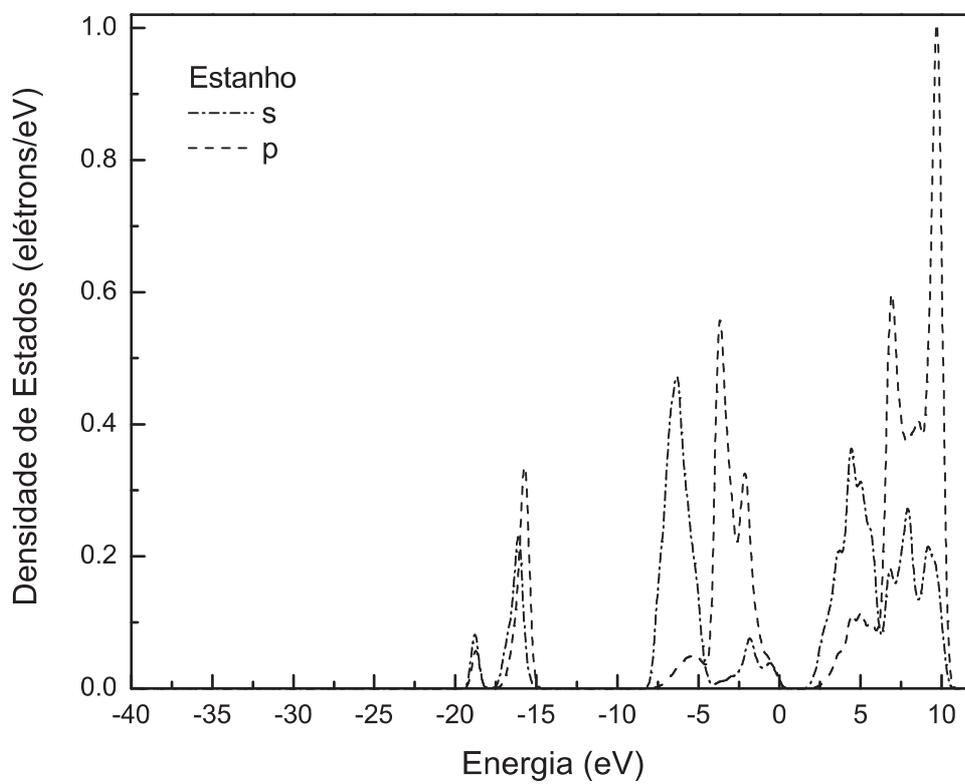
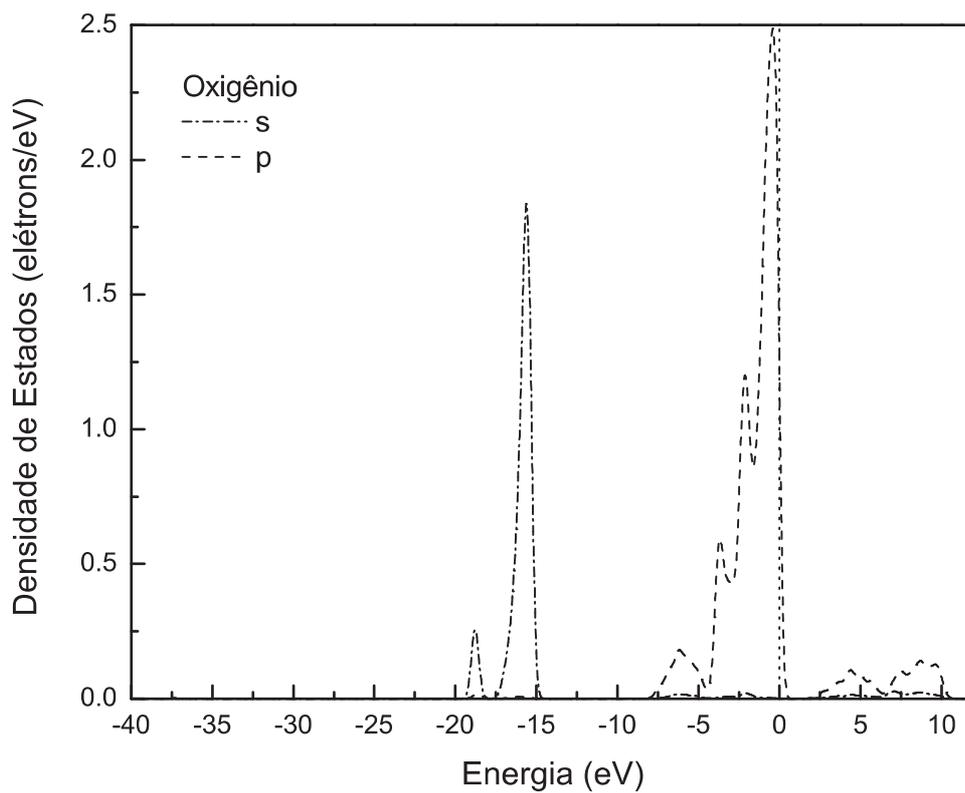


Figura 5.23: Densidade de estados parcial para os átomos de oxigênio e estanho - GGA.

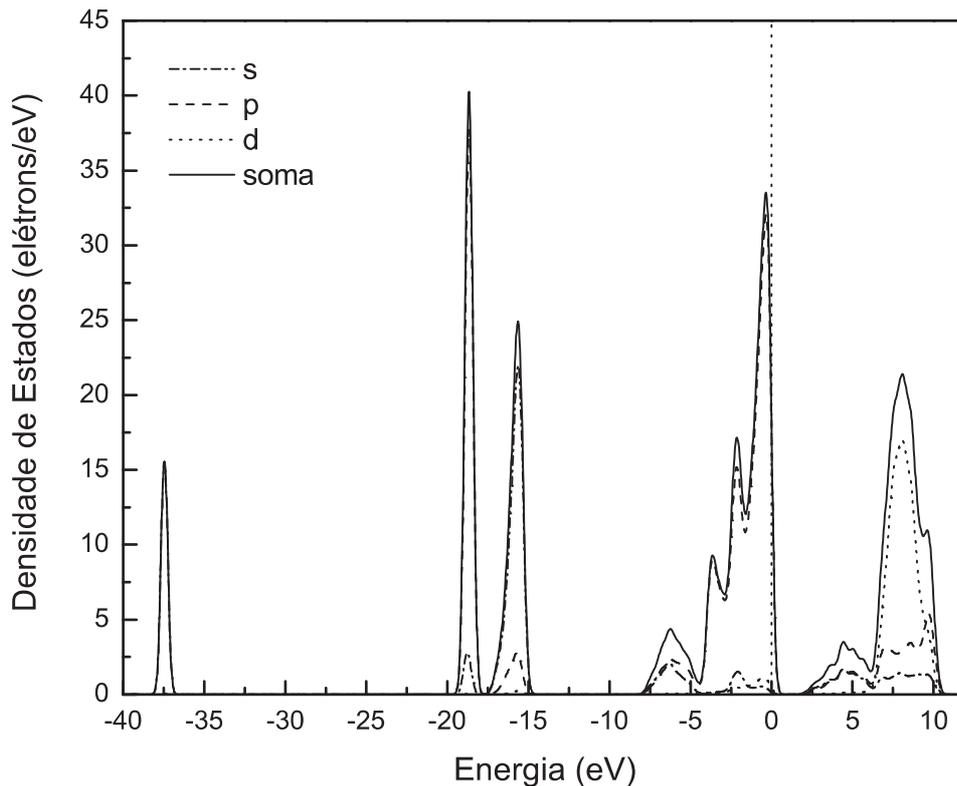


Figura 5.24: Densidade de estados parcial e total no cristal de CaSnO_3 - GGA.

como podemos ver na figura 5.27. Verificamos a existência de 2 regiões de intensidade de absorção mais pronunciadas com energias entre 7,5 eV e 17,5 eV e entre 28 eV e 32 eV em todas as polarizações. Em todos os casos, vemos que a absorção é bastante significativa no intervalo de energia abaixo de 7 eV e acima de 7 eV, não absorvendo luz visível. O aumento sensível da intensidade de absorção nas direções 111 e 110 foi registrado no cálculo GGA devido ao alinhamento de átomos de oxigênio e cálcio ao longo desta direção, repetindo o que obtivemos para o cálculo LDA. A reflectividade, apresentada na figura 5.28, apresenta uma região de intensidade máxima presente em todas as direções próximo de 16 eV. Em todas as polarizações, a reflectividade mostra-se com duas regiões de maior intensidade entre 12 e 17 eV e 30 e 32 eV.

A condutividade óptica é apresentada na figura 5.29. Dois picos mais intensos que nas outras polarizações aparecem, na parte real, em torno de 12 eV e de 30 eV na polarização 001. Em geral, a parte imaginária da condutividade, em todas as polarizações para o cristal de CaSnO_3 , revela-se sem diferenças apreciáveis. A função perda é mostrada na

figura 5.30, onde temos duas regiões com máximos mais intensos presentes em todas as direções, situados próximo de 16,5 eV e 31,5 eV. A condutividade óptica e a função perda mostram um comportamento bem semelhante ao obtido no cálculo LDA.

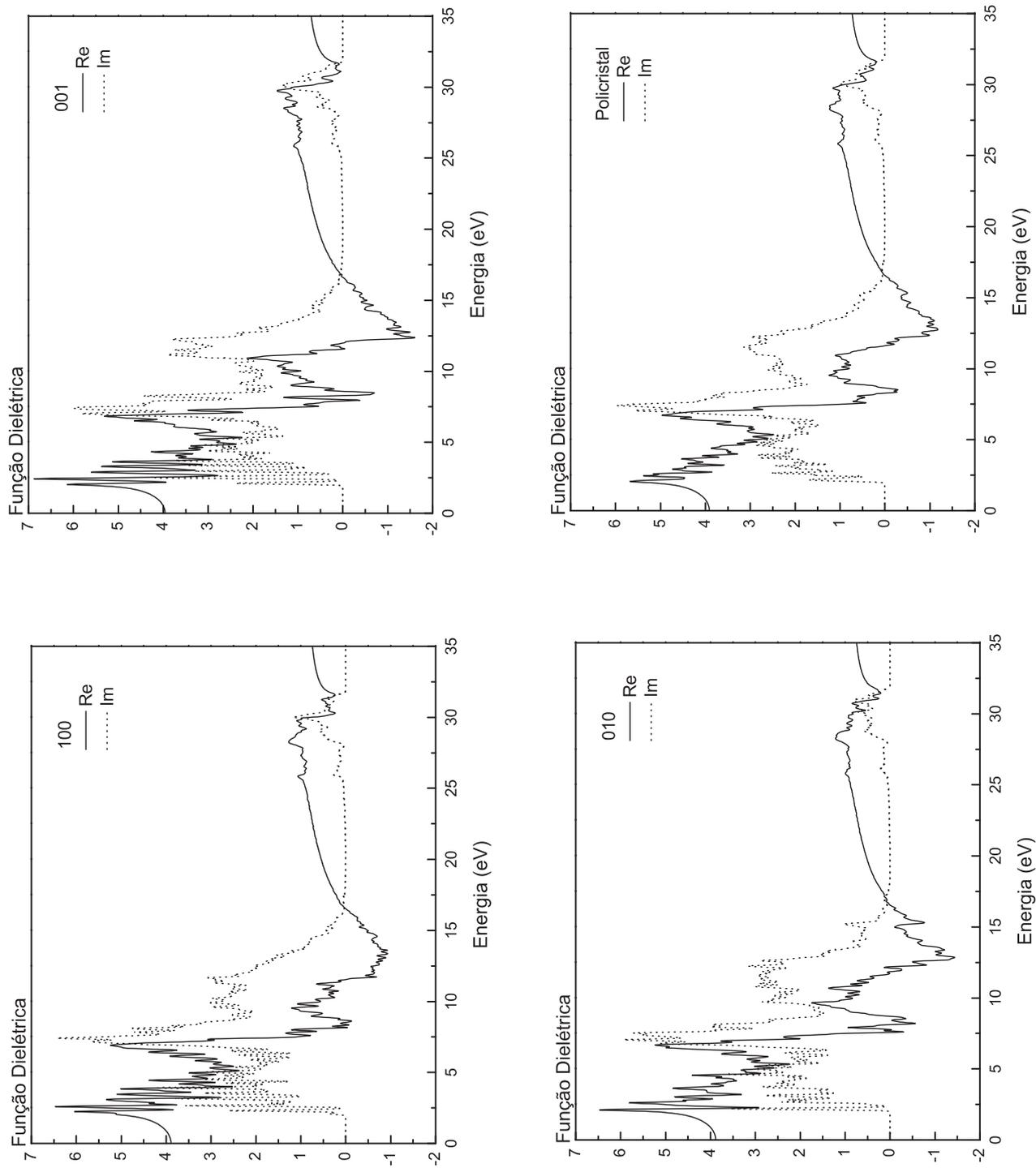


Figura 5.25: A função dielétrica nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.

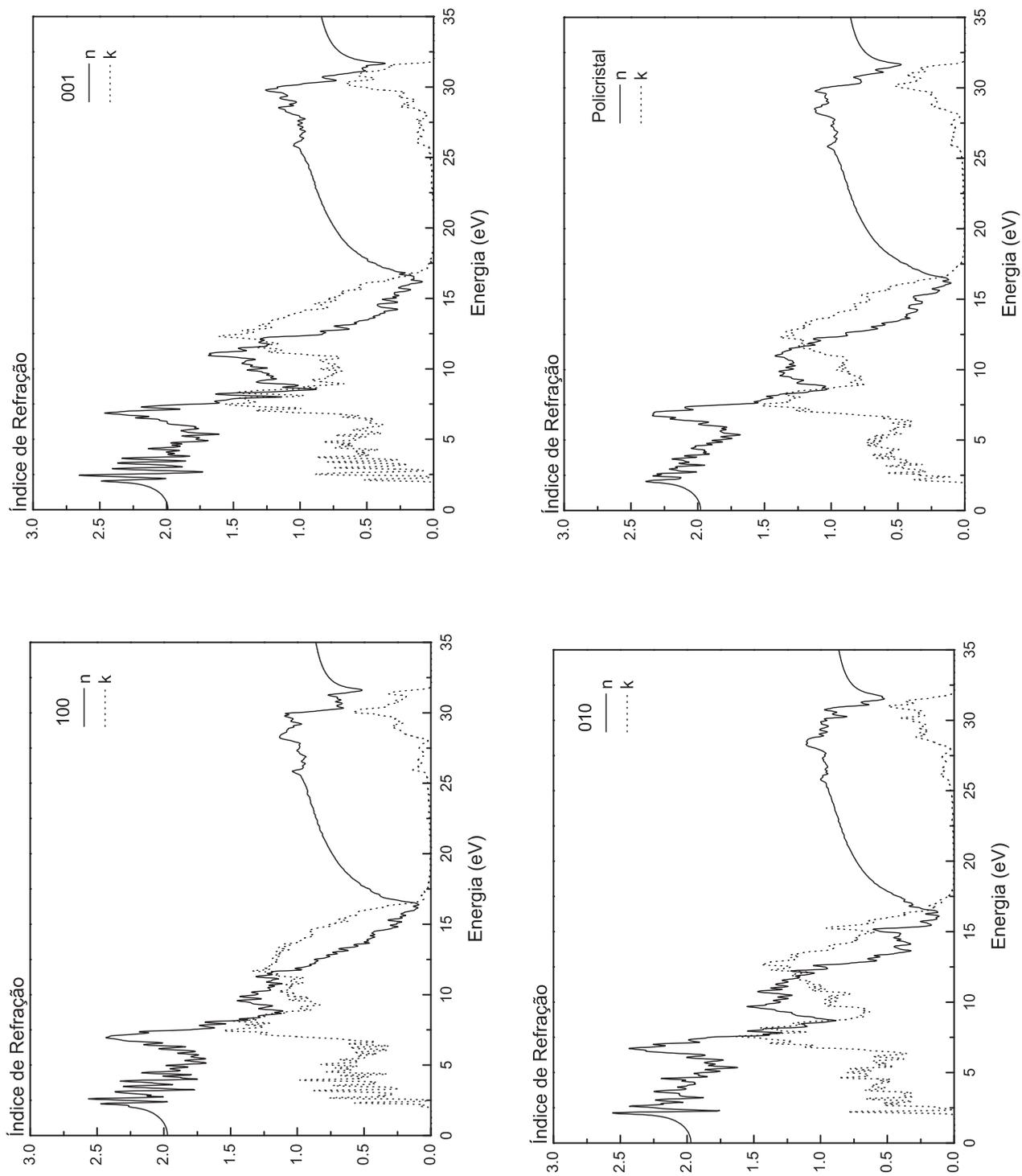


Figura 5.26: O índice de refração nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.

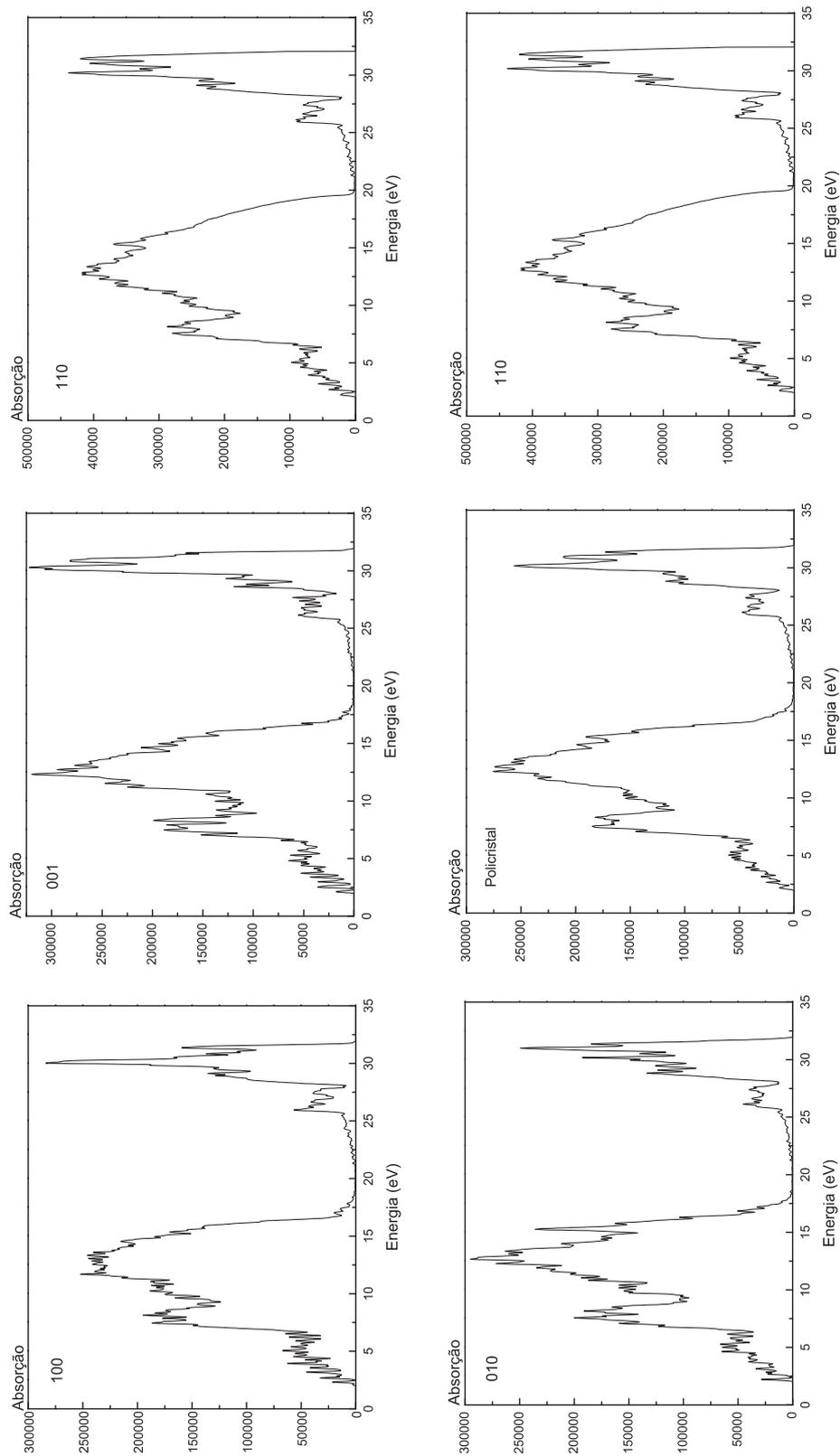


Figura 5.27: A absorção nas polarizações 100, 010, 001, 111, 110 e para uma amostra policristalina - GGA.

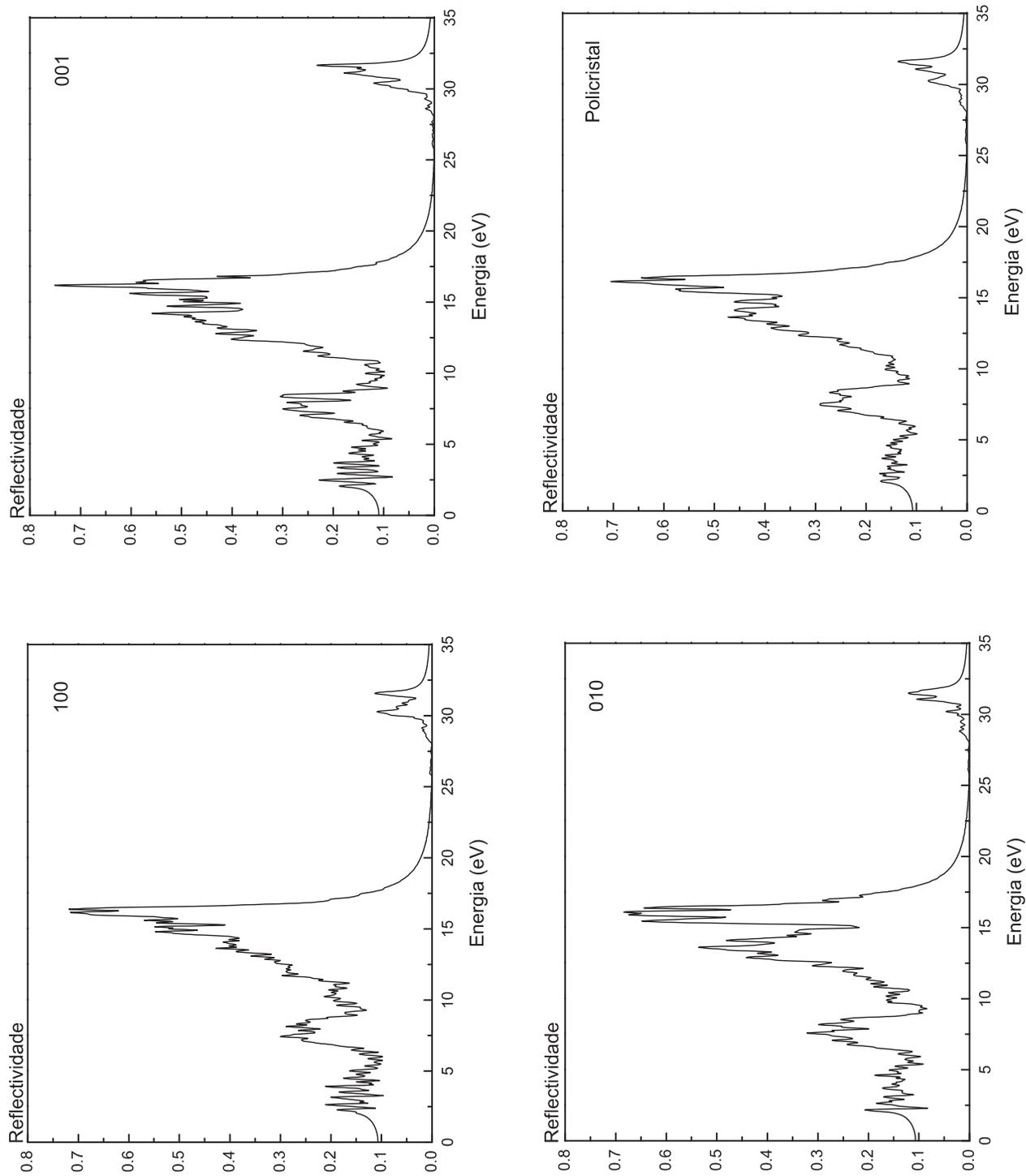


Figura 5.28: A reflectividade na polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.

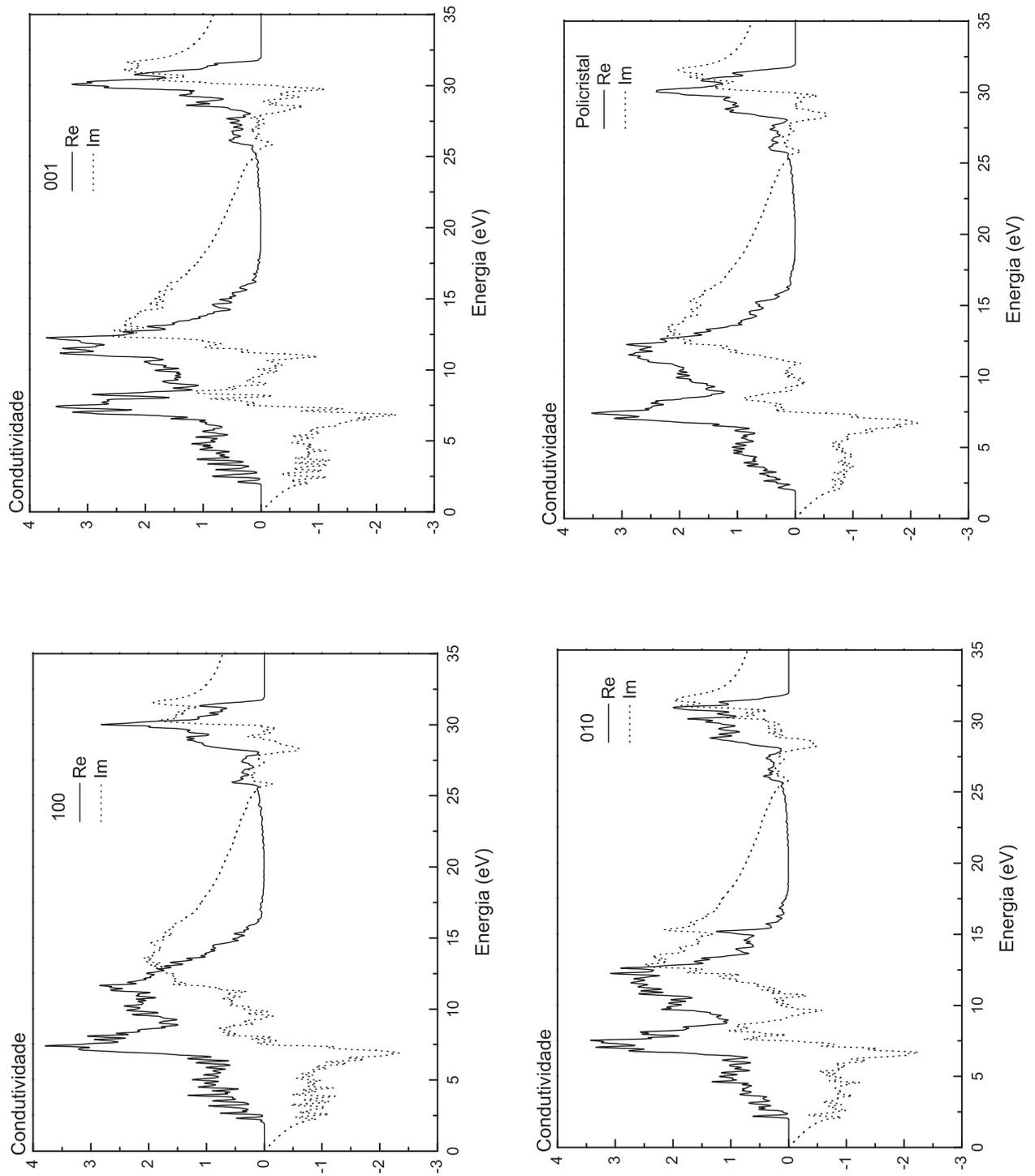


Figura 5.29: A condutividade óptica nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.

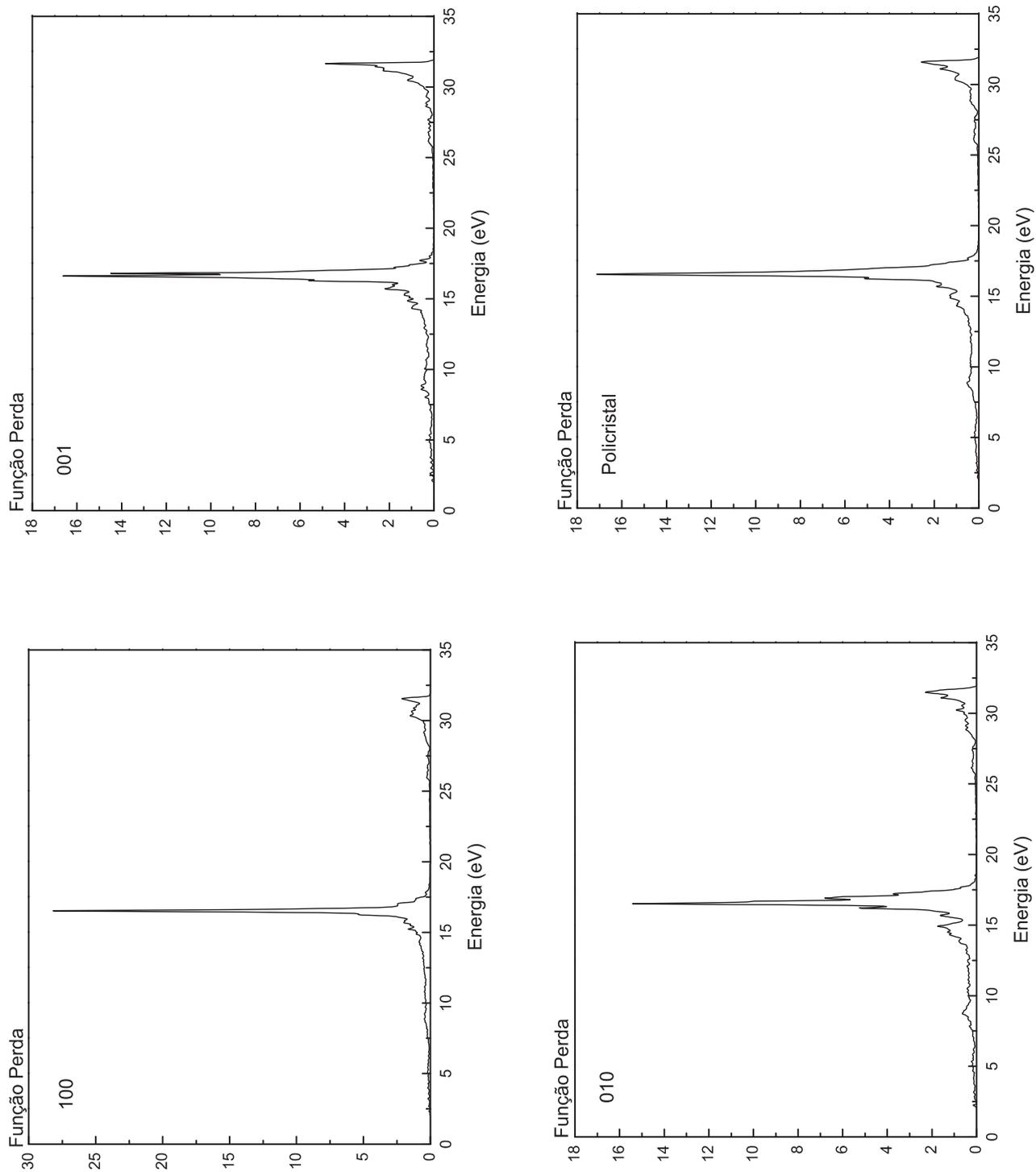


Figura 5.30: A função perda nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina - GGA.

CAPÍTULO 6

Conclusões e Perspectivas

Neste capítulo, passaremos a elencar os principais resultados e conclusões que obtivemos com o cálculo *ab initio* no referencial teórico da teoria do funcional da densidade nas aproximações LDA e GGA para os cristais de CaSiO_3 , CaGeO_3 e CaSnO_3 .

O cálculo de primeiros princípios utilizando o código CASTEP na aproximação LDA para silicato de cálcio, CaSiO_3 , na fase triclinica, também chamado de wollastonita, apresentou os seguintes parâmetros de rede $a = 7,6310 \text{ \AA}$, $b = 6,9806 \text{ \AA}$ e $c = 6,7843 \text{ \AA}$, sendo estes menores do que os resultados experimentais em no máximo 4,6 % o que é esperado para este tipo de cálculo que superestima a intensidade das ligações entre os átomos. O volume da célula unitária encontrado foi de $350,618 \text{ \AA}^3$ e os ângulos foram $\alpha = 90,0456^\circ$, $\beta = 94,5999^\circ$ e $\gamma = 103,219^\circ$. A densidade calculada foi de $3,3 \text{ g/cm}^3$, um pouco menor que o valor experimental de $2,91 \text{ g/cm}^3$. A energia total da célula unitária encontrada foi de $-14.623,9 \text{ eV}$.

A densidade de estados parcial, obtida com CASTEP-LDA para o CaSiO_3 , revela um predomínio do caráter *p* no topo da banda de valência procedente dos orbitais 2p do oxigênio, enquanto que a base da banda de condução está relacionada a orbitais 4s do cálcio. O CaSiO_3 triclinico apresenta um band gap indireto de 5,43 eV entre os pontos Q, na banda de valência, e Γ , na banda de condução, o que indica um caráter isolante para este material. Um segundo gap indireto entre os pontos B, na banda de valência, e Γ , na banda de condução, com apenas 10 meV a mais que o anteriormente mencionado

foi determinado, além do band gap direto ($\Gamma - \Gamma$) de 5,52 eV. As massas efetivas dos buracos são grandes e fortemente anisotrópicas, enquanto as massas dos elétrons são quase isotrópicas e com valores pequenos, como podemos constatar dos resultados obtidos, em termos da massa m_o do elétron livre, para os buracos, $m_h^{Q-\Gamma} = 6,3$, $m_h^{Q-F} = 24,7$ e $m_h^{Q-Z} = 4,4$; para os elétrons, $m_e^{\Gamma-B} = 0,66$, $m_e^{\Gamma-F} = 0,58$, $m_e^{\Gamma-Z} = 0,62$ e $m_e^{\Gamma-Q} = 0,59$.

A função dielétrica apresentou uma formação de picos bem semelhantes nas 3 polarizações, demonstrando alguma isotropia, enquanto que a amostra policristalina os picos são menos intensos. O valor da função dielétrica no ponto 0 eV (constante dielétrica) para a amostra policristalina foi de 1,53. O índice de refração apresentou picos sem maiores diferenças entre as intensidades e energias dos mesmos em todas as polarizações, sendo o valor do índice de refração da amostra policristalina de 1,24. A absorção óptica foi calculada para 5 polarizações de radiação incidente e para a amostra policristalina. Dois regimes de absorção abaixo e acima de 6,5 eV foram encontrados, sendo o primeiro dominado por transições entre estados de valência O - 2p e estados de condução Ca - 4s, e o último envolvem transições entre estados de valência tipo *p* e estados de condução Ca - 3d. A absorção é mais intensa onde a radiação é polarizada segundo as direções cristalográficas 101 e 110. A refletividade do material é bem baixa atingindo um máximo de 0,17 na direção 010, apresentando anisotropia em função da polarização da radiação incidente. A parte real da condutividade óptica atinge um máximo em 25,5 eV na polarização 001, sendo a intensidade dos picos variável nas várias polarizações. A função perda é influenciada pela polarização da radiação incidente, tendo um máximo mais intenso na direção 001 em torno de 12 eV.

Os resultados para os parâmetros estruturais do cristal de CaGeO₃ obtidos com CASTEP-LDA mostraram-se subestimados em cerca de 2 % em relação aos valores experimentais, enquanto que aqueles obtidos com o CASTEP-GGA superestimam os resultados experimentais praticamente com a mesma taxa, revelando boa concordância com os dados experimentais. Os valores dos parâmetros calculados com LDA foram: a energia total obtida foi de -9706,388 eV, um valor um pouco menor que o atingido no cálculo CASTEP-GGA. Os parâmetros de rede encontrados foram $a = 5,1624 \text{ \AA}$, $b = 5,1832$

Å e $c = 7,3086$ Å, conduzindo a um volume da célula unitária de $195,562$ Å³ e a uma densidade de $5,457$ g/cm³. Os valores dos parâmetros calculados com GGA foram: energia total foi de $-9696,097$ eV e os parâmetros de rede convergiram para $a = 5,3205$ Å, $b = 5,3749$ Å e $c = 7,5452$ Å, o volume para a célula unitária foi de $215,771$ Å³ e uma densidade de $4,946$ g/cm³.

quad

Uma comparação da densidade de estados predita para o CaGeO₃ com aquela obtida para o CaSiO₃ revelou a ausência de contribuições Ca-3d no primeiro, indicando que a substituição do Si pelo Ge evita a formação destes estados eletrônicos. O menor *band gap* calculado é indireto e ocorre entre os pontos S e Γ , com valores $2,31$ eV, na aproximação LDA, e $1,68$ eV, na aproximação GGA. A transição direta $\Gamma - \Gamma$ foi de $2,41$ eV (LDA) e $1,75$ eV (GGA). As massas efetivas dos buracos são grandes e anisotrópicas e a dos elétrons são menores e quase isotrópicas repetindo o mesmo comportamento das massas efetivas encontradas para o CaSiO₃. Observamos a acentuada diminuição do gap de energia do CaSiO₃ em relação ao do CaGeO₃. Os valores das massas efetivas foram: no cálculo LDA, em termos da massa m_o do elétron, para os buracos $m_{hh}^{S-\Gamma} = 4,19$, $m_{lh}^{S-\Gamma} = 1,00$, $m_h^{S-Y} = 1,89$ e $m_h^{S-X} = 1,25$; para os elétrons, $m_e^{\Gamma-S} = 0,41$, $m_e^{\Gamma-Z} = 0,35$, $m_e^{\Gamma-R} = 0,42$, $m_e^{\Gamma-U} = 0,38$, $m_e^{\Gamma-T} = 0,44$ e $m_e^{\Gamma-Y} = 0,42$, e no cálculo GGA, para os buracos $m_{hh}^{S-\Gamma} = 4,26$, $m_{lh}^{S-\Gamma} = 1,23$, $m_h^{S-Y} = 2,39$ e $m_h^{S-X} = 1,43$; para os elétrons, $m_e^{\Gamma-S} = 0,46$, $m_e^{\Gamma-Z} = 0,39$, $m_e^{\Gamma-R} = 0,47$, $m_e^{\Gamma-U} = 0,41$, $m_e^{\Gamma-T} = 0,50$ e $m_e^{\Gamma-Y} = 0,49$.

As propriedades ópticas do CaGeO₃ calculadas nas duas aproximações mostraram-se bastante similares. A função dielétrica não difere substancialmente em intensidade e localização dos picos nas polarizações 100, 010, 001 e na amostra policristalina, mas na direção 111 a resposta óptica foi sensivelmente mais intensa, o que atribuímos ao alinhamento de dipolos Ca-O com a luz polarizada naquela direção. A constante dielétrica calculada para a amostra policristalina foi de $5,1$ (GGA) e $4,4$ (LDA). O índice de refração da amostra policristalina foi de $1,97$ (GGA) e $1,86$ (LDA), mantendo-se semelhantes no aspecto e intensidade dos picos. A absorção óptica aumenta lentamente em energias que vão de $2,3$ eV a 7 eV, a partir de 7 eV o aumento é mais rápido, o que atribuímos ao surgimento de transições entre estados de valência O-2p e estados de condução Ca-

2s na primeira faixa de energia, e transições entre estados de valência O-2p e estados de condução Ge-4s na segunda faixa de energia. A reflectividade apresentou variações de intensidade dos picos de acordo com a polarização da radiação incidente, mantendo-se sempre abaixo do valor 0,6 e chegando a um valor de 0,09 em 0 eV para a amostra policristalina. A parte real da condutividade óptica exibe 2 picos principais característicos cujas intensidades são praticamente a mesma para todas as polarizações, como pode-se constatar nas duas aproximações. A função perda caracteriza-se pela existência de dois picos bem definidos, apresentando intensidades que variam com a direção de polarização da radiação incidente o que verifica-se para ambos os cálculos.

Os parâmetros de rede do CaSnO_3 apresentaram boa concordância com os dados experimentais, ficando superestimados cerca de 2,5 % no cálculo GGA e subestimados cerca de 2 % no cálculo LDA. Os valores obtidos para os parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade e energia mínima foram, no caso LDA, de: $a = 5,4099 \text{ \AA}$, $b = 5,5887 \text{ \AA}$ e $c = 7,7459 \text{ \AA}$, $V = 234,1919 \text{ \AA}^3$, $d = 5,86 \text{ g/cm}^3$ e $E = -9672,669 \text{ eV}$, e no caso GGA foram de: $a = 5,6086 \text{ \AA}$, $b = 5,7978 \text{ \AA}$ e $c = 8,0452 \text{ \AA}$, $V = 261,6101 \text{ \AA}^3$, $d = 5,25 \text{ g/cm}^3$ e $E = -9660,65 \text{ eV}$.

Os *band gaps* $\Gamma - \Gamma$ foram de 1,95 eV para o GGA e 2,95 eV para o LDA, sendo previsto um band gap 57 meV maior entre os pontos T, na banda de valência, e Γ na banda de condução para ambos os tratamentos. Se considerarmos que o menor band gap real do CaSnO_3 fica entre 30 % [82] e 70 % [83] maior do que a predição LDA, isto é, entre 3,8 eV e 4,96, a absorção óptica deve ocorrer na região do ultravioleta do espectro. Vemos que o band gap do CaSnO_3 é consideravelmente menor do que o gap indireto D-Z de 4,95 eV (LDA) e 5,07 eV (GGA) encontrado para a calcita (CaCO_3) [84] e do que o gap indireto Q- Γ de 5,43 eV (LDA) e B- Γ de 5,44 eV (LDA), e do gap direto de 5,52 (LDA) calculados para o CaSiO_3 nesta tese. Em comparação com o CaGeO_3 vemos que os gaps têm valores mais próximos. Este quadro sugere que a substituição do carbono por elementos de maior número atômico da mesma coluna tabela periódica, isto é, Si, Ge e Sn, causam um decréscimo do band gap de energia, alterando o caráter dos materiais CaXO_3 de isolante para semiconductor.

As massas efetivas obtidas para o CaSnO_3 foram, no caso LDA, para os buracos $m_h^{\Gamma-X} = 0,12$, $m_h^{\Gamma-Y} = 0,92$, $m_h^{\Gamma-Z} = 1,11$, $m_h^{\Gamma-R} = 0,43$, $m_h^{\Gamma-S} = 0,28$, $m_h^{\Gamma-T} = 1,22$ e $m_h^{\Gamma-U} = 0,35$; para os elétrons, $m_e^{\Gamma-X} = 0,1$, $m_e^{\Gamma-Y} = 0,09$, $m_e^{\Gamma-Z} = 0,1$, $m_e^{\Gamma-R} = 0,1$, $m_e^{\Gamma-S} = 0,09$, $m_e^{\Gamma-T} = 0,09$ e $m_e^{\Gamma-U} = 0,08$. Podemos notar a reincidência do comportamento verificado para o CaSiO_3 e CaGeO_3 em que as massas efetivas dos buracos são grandes e anisotrópicas, variando entre 0,12 e 1,22 e as massas efetivas dos elétrons são menores e quase isotrópicas, variando em torno de 0,1 m_o . No caso GGA, as massas efetivas foram: para os buracos $m_h^{\Gamma-X} = 0,12$, $m_h^{\Gamma-Y} = 1,00$, $m_h^{\Gamma-Z} = 1,86$, $m_h^{\Gamma-R} = 0,49$, $m_h^{\Gamma-S} = 0,34$, $m_h^{\Gamma-T} = 1,25$ e $m_h^{\Gamma-U} = 0,31$; para os elétrons, $m_e^{\Gamma-X} = 0,10$, $m_e^{\Gamma-Y} = 0,09$, $m_e^{\Gamma-Z} = 0,10$, $m_e^{\Gamma-R} = 0,10$, $m_e^{\Gamma-S} = 0,09$, $m_e^{\Gamma-T} = 0,10$ e $m_e^{\Gamma-U} = 0,12$. O caráter semicondutor deste material é reforçado por estes resultados nos quais vemos os valores próximos das massas efetivas de elétrons e buracos.

A função dielétrica, comparando-se as polarizações 100, 010 e 001, encontramos que a intensidade dos picos varia pouco na parte real, sendo um pouco maior na direção 001 próximo de 2,5 eV. A constante dielétrica para a amostra policristalina foi de $\epsilon_o = 3,9$, um pouco maior que o encontrado com LDA. A parte imaginária da direção 100 apresenta uma maior intensidade em torno de 7,5 eV que as demais direções. O índice de refração para a amostra policristalina é igual a 1,85, um pouco maior que o obtido com LDA, não diferindo significativamente nas outras polarizações. Verificamos a existência de 2 regiões de intensidade de absorção mais pronunciadas com energias entre 7,5 eV e 17,5 eV e entre 28 eV e 32 eV em todas as polarizações. O aumento sensível da intensidade de absorção nas direções 111 e 110 foi registrado no cálculo GGA devido ao alinhamento de átomos de oxigênio e cálcio ao longo desta direção, repetindo o que obtivemos para o cálculo LDA. A reflectividade apresenta uma região de intensidade máxima presente em todas as direções próximo de 16 eV em ambas as aproximações. A condutividade óptica apresentou dois picos mais intensos na polarização 001 que nas outras polarizações na parte real, em torno de 12 eV e de 30 eV, tanto no cálculo GGA como no LDA. A função perda obtivemos duas regiões com máximos mais intensos presentes em todas as direções, situados próximo de 16,5 eV e 31,5 eV, como constatamos nos cálculos GGA e LDA.

Passamos a propor algumas perspectivas de trabalhos futuros como extensão da presente tese.

1. O cálculo de primeiros princípios GGA e LDA para o CaPbO_3 para a determinação dos parâmetros estruturais, propriedades eletrônicas e ópticas é uma consequência imediata para complementar a coluna da tabela periódica concernente aos materiais CaXO_3 . O mesmo encontra-se em fase de conclusão.
2. Um estudo comparativo das causas dos desvios sofridos pelos octaedros X_6 nas perovskitas desta família de compostos numa perspectiva das suas estruturas eletrônicas é uma contribuição oportuna na cultura destes compostos.
3. Alguns trabalhos experimentais sobre dopagem do CaSnO_3 com térbio e európio são sugestivos para um estudo envolvendo cálculos de primeiros princípios com dopagem substitucional e intersticial destes elementos.
4. Outras perovskitas como BaPbO_3 e SrPbO_3 precisam de alguma elucidação quanto ao caráter metálico ou semicondutor, indicando um campo de estudo para cálculos de primeiros princípios.
5. estudos de confinamento de excitons em poços com materiais CaXO_3 nos parece um campo promissor.

Em suma, acreditamos que o trabalho aqui exposto abre novas fronteiras para o estudo desta classe de materiais. Entendemos que os resultados aqui mostrados constituem-se num estímulo aos que pretenderem aperfeiçoá-los, corrigí-los ou interpretá-los.

Referências Bibliográficas

- [1] Z. C. Li and B. Bergman, *J. Eur. Cer. Soc.* **25**, 441 (2005).
- [2] A. Navrotsky and D. J. Weidner, Eds., *Am. Geoph. Union Monograph* **45**, (1989).
- [3] D. Y. Jung and A. R. Oganov, *Phys. Chem. Minerals* **32**, 146 (2005).
- [4] B. Magyari-Köpe, L. Vitos, B. Johansson and J. Kollár, *Phys. Rev. B* **66**, 092103 (2002).
- [5] B. Magyari-Köpe, L. Vitos, G. Grimvall, B. Johansson and J. Kollár, *Phys. Rev. B* **65**, 193107 (2002).
- [6] D. Andrault and J. P. Poiner, *Phys. Chem. Miner.* **18**, 91 1991.
- [7] L. Stixrude and R. E. Cohen, *Nature (London)* *364*, 613 1993.
- [8] B. Magyari-Köpe, L. Vitos, B. Johansson and J. Kollár, *J. Geoph. Res.* **107B7**, 10.1029/2001 (2002).
- [9] R. M. Wentzcovitch, N. L. Ross and G. D. Price, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **90**, 101 (1995).
- [10] B. B. Karki, R. M. Wentzcovitch, S. Gironcoli and S. Baroni, *Phys. Rev. B* **62**, 14750 (2000).
- [11] A. E. Ring, S. E. Kesson, K. D. Reeve, D. M. Levins and E. J. Ramm, in: W. Lutze, R. C. Ewing, Eds., *Radiative Waste Forms for Further*, North Holland Publishing, Amsterdam, 1987

- [12] V. Lemanov, A. V. Sotnikov, E. P. Smirnova, M. Weihnacht and R. Kunze, *Solid State Commun.*, **110**, 611 (1999).
- [13] A. F. Reid and A. E. Ringwood, *J. Geophys. Res.* **80**, 3363 (1975).
- [14] B. Magyari-Köpe, L. Vitos and J. Kollár, *Phys. Rev. B* **63**, 104111 (2001).
- [15] B. B. Karki and Jason Craig, *Geophys. Res. Lett.* **25** 2741 (1998).
- [16] L. Merrill and W. A. Bassett, *Acta Crystallogr. B* **31** 343 (1975).
- [17] M. Guymont, *Phys. Rev. B* **18** 5385 (1978).
- [18] S. Kondo, K. Suito and S. Matsushima, *J. Phys. Earth* **20** 245 (1972).
- [19] R. B. Griffiths, *Phys. Rev. B* **7** 545 (1973).
- [20] C. T. Dervos, J. A. Mergos, A. A. Iosifides, *Mat. Lett.* **59** 2042 (2005).
- [21] H. Liao, H. Mutvei, M. Sjöström, L. Hammarström, J. Li, *Biomaterials* **21** 457 (2001).
- [22] Q. Sun, Y. Deng, *J. Coll. Interf. Sci.* **278** 376 (2004).
- [23] A. I. Petrov, D. V. Volodkin, G. B. Sukhorukov, *Biotechnol. Prog.* **21** 918 (2005).
- [24] S. K. Medeiros, E. L. Albuquerque, F. F. Maia Jr., E. W. S. Caetano, V. N. Freire, submitted to Elsevier, nov. (2006).
- [25] S. K. Medeiros, E. L. Albuquerque, F. F. Maia Jr., E. W. S. Caetano, V. N. Freire, submitted to Elsevier, nov. (2006).
- [26] W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. A* **105** 16 (1924).
- [27] S. K. Medeiros, E. L. Albuquerque, F. F. Maia Jr., E. W. S. Caetano, V. N. Freire, *Chem. Phys. Lett.* **430** 293 (2006).
- [28] L. G. Liu and A. E. Ringwood, *Earth Planet Sci. Lett.* **28**, 209 (1975).
- [29] S. R. Shieh, T. S. Duffy and G. Shen, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **143-144**, 93 (2004)

- [30] D. Y. Jung and A. R. Ogamov, *Phys. Chem. Minerals* **32**, 146 (2005).
- [31] V. Swamy and L. Dubrovinsky, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 1181 (1997).
- [32] G. C. Serghiou and W. S. Hammack, *J. Chem. Phys.* **98**, 9830 (1993).
- [33] B. Mihailova, L. Konstantinov and E. Dinolova, *J. Non-Cryst. Solids* **191**, 79 (1995).
- [34] T. Furukawa, K. Fox and W. White, *J. Chem. Phys.* **75**, 3226 (1981).
- [35] T. K. Kundu, K. Hanumantha Rao and S. C. Parker, *Chem. Phys. Lett.* **377**, 81 (2003).
- [36] P. N. Aza, Z. B. Lukinska, M. R. Anseari, M. Hector, F. Gutiérrez and S. De Aza, *Biomaterials* **21**, 1735 (2000).
- [37] X. Liu, C. Ding and Z. Wang, *Biomaterials* **22**, 2007 (2001).
- [38] X. Liu, C. Ding and P. K. Chu, *Biomaterials* **25**, 1755 (2004).
- [39] K. Lin, J. Chang, Y. Zeng and W. Qian, *Materials Letters* **58**, 2109 (2004).
- [40] X. Wan, C. Chang, D. Mao, L. Jiang and Ming Li, *Materials Science and Engineering C* **25**, 455 (2005).
- [41] M. Valant and Danilo Suronov, *J. Eur. Cer. Soc.* **24**, 1715 (2004).
- [42] H. Kojitani, A. Navrotsky and M. Akaogi, *Phys. Chem. Minerals* **28**, 413 (2001).
- [43] T. D. Chaplin, N. L. Ross and B. Reynard, *Phys. Chem. Minerals* **27**, 213 (2000).
- [44] J. Zhao, N. L. Ross and R. J. Angel, *Phys. Chem. Minerals* **31**, 299 (2004).
- [45] J. Kung, R. J. Angel and N. L. Ross, *Phys. Chem. Minerals* **28**, 35 (2001).
- [46] E. H. Mountstevens, J. P. Attfield and S. A. T. Redfern, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 8315 (2001).
- [47] G. Pfaff, *Materials Science and Engineering B* **33**, 156 (1995).
- [48] Z. Lu, J. Liu, Y. Tang and Y. Li, *Inorganic Chemistry Communications* **7**, 731 (2004).

- [49] T. Ito, R. Sadanada, Y. Takenchi and M. Tokonami, Proc. Jap. Academy **45**, 913 (1969).
- [50] E. L. Albuquerque, M. G. Cottam, Polaritons in Periodic and Quasiperiodic Structures, Elsevier, The Netherlands, (2004).
- [51] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [52] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [53] M. D. Segall, P. L. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark and M. C. Payne, J. Phys.:Cond. Matt. **14**, 2717 (2002).
- [54] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [55] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [56] D. M. Cerpeley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [57] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13** 5188 (1976).
- [58] B. G. Pfrommer, M. Cote, C. J. Pickard and M. L. Cohen, J. Comput. Phys. **131** 133 (1997).
- [59] R. O. Jones and O. Gunnarson, Rev. Mod. Phys. **61** 689 (1989).
- [60] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi and R. Car, Phys. Rev. B **53** 1180 (1996).
- [61] M. Fuchs, M. Bockstedte, E. Pehlke and M. Scheffler, Phys. Rev. B **57** 2134 (1998).
- [62] O. V. Gritsenko, P. R. Schipper and E. J. Baerends, J. Chem. Phys. **107** 5007 (1997).
- [63] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerkof, Phys. Rev. Lett. **77** 3865 (1996).
- [64] A. Vegas, Acta Cryst. B **42** 167 (1986).
- [65] H. A. Kramers, Nature **117** 775 (1926).
- [66] R. de L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. **12** 547 (1926).

- [67] J.M.Henriques, E. W. S. Caetano, V. N. Freire, J. A. P. da Costa, E. L. Albuquerque, Chem. Phys. Lett. **427** 113 (2006).
- [68] S. Sasaki, T. Prewitt and R. C. Liebermann, Amer. Mineral. **68** 1189 (1983).
- [69] A. Yanase and A. Hasegawa, J. Phys. C **13** 1989 (1980).
- [70] D. I. Bilc, P. Larson, S. D. Mahanti and M. G. Kanatzidis, Mat. Res. Symp. Proc. **691** G13 1.1 (2002).
- [71] A. R. Leach, Molecular Modeling - Principles and Application, Pearson - Prentice Hall, London, (2001).
- [72] P. W. Atkins, Quanta - A Handbook of Concepts, 2nd. Edition, Oxford University Press, Oxford, (1991).
- [73] J. P. Lowe, Quantum Chemistry, Academic Press, London, (1988).
- [74] R. M. Martin, Electronic Structure, Basic Theory and Methods, Cambridge University Press, Cambridge, (2004).
- [75] J. M. D. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos - Simulação Computacional, Livraria da Física Editora, São Paulo, (2004).
- [76] A. Szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Dover Publications, New York, (1996).
- [77] H. D. Höltje, G. Folkers, Molecular Modeling - Basic Principles and Applications, VCH Publishers, Weinheim, (1997).
- [78] W. Kolos, L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. **49** 404 (1968).
- [79] F. Bernardi, A. Bottoni, M. A. Robb and A. Venturini, J. Am. Chem. Soc. **112** 2106 (1990).
- [80] N. K. Nesbet, Adv. Chem. Phys. **9** 321 (1965).
- [81] G. P. Francis and M. C. Payne, J. Phys. Cond. Matter. **2** 4395 (1989).
- [82] R. W. Godby, M. Schuter and L. J. Sham, Phys. Rev. Lett. **51** 1884 (1983).

- [83] H. Odaka, S. Iwata, N. Taga, S. Ohnishi, Y. Kaneta and Y. Shigenasato, Jpn. J. Appl. Phys. **36** 5551 (1997).
- [84] S. K. Medeiros, E. L. Albuquerque, F. F. Maia Jr., E. W. S. Caetano, V. N. Freire: Band structure and carriers effective masses of CaCO_3 calcite. Submitted to Solid State Chemistry (2006).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)