



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Estudo DFT das propriedades eletrônicas,  
ópticas e vibracionais do cristal ortorrômbico  
de cloreto de dansila*

*José Robson da Costa Venâncio*

Maceió-AL  
2023

---

*José Robson da Costa Venâncio*

***Estudo DFT das propriedades eletrônicas,  
ópticas e vibracionais do cristal ortorrômbico  
de cloreto de dansila***

Tese de doutorado apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

**Orientador:** Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra

**Coorientador:** Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão

Maceió-AL

2023

**Catálogo na Fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 - 1767

V448e Venâncio, José Robson da Costa.  
Estudo DFT das propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais do cristal ortorrômbico de cloreto de dansila / José Robson da Costa Venâncio. – 2023.  
102 f. : il.

Orientador: Marcelo Leite Lyra.  
Co-orientador: Nilton Ferreira Frazão.  
Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 96-102.

1. Cálculo da teoria da densidade funcional. 2. Cloreto de dansila. 3. Propriedades eletrônicas. 4. Propriedades ópticas. 5. Vibrações. 6. Termodinâmica. I. Título.

CDU: 536.7



**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE**  
**TESE DE DOUTORADO**

“Estudo DFT das propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais do cristal ortorrômbico de cloreto de dansila”


por

**José Robson da Costa Venâncio**

A Banca Examinadora composta pelos professores Marcelo Leite Lyra, como presidente da banca examinadora e orientador, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Nilton Ferreira Frazão, da Universidade Federal de Campina Grande, Umberto Laino Fulco, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Roniel de Lima Araújo, pós-doutorando da Universidade Federal de Alagoas, Wandearley da Silva Dias, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; e Vinicius Manzoni Vieira do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; consideram o candidato aprovado com grau “ \_\_\_\_ ”.

Maceió, 27 de outubro de 2023.

Documento assinado digitalmente

 **MARCELO LEITE LYRA**  
Data: 08/12/2023 14:00:14-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


**Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra**

Documento assinado digitalmente

 **NILTON FERREIRA FRAZAO**  
Data: 08/12/2023 13:32:03-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão**

Documento assinado digitalmente

 **UMBERTO LAINO FULCO**  
Data: 11/12/2023 13:25:42-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


**Prof. Dr. Umberto Laino Fulco**

Documento assinado digitalmente

 **RONIEL DE LIMA ARAUJO**  
Data: 08/12/2023 16:04:18-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


**Prof. Dr. Roniel de Lima Araujo**

Documento assinado digitalmente

 **WANDEARLEY DA SILVA DIAS**  
Data: 12/12/2023 14:51:51-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Wandearley da Silva Dias**

Documento assinado digitalmente

 **VINICIUS MANZONI VIEIRA**  
Data: 11/12/2023 14:04:08-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Vinicius Manzoni Vieira**

Dedico a todos que tornaram isso possível, a Deus, à minha família, à minha esposa, por me apoiar nesta longa jornada até a conclusão dessa etapa final, e aos meus amigos e professores.

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por não ter deixado fraquejar nesta jornada, apesar das dificuldades enfrentadas na realização deste trabalho. Mas com muita fé e sabedoria consegui alcançar mais uma vitória na minha vida profissional.

À minha esposa Mônica, pela dedicação, compreensão e pela presença constante durante toda essa fase da realização deste trabalho, ouvindo e aconselhando. Minha filha Ranna, você é a razão de eu ser tão forte quanto sou hoje. A todos da minha família, minha mãe Rosilda e meu pai Francisco por serem compreensivos, pela dedicação, pelo incentivo, por sempre estarem presente ao meu lado e me ajudando a e meu irmão Rodrigo, que sempre está disposto a ajudar no que for necessário.

Ao meu orientador Prof.Dr. Marcelo Leite Lyra, pela confiança e contribuição no presente trabalho e ao coorientador Prof.Dr. Nilton Ferreira Frazão, a quem tenho respeito e admiração, apoio na construção do conhecimento, dedicação e ensinamentos que foram essenciais para finalização deste trabalho. Agradeço ao Prof.Dr. David Azevedo por disponibilizar o programa para realização dos cálculos da tese de doutorado.

Aos meus amigos da pós-graduação, Renato Dutra doutorado da UFAL pela dificuldade enfrentas durante a caminhada acadêmica, Miguel Lourenço mestrado pela UFCG e ex-aluno da UFAL que compartilhe conhecimentos e vivência acadêmica, Rosinildo Nascimento doutorado da UFU por compartilhe conhecimentos, Wagner Santos mestrado da UFCG e ex-aluno da UFAL tem uma grande alegria no coração e sua vivência, William Santos companheiro na graduação

e atualmente a doutorado da UFS que tenho grande admirarção, Djardiel Gomes doutorado na UFPB e um grande amigo que me ajudou durante realização da pesquisa do presente trabalho e fez muitas contribuições, David Silva mestrado pela UFMT e ex-aluno da UFAL, Roberto Silva mestrado pela UFRN colega na graduação, Caio Mendes e Demitry Santos doutorado da UFAL, risadas compartilhadas e dificuldades enfrentadas durante o doutorado. Ao meu amigo Maciel Santos que sempre esteve disposto a me ajudar no que fosse necessário.

Ao Laboratório de Simulação Computacional e Modelagem de Nanomateriais (LAB-MOL), localizado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) no campus Cuité-PB, pelo espaço oferecido que possibilitou a utilização dos computadores para a realização dos cálculos e a finalização dos resultados deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física (UFAL), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro da bolsa, durante a realização do Doutorado.

A todos os funcionários que compõem a UFAL - Campus de Maceió, pelos serviços prestados durante meu Doutorado. Enfim, agradeço a todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização desse trabalho.

*"Na ciência tentamos informar as pessoas, de um modo que seja entendido por todos, alguma coisa que ninguém sabia até então. Na poesia fazemos exatamente o oposto."*

*Paul Dirac*



---

## RESUMO

Muitas pesquisas estão relacionadas ao uso de marcadores de compostos orgânicos pelo cloreto de dansila (DNS-Cl), que podem ser um meio flexível e sensível para detecção de fluorescência. Muito utilizado em áreas como farmacologia, toxicologia, síntese orgânica e bioquímica. Não há relatos sobre o estudo teórico da molécula DNS-Cl na forma cristalina. Realizamos um estudo computacional das propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas, os espectros infravermelho e Raman, bem como as propriedades termodinâmicas. É investigado por simulação usando cálculos de primeiro princípio em uma abordagem pseudopotencial dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT). Consideramos a aproximação do gradiente generalizado com correção de dispersão (GGA + TS) e a aproximação da densidade local (LDA-CAPZ) implementada no código CASTEP. No cálculo da estrutura de bandas foi encontrado um *gap* direto de 1,83 eV para GGA + TS e um *gap* direto de 1,73 eV para LDA. As propriedades ópticas foram calculadas considerando a polarização ao longo da direção 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina. Os espectros infravermelho e Raman e as propriedades termodinâmicas também foram obtidos e analisados.

**Palavras-chave:** Cálculo DFT, Cloreto de Dansila, Propriedades Eletrônicas, Ópticas, Vibrações e Termodinâmica.

---

## ABSTRACT

Much research is related to the use of organic compound tags by dansyl chloride (DNS-Cl), which can be a flexible and sensitive means for fluorescence detection. Widely used in areas such as pharmacology, toxicology, organic synthesis and biochemistry. There are no reports on the theoretical study of the DNS-Cl molecule in crystalline form. We carried out a computational study of the structural, electronic, optical properties, infrared and Raman spectra, as well as thermodynamic properties. It is investigated by simulation using first-principle calculations in a pseudopotential approach within the formalism of density functional theory (DFT). We consider the generalized gradient approximation with scatter correction (GGA + TS) and the local density approximation (LDA-CAPZ) implemented in the CASTEP code. When calculating the band structure, a direct *gap* of 1.83 eV was found for GGA + TS and a direct *gap* of 1.73 eV for LDA. Optical properties were calculated considering polarization along the 100, 010, 001 direction and for a polycrystalline sample. Infrared and Raman spectra and thermodynamic properties were also obtained and analyzed.

**Keywords:** DFT calculation, Dansila Chloride, Electronic, Optical Properties, Vibrations and Thermodynamics.

---

## LISTA DE FIGURAS

1.1	A relação entre as células unitárias de cristal de naftaleno e antraceno pode ser usada para estimar o tamanho de um anel de benzeno. . . . .	2
1.2	Visão geral da estrutura cristalina molecular. Começando com a fórmula química 2D para cada molécula, as estruturas moleculares 3D são calculadas usando técnicas de otimização, grupos espaciais, tamanhos de células unitárias. O procedimento gera estruturas cristalinas moleculares e classificações de energia (livre). . . . .	3
1.3	Semicondutores orgânicos 2D para aplicações em dispositivos nanotecnológicos.	4
1.4	Estrutura química do DNS-Cl. . . . .	5
2.1	Um sistema de coordenadas moleculares $i, j = \text{elétrons}$ e $A, B = \text{núcleos}$ . . . .	10
2.2	Representação esquemática da aproximação de Kohn-Sham. A notação $HK_0$ denota o teorema de Hohenberg-Kohn aplicado ao problema não-interagente. A seta com índice $KS$ faz a conexão em ambas as direções entre o sistema de muitos-corpos interagentes e o sistema de partículas-independentes, as demais setas representam a ligação de algum ponto a outro, ou seja, a solução do problema de Kohn-Sham de partículas independentes determina todas as propriedades de um sistema de muitos-corpos. . . . .	25

2.3	Representação esquemática do algoritmo auto-consistente usado para a obtenção das equações de Kohn-Sham, bem como os observáveis físicos resultantes de sua resolução. . . . .	27
2.4	Representação esquemática do algoritmo auto-consistente usado para a obtenção das equações de Kohn-Sham, bem como os observáveis físicos resultantes de sua resolução. . . . .	27
2.5	Representação de uma rede bidimensional, com ênfase nos vetores primitivos e no vetor translação $\vec{R}$ . . . . .	33
2.6	Representação dos sistemas cristalinos. . . . .	34
2.7	Representação das redes de Bravais com todas as simetrias. . . . .	35
2.8	Representação da célula de Wigner-Seitz, onde podemos ver os planos seccionando os primeiros vizinhos. . . . .	36
2.9	Representação da rede recíproca com ênfase nos vetores que a constituem. . . . .	38
2.10	Representação da primeira zona de Brillouin em uma rede bidimensional. . . . .	39
2.11	Ilustração das ondas incidente, refletida e transmitida (refratada) na superfície de um material. . . . .	57
2.12	A distribuição no estado eletrônico fundamental como nos estados eletrônicos excitados. . . . .	60
2.13	Frequências vibracionais características com as faixas típicas dos grupos vibracionais mais comuns. . . . .	62
3.1	A estrutura cristalina ortorrômbica do DNS-Cl: (a) estrutura molecular com esquema de numeração de átomos, (b) célula unitária; (c) a célula unitária foi cultivada ao longo dos eixos $a$ e $b$ . . . . .	67
3.2	A primeira zona de Brillouin e a célula unitária do cristal do DNS-Cl ortorrômbica. Pontos de alta simetria da rede recíproca são indicados. . . . .	68
3.3	Representação gráfica da estrutura de bandas (a) e densidade de estados parcial (b) com o orbital $s$ (linhas sólida preta) e orbital $p$ (linha sólida vermelha) do cristal de DNS-Cl obtido através do funcional GGA+TS. . . . .	69



3.12	Função perda para polarização ao longo das direções 100 (linha preta sólida), 010 (linha vermelha sólida), 001 (linha azul sólida) e para uma amostra policristalina (linha verde sólida) usado os funcionais GGA+TS e LDA para o cristal de DNS-Cl. . . . .	81
3.13	Espectros IR e Raman do cristal de DNS-Cl na faixa de 0 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	82
3.14	Espectros IR e Raman do cristal de DNS-Cl na faixa de 0 a 1000 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	89
3.15	Espectros IR e Raman do cristal de DNS-Cl na faixa de 1000 a 2000 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	90
3.16	Espectros IR e Raman do cristal de DNS-Cl na faixa de 2000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	91
3.17	Propriedades termodinâmicas do cristal DNS-Cl, (a) entalpia (linha sólida azul), energia livre (linha sólida vermelha) e T*entropia (linha verde sólida), (b) capacidade térmica (linha azul sólida) ( $C_V$ ) e (c) a temperatura de Debye (linha preta sólida) ( $\Theta_D$ ), em função da temperatura. . . . .	92

---

## LISTA DE TABELAS

- 3.1 Os modos normais de vibração do cristal de DNS-Cl ortorrômbico em  $\mathbf{k}=0$ , com o comprimento de onda em  $\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). A indicação das representações irreduzíveis (Irrep) e modos ativos IR e Raman. . . . . 83

---

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Breve Introdução a Cristais Moleculares . . . . .	1
1.2	Cloreto de Dansila . . . . .	4
1.3	Cristais Orgânicos . . . . .	6
1.4	Motivação e Objetivo . . . . .	7
1.5	Escopo do Trabalho . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>9</b>
2.1	Problema de Muitos Corpos . . . . .	10
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	11
2.3	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	14
2.3.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) . . . . .	15
2.3.2	As equações de Kohn-Sham (KS) . . . . .	19
2.3.3	Processo auto-consistente da equação de Kohn-Sham . . . . .	26
2.4	Funcionais de Troca-Correlação . . . . .	27
2.4.1	Aproximação da Densidade Local (LDA) . . . . .	28



2.4.2	Ceperley-Alder-Perdew-Zunger (CAPZ) . . . . .	29
2.4.3	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) . . . . .	29
2.4.4	Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) . . . . .	30
2.4.5	Tkatchenko-Scheffler (TS) . . . . .	31
2.5	Propriedades Físicas dos Cristais . . . . .	33
2.5.1	Teorema de Bloch e Zona de Brillouin . . . . .	36
2.5.2	Método das Ondas Planas . . . . .	42
2.5.3	Método do Pseudopotencial . . . . .	43
2.5.4	Pseudopotenciais de Norma Conservada . . . . .	46
2.6	Propriedades Ópticas dos Materiais . . . . .	53
2.7	Espectroscopia Vibracional . . . . .	59
2.8	Propriedades Termodinâmicas . . . . .	62
2.9	Metodologia . . . . .	64
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>66</b>
3.1	Estrutura Cristalina . . . . .	66
3.2	Propriedades Eletrônicas . . . . .	67
3.2.1	Estrutura de Bandas . . . . .	68
3.2.2	Densidade de Estados . . . . .	71
3.3	Propriedades Ópticas . . . . .	72
3.3.1	Função Dielétrica . . . . .	73
3.3.2	Índice de Refração . . . . .	75
3.3.3	Condutividade . . . . .	76
3.3.4	Espectro de Absorção . . . . .	78
3.3.5	Espectros de Refletividade . . . . .	79
3.3.6	Função Perda . . . . .	79

3.4	Espectros Infravermelho e Raman . . . . .	81
3.5	Propriedades Termodinâmicas . . . . .	91
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>94</b>

---

---

# CAPÍTULO 1

---

## INTRODUÇÃO

### 1.1 Breve Introdução a Cristais Moleculares

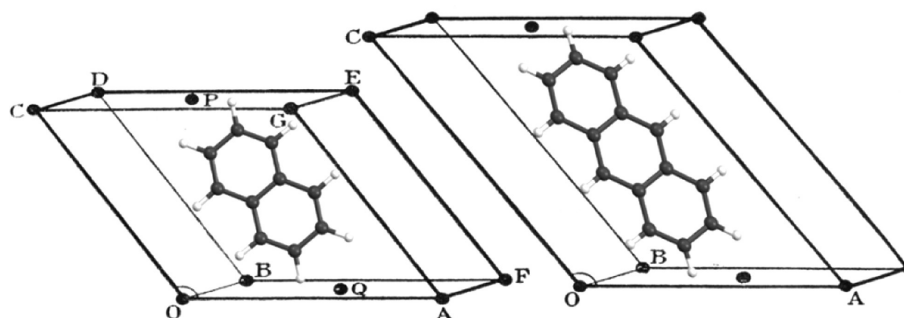
Nos últimos 50 anos, a engenharia de cristais vem crescendo e se desenvolvendo cada vez mais como resultado da interação entre cristalografia e a química. O estudo da engenharia de cristais está relacionado com a compreensão das interações intermoleculares no contexto do empacotamento do cristal e a utilização dessa compreensão no projeto de novos sólidos com propriedades físicas e químicas desejadas. Desempenha também um papel vital no projeto e preparação de materiais optoeletrônicos orgânicos [1–3]. A interação entre química tem a ver com moléculas e cristalografia tem a ver com cristais, que são conjuntos de moléculas estendidos e ordenados, portanto, é a interação que está relacionado com a estrutura e as propriedades das moléculas. Em 1921, a relação entre a moléculas e cristais foi observada pela primeira vez por W.H Bragg [4], reconhecendo que certas estruturas com uma fórmula de benzeno têm um tamanho e forma particulares que podem ser retidos com quase nenhuma mudança a partir de uma estrutura cristalina diferente, como mostrado na Fig.1.1.

A engenharia de cristais pode ser vista como uma síntese supramolecular complexa e altamente ordenada de sólidos cristalinos funcionais controlando as interações intermoleculares. Os sólidos orgânicos são os mais importantes para a engenharia de cristais. Os materiais optoeletrônicos orgânicos têm atraído grande interesse nas últimas décadas. As estruturas

## 1.1. BREVE INTRODUÇÃO A CRISTAIS MOLECULARES

moleculares e interações intermoleculares afetam os arranjos de empacotamento, orientações moleculares e suas propriedades optoeletrônicas em semicondutores orgânicos, mas também dão uma visão geral dos avanços no controle de crescimento de cristal, técnicas de padronização e engenharia de cristais de dois componentes ou materiais orgânicos multicomponentes [5].

Figura 1.1: A relação entre as células unitárias de cristal de naftaleno e antraceno pode ser usada para estimar o tamanho de um anel de benzeno.



Fonte: figura adaptada da referência [1]

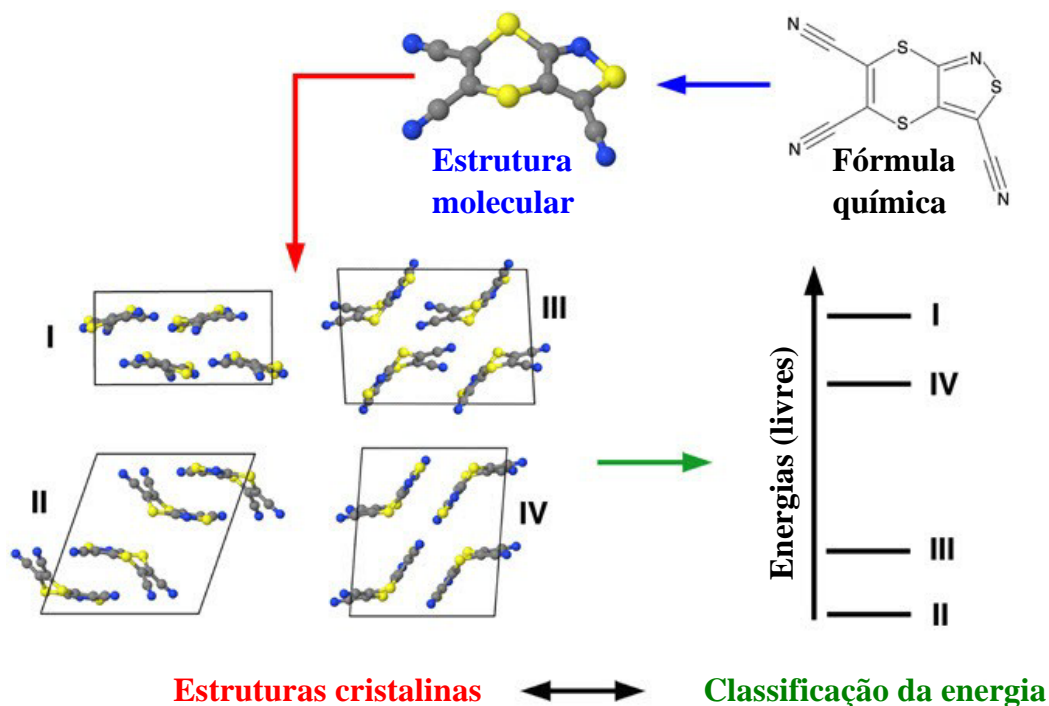
Uma visão geral usando a metodologia da estrutura cristalina molecular de uma molecular típica é ilustrada na Fig.1.2. Começando com a fórmula química 2D para cada molécula, as estruturas moleculares 3D são calculadas usando técnicas de otimização de geometria padrão que são suplementadas com amostragem adicional de todos os isômeros conformacionais energeticamente relevantes para moléculas flexíveis. Em seguida, um grande número de arranjos de empacotamento de cristais possíveis são gerados, mostrando de forma abrangente diferentes orientações intermoleculares, grupos espaciais, tamanhos de células unitárias e conformações moleculares. Por último, as estruturas cristalinas geradas são classificadas de acordo com suas energias relativas (livres) [6].

Os cristais moleculares possuem uma variedade de aplicações, na indústria farmacêutica, eletrônica e de alimentos. A engenharia de cristais tem como objetivo central do campo de pesquisa a montagem de moléculas em materiais cristalinos. O fenômeno do polimorfismo em cristais moleculares em que uma determinada molécula pode cristalizar em diferentes formas sólidas. Na indústria farmacêutica, onde as propriedades das moléculas, tais como a taxa de dissolução, devem ser rigorosamente controladas porque podem ser significativamente afetadas pela presença de diferentes polimorfos. O polimorfismo também afeta o desempenho optoeletrônico de semicondutores orgânicos, usados em dispositivos eletrônicos flexíveis [3,7,8].

A engenharia de cristais abrange química, ciência de materiais e farmacêutica. Os sólidos orgânicos são importantes para a engenharia de cristais. Os materiais optoeletrônicos

## 1.1. BREVE INTRODUÇÃO A CRISTAIS MOLECULARES

Figura 1.2: Visão geral da estrutura cristalina molecular. Começando com a fórmula química 2D para cada molécula, as estruturas moleculares 3D são calculadas usando técnicas de otimização, grupos espaciais, tamanhos de células unitárias. O procedimento gera estruturas cristalinas moleculares e classificações de energia (livre).

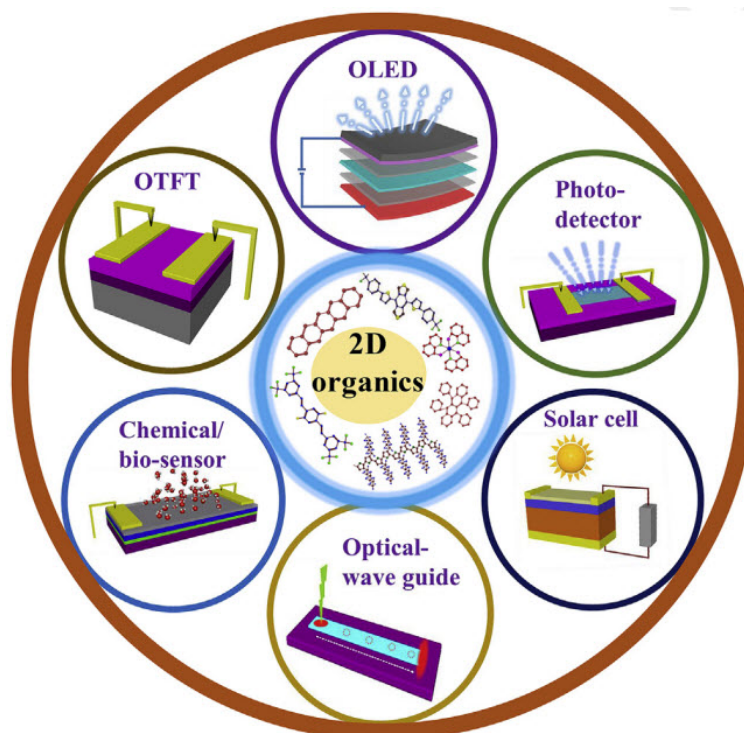


Fonte: figura adaptada da referência [6].

orgânicos, compostos de moléculas orgânicas conjugadas e mantidos juntos por interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e interações de van der Waals, têm recebido grande interesse nas últimas décadas. Os materiais optoeletrônicos orgânicos também são conhecidos como materiais moleculares que exibem propriedades fotônicas, eletrônicas ou magnéticas em relação à optoeletrônica orgânica. Transistores de efeito de campo orgânico (OFETs), fotovoltaicos orgânicos (OPVs) e transistores emissores de luz orgânicos (OLEDs) são ilustrados na Fig 1.3 [5].

Um cristal molecular consiste em moléculas mantidas juntas por interações intermoleculares. Esta é a representação química de um cristal e tem um conceito supramolecular. Um cristal também pode ser considerado uma rede, em que as moléculas são os nós e as interações intermoleculares são as conexões dos nós. As estratégias de projeto de cristal consideram uma ou ambas as representações química e geométrica de um cristal. As interações em um cristal são de vários tipos: (1) alcance médio, as interações isotrópicas são responsáveis por efeitos de empacotamento próximo; (2) interações anisotrópicas de longo alcance e aquelas de origem eletrostática como ligações de hidrogênio são responsáveis por todos os efeitos finos e orientações intermoleculares; (3) ligações fortes metal-metal e ligações de coordenação metal-ligante

Figura 1.3: Semicondutores orgânicos 2D para aplicações em dispositivos nanotecnológicos.



Fonte: figura adaptada da referência [9].

precisam ser consideradas em sistemas organometálicos. A compreensão das interações intermoleculares e ligações de coordenação constitui a etapa primária no controle da organização molecular e iônica no estado sólido [10].

A simulação computacional tem sido de grande ajuda na modelagem de cristais moleculares e de interesse para a previsão da estrutura do cristal, estabilidade relativa de diferentes polimorfos, crescimento do cristal e química supramolecular com aplicações relevantes em muitos campos como engenharia de cristais e indústria farmacêutica. A grande questão da simulação em cristais moleculares é ter uma descrição adequada das interações não covalentes entre as moléculas (ou seja, ligações de hidrogênio, interações dispersivas, efeitos dipolares, etc.) que ditam a estrutura cristalina e, portanto, as propriedades termodinâmicas que controlam as transições de fase [11].

## 1.2 Cloreto de Dansila

O cloreto de dansila (Dansyl chloride, DNS-Cl) é um pó cristalino amarelo que reage com a água. Quando este material entra em contato com a água libera um vapor tóxico e corrosivo de cloreto de hidrogênio e ácido clorídrico que reagem com a maioria dos metais, formando gás

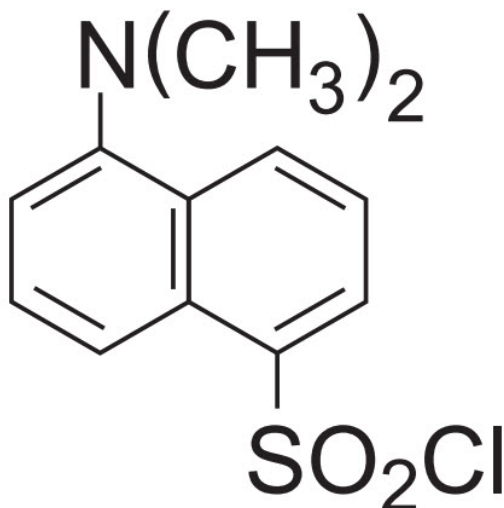
## 1.2. CLORETO DE DANSILA

---

de hidrogênio inflamável. Esse produto tem uma composição perigosa, refere-se a cloreto de hidrogênio, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono, óxidos de enxofre, dióxido de carbono e cloro. Também pode representar um risco para o sistema respiratório, os olhos, a pele e as membranas mucosas [12, 13].

O DNS-Cl (fórmula química  $C_{12}H_{12}ClNO_2S$ ) mostrado na Fig.1.4 é usado como um agente complexante amplamente utilizado em diferentes estudos por muitos anos [14–17]. Foi usado recentemente para melhorar a intensidade do sinal ESI e mais especificamente para a análise de ultra traços de etinilestradiol no plasma humano. Em estudos anteriores, foi utilizado para rotular grupos aminas primárias, secundárias, hidroxila fenólicos e ácido carboxílico, etc [13, 18].

Figura 1.4: Estrutura química do DNS-Cl.



Fonte: figura adaptada da referência [19].

O DNS-Cl é utilizado como reagente de detecção fluorométrica emitida por luz ultravioleta e pode ser amplamente usado como marcador de sonda fluorescente para análises quantitativas e em estudos estruturais de moléculas complexas. É usado para rotular proteínas para estudos de polarização e é amplamente utilizado para rotular aminoácidos, peptídeos, proteínas, aminas biogênicas e estudos de biossíntese de aminoácidos [20]. Tem sido usado há muito tempo como um reagente de derivatização para a detecção de traços de aminoácidos. Dansila e seus derivados podem ser aplicados como receptores sintéticos para ligar seletivamente uma ampla variedade de moléculas [12, 21, 22].

A marcação de compostos orgânicos pelo uso de DNS-Cl é um modo versátil e altamente sensível de detecção fluorescente, sendo amplamente utilizado em áreas como farmacologia,

toxicologia, síntese orgânica e bioquímica [23,24]. A derivatização com DNS-Cl tem a vantagem de permitir a detecção de UV (25nm) e um tempo de eluição rápido [25]. A vantagem de usar DNS-Cl sobre outros reagentes derivados de aminoácidos é muito barato em termos de custo.

## 1.3 Cristais Orgânicos

Nos últimos anos, cristais orgânicos têm sido pesquisados com grande interesse e investimentos nos principais elementos abundantes, permitindo novas abordagens de processamento. Fatores de forma do produto e suas propriedades podem ser ajustadas usando química sintética. Constantes avanços no melhoramento da química sintética, caracterização de materiais e física de dispositivos nas últimas décadas levaram a uma compreensão madura de como controlar aspectos importantes dos semicondutores orgânicos, como o nível de orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) (análogo à banda de valência), nível orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO) (análogo à banda de condução) em cristais [26–28].

Uma das principais vantagens dos semicondutores orgânicos é que eles são facilmente dissolvidos e processados como soluções ou por deposição de vapor em baixa temperatura. Essas abordagens são possíveis devido a esses materiais provenientes de sólidos de ligações fracas de van der Waals em vez das ligações covalentes. Essas características permitem abordagens de manufatura aditiva, como impressão a jato de tinta, serigrafia e revestimento. Os fatores de forma flexíveis e adaptáveis habilitados por semicondutores orgânicos também podem abrir novas aplicações que são inacessíveis às tecnologias de semicondutores inorgânicos mais tradicionais [26, 27, 29].

O silício é um material cristalino semicondutor. Por muito anos esse material tem sido essencial para fabricação de dispositivos eletrônicos. Os cristais inorgânicos são realizados a partir de uma fusão a temperaturas muito elevadas, utilizando processos demorados e gasto intensivo de energia. Os materiais cristalinos, chamados semicondutores orgânicos, podem ser cristalizados utilizando métodos a base de solução em temperatura ambiente, abrindo a possibilidade de produção em larga escala de eletrônica de baixo custo, visando numerosas aplicações, desde transistores de efeito de campo e diodos emissores de luz e lasers em miniatura. O uso de cristais orgânicos para aplicação em dispositivos eletrônicos tem algumas vantagens tais como: dispositivos eletrônicos flexíveis e com baixo consumo de energia [29, 30].

O interesse na pesquisa de semicondutores orgânicos foi reavivado durante a década de



1990, graças à combinação de dois fatores. Em primeiro lugar, um conjunto de experimentos cruciais demonstrou a viabilidade de diodos emissores de luz orgânica (LED) e transistores de película fina (TFT) seguido alguns anos depois pelo desenvolvimento dos primeiros protótipos de dispositivos fotovoltaicos (FV) orgânicos. Em segundo lugar, a demanda por dispositivos semicondutores de baixo custo e grandes áreas aumentou aproximadamente no mesmo período, estimulada pela maior distribuição de dispositivos eletrônicos e displays e a necessidade de desenvolver novas células fotovoltaicas eficientes e iluminação com eficiência energética [28, 31].

### 1.4 Motivação e Objetivo

A motivação desse trabalho surgiu a partir da leitura de diversos artigos, dentre eles o artigo intitulado: *Crystal Engineering: From Molecule to Crystal* [1] onde há um estudo sobre a relação entre a estrutura de uma molécula e a estrutura do cristal e como se forma, e quais são as relações entre as estruturas cristalinas e as propriedades dos cristais moleculares. O segundo artigo intitulado: *DFT calculations of the structural, electronic, optical and vibrational properties of anhydrous orthorhombic L-threonine crystals*[32], onde há o estudo da molécula de L-treonina na sua forma cristalina e o terceiro artigo: *The spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV and NMR) first order hyperpolarizability and HOMO–LUMO analysis of dansyl chloride* [13], pelo estudo teórico e experimental da molécula de DNS-Cl que um é utilizada para marcação de compostos orgânicos e altamente sensível de detecção fluorescente. Este tem sido amplamente utilizado em áreas como farmacologia, toxicologia, síntese orgânica e bioquímica. Devido à sua versatilidade, nos propomos a estudar este composto na sua forma cristalina para possíveis aplicações tecnológicas.

O objetivo deste trabalho é investigar as propriedades estruturais, eletrônicas, óptica, vibracionais e termodinâmicas da estrutura ortorrômbica do cristal de DNS-Cl. Os estudos computacionais devem ser muito úteis na preparação do caminho para novos materiais para aplicações de cristais orgânicos, desde que sejam capazes de fornecer de forma independente uma visão mais profunda das relações estrutura-propriedade. Nossa abordagem teórica computacional é baseada nos cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT), usando o método de onda plana de pseudopotencial (PP-PW), através da aproximação de densidade local (LDA) e aproximação de gradiente generalizado com correção de dispersão (GGA + TS).

As propriedades eletrônica (estrutura de banda e densidade de estados) e ópticas foram

discutidas para interpretar a absorção de luz calculada realizada em temperatura ambiente. As partes reais e imaginárias da função dielétrica também são apresentadas, bem como o espectro de absorção, índice de refração, condutividade, refletividade e função perda. Os espectros infravermelho (IR) e Raman também foram obtidos e seus modos normais atribuídos. Na literatura não há relatos sobre o cristal do DNS-Cl ou que sua forma cristalina seja ortorrômbica.

### 1.5 Escopo do Trabalho

O presente trabalho realiza um estudo teórico computacional das propriedades estruturais, eletrônicas, óptica, e medidas de absorção IR e Raman do cristal de cloreto de dansila. No capítulo 1 é apresentada uma introdução da molécula que compõe o cristal investigado. Posteriormente, uma revisão detalhadamente relacionada a cristais moleculares. Em seguida, o capítulo 2, apresentamos as bases teóricas para o desenvolvimento deste trabalho, utilizamos o método DFT fundamental no entendimento das simulações computacionais. Em seguida, mostraremos as equações de Kohn-Sham que são importantes para o entendimento do sistema de partículas interagentes e abordagens das aproximações para os funcionais de troca e correlação.

No capítulo 3, são apresentadas e discutidas as propriedades obtidas para o cristal do DNS-Cl. Começamos apresentando algumas informações sobre o processo de otimização da geometria. Em seguida, são apresentadas as propriedades estruturais obtidas como resultado do processo de otimização. Posteriormente, foram apresentadas as propriedades eletrônicas através da estrutura de bandas e densidade de estados parcial, sendo determinado o valor do gap de energia e os orbitais responsáveis pela formação deste *banda gap*. Dando continuidade, são apresentados os resultados de espectroscopia, IR e Raman, sendo identificados os modos normais de vibração do cristal.

Por fim, no capítulo 4 apresentamos as conclusões sobre esse trabalho, bem como as perspectivas de trabalhos futuros.

Nunc velit. Nullam elit sapien, eleifend eu, commodo nec, semper sit amet, elit. Nulla lectus risus, condimentum ut, laoreet eget, viverra nec, odio. Proin lobortis. Curabitur dictum arcu vel wisi. Cras id nulla venenatis tortor congue ultrices. Pellentesque eget pede. Sed eleifend sagittis elit. Nam sed tellus sit amet lectus ullamcorper tristique. Mauris enim sem, tristique eu, accumsan at, scelerisque vulputate, neque. Quisque lacus. Donec et ipsum sit amet elit nonummy aliquet. Sed viverra nisl at sem. Nam diam. Mauris ut dolor. Curabitur ornare tortor cursus velit.

---

---

## CAPÍTULO 2

---

# FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Desde o surgimento da mecânica quântica, a solução da equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos é um problema de grande importância e, ao mesmo tempo, de grande dificuldade. O primeiro método de aproximação para esse sistema foi proposto por Born e Oppenheimer, que nos permite resolver apenas a parte eletrônica da equação de Schrödinger. A DFT se tornou popular em cálculos de física do estado sólido já na década de 70, com resultados satisfatórios e custo computacional inferior aos métodos de função de onda. A DFT permitiu cálculos de átomos, moléculas, nanoestruturas, e diversos outros materiais, tornando-se o método de estrutura eletrônica mais utilizado. Em 1998, Walter Kohn recebeu o prêmio Nobel de Química (juntamente com John Pople) pelas contribuições no desenvolvimento da DFT [33].

Neste capítulo, o conceito de rede de Bravais é introduzido com algumas outras ideias importantes. As ondas planas desempenham um papel importante, desde os primeiros cálculos de ondas planas ortogonalizadas (OPWs) até métodos amplamente usados envolvendo pseudo-potenciais de norma conservada. As propriedades ópticas se relacionam com a interação dos sólidos com a radiação eletromagnética cujo comprimento de onda vai do infravermelho ao ultravioleta. Nos concentraremos nos fenômenos ópticos, incluindo absorção, emissão, reflexão em materiais sólidos.

## 2.1 Problema de Muitos Corpos

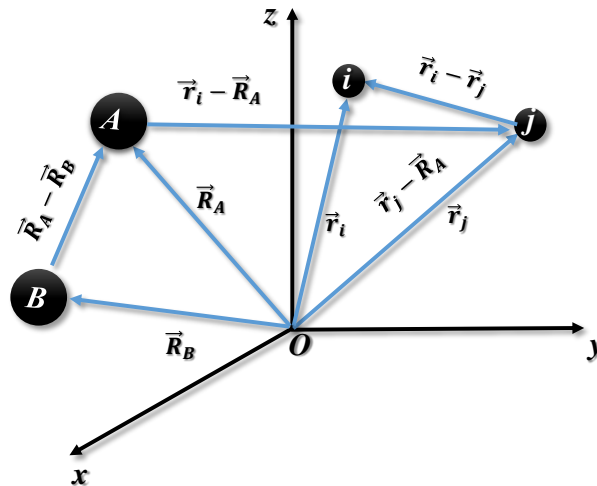
Consideraremos um problema que possui muitos corpos interagindo entre eles. Neste caso, estamos considerando a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema molecular composto por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos [34]

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano total não relativístico,  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  é a função estado do sistema,  $\vec{r} = (r_1, r_2, \dots, r_N)$  e  $\vec{R} = (R_1, R_2, \dots, R_M)$  são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos. Um sistema de coordenadas moleculares é mostrado na Fig. 2.1. A distância entre o elétron  $i$  e núcleo  $A$  é  $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$ , a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$  é  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ , e a distância entre os núcleos  $A$  e  $B$  é  $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ . Consequentemente, o hamiltoniana que descreve o sistema em unidades atômicas é

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Figura 2.1: Um sistema de coordenadas moleculares  $i, j =$  elétrons e  $A, B =$  núcleos.



Fonte: figura adaptada das referências [34, 35].

Na equação acima,  $M_A$  é a massa do núcleo  $A$ , e  $Z_A$  é o número atômico do núcleo  $A$ . O primeiro termo da Eq.(2.2) é o operador da energia cinética dos núcleos, o segundo termo é o operador da energia cinética dos elétrons, o terceiro termo representa a atração coulombiana entre

elétrons e núcleos, o quarto termo é o operador da energia potencial repulsiva elétron-elétron e quinto termo é o operador de energia potencial repulsiva núcleo-núcleo.

Sabemos que o Hamiltoniano para um problema de muitos corpos torna a solução da equação de Schrödinger muito complicada. Existem fatores que contribuem, dentre estes, o acoplamento entre o movimento eletrônico e nuclear. A primeira aproximação a ser feita é a aproximação de Born-Oppenheimer, que consiste em separar o movimento dos elétrons e dos núcleos.

## 2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Em 1927, foi proposta uma aproximação para a equação de Schrödinger que é a de Born-Oppenheimer (BO) [35,36] que se baseia na ideia de que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, e conseqüentemente se movem mais devagar. Dessa forma, os movimentos eletrônicos e nucleares são considerados desacoplados e podemos então escrever a função de onda espacial  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  como um produto de uma função das coordenadas eletrônicas  $\varphi(\vec{r})$  e das coordenadas nucleares  $\phi(\vec{R})$ ,

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \varphi(\vec{r})\phi(\vec{R}) \quad (2.3)$$

Substituindo as Eqs. (2.2), (2.3) na Eq. (2.1) obtemos

$$E\varphi\phi = \left[ - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \varphi\phi \quad (2.4)$$

Aplicando  $\varphi\phi$  a cada termo do lado direito e desenvolvendo o primeiro e segundo termo da direita da Eq. (2.4), obtemos

$$E\phi\varphi = \left[ - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \phi \nabla_A^2 \varphi - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \varphi \nabla_i^2 \phi - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \varphi\phi + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \varphi\phi + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \varphi\phi \right] \quad (2.5)$$

## 2.2. APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Agora dividindo a equação acima por  $\varphi\phi$ , teremos

$$E = \left[ - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2\varphi M_A} \nabla_A^2 \varphi - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2\phi} \nabla_i^2 \phi - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \quad (2.6)$$

Podemos separar a Eq. (2.6) da seguinte forma:

$$\sum_{A=1}^M \frac{1}{2\varphi M_A} \nabla_A^2 \varphi + E = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2\phi} \nabla_i^2 \phi - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.7)$$

Os termos do lado direita só depende de  $\varphi$ , enquanto o lado esquerda depende apenas de  $\phi$ . Assim, ambos os lados devem ser iguais a uma constante que chamaremos de  $\varepsilon(\vec{R})$ . Portanto, obtemos duas novas equações diferenciais:

$$\varepsilon(\vec{R}) = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2\varphi M_A} \nabla_A^2 \varphi + E \quad (2.8)$$

e

$$\varepsilon(\vec{R}) = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2\phi} \nabla_i^2 \phi - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.9)$$

A Eq. (2.8) mostra o desacoplamento da parte nuclear e a Eq. (2.9) está relacionada com parte eletrônica. Agora multiplicamos a Eq. (2.9) por  $\phi$ , obtemos:

$$\varepsilon([\vec{R}])\phi = \left[ - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \phi \quad (2.10)$$

O termo do lado direito da Eq. (2.10) representa o operador Hamiltoniano eletrônico. Note que este apresenta uma dependência explícita das coordenadas eletrônicas e das coordenadas nucleares

$$\hat{H}_{El} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.11)$$

## 2.2. APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

---

Podemos escrever a equação de Schrödinger em termos das coordenadas eletrônicas,

$$\hat{H}_{El}\phi = E_{El}\phi \quad (2.12)$$

Entretanto, a energia total é uma aproximação e deve incluir também a repulsão entre os núcleos (que é constante), ou seja,

$$E_{total} = E_{El} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.13)$$

Agora, podemos reescrever a Eq. (2.8) e multiplicamos por  $\varphi$  obtemos

$$\left[ - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \varepsilon(\vec{R}) \right] \varphi = E\varphi \quad (2.14)$$

O termo entre colchetes representa o operador Hamiltoniano nuclear. Assim, a equação de Schrödinger em termos nucleares pode ser escrita como:

$$\hat{H}_{Nuc}\varphi = E_{Nuc}\varphi \quad (2.15)$$

As soluções encontradas para a Eq. (2.15) descrevem a vibração, rotação e translação de moléculas. Portanto, a aproximação de BO mostra que os núcleos se movem sob a ação de um campo médio produzido pelos elétrons do sistema. Assim, o Hamiltoniano nuclear descreve o movimento dos núcleos no campo desses elétrons,

$$\hat{H}_{Nuc} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{total} \quad (2.16)$$

Após considerar as aproximações de BO, a equação de Schrödinger continua sendo extremamente complicada de se resolver para sistemas multieletrônicos, devido à existência do termo de interação elétron-elétron  $\hat{V}_{ee}$ . Na próxima seção discutiremos o método utilizado para realização dos cálculos da pesquisa, a teoria do funcional da densidade (DFT). Existem outros métodos capazes de resolver o problema de muitos corpos. Escolhemos tratar nosso estudo com a DFT devido o conhecimento sobre o método.

## 2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Os métodos *ab initio* sempre começam com a aproximação HF, em que as equações HF são resolvidas primeiro para obter spin-orbitais, que podem ser usados para construir funções de estado de configuração (*configuration state functions*, CSFs). Atualmente, esses métodos são largamente usados pelos químicos e físicos quânticos. Entretanto, eles têm limitações, em particular a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjuntos de bases grandes em moléculas contendo muitos átomos [37].

Uma alternativa aos métodos HF e pós HF e que vem crescendo em popularidade na última década é a DFT. Em contraste aos métodos descritos anteriormente, que usam CSFs, a DFT baseia-se no conceito de densidade de probabilidade eletrônica. Uma razão para a popularidade crescente é que a DFT, que considera a correlação eletrônica, demanda menos tempo computacional que, por exemplo, o método de interação de configurações e a teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem.

A DFT pode ser usada para fazer cálculos de moléculas contendo 100 ou mais átomos em um tempo significativamente menor que os métodos pós HF. Além disso, para sistemas envolvendo metais de transição *d*, a DFT leva a resultados que frequentemente estão em melhor concordância com o experimento que cálculos HF.

Para resolver a equação de Schrödinger para um sistema de muitas partículas devemos encontrar a função de onda no estado fundamental e a energia correspondente não é uma tarefa fácil, mesmo para um sistema pequeno. Uma alternativa para solução direta da equação de Schrödinger está em mudar o problema de  $\Psi(\vec{r})$  para um estado fundamental, a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Ao tratar de uma distribuição contínua em todo o espaço, o operador densidade para um sistema com  $N_e$  elétrons interagentes é definido por

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \quad (2.17)$$

Considerando  $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{N_e})$  normalizada, a densidade ele-



trônica é dada pelo valor esperado do operador.

$$\begin{aligned}
 \rho(\vec{r}) &= \langle \Psi | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Psi \rangle \\
 &= \sum_{i=1}^N \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_N \\
 &= \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N + \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N + \dots \\
 &= N \int |\Psi(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N, \tag{2.18}
 \end{aligned}$$

onde  $\{\vec{r}_i\}$  é a variável associada a cada um dos elétrons. Como esperado, assumindo que a função de onda é normalizada para a unidade, integrar a densidade em todo o espaço produz o número de elétrons

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \tag{2.19}$$

Por se tratar de uma grandeza observável, a densidade eletrônica pode ser medida experimentalmente através de técnicas de difração de elétrons. Logo, utilizá-la em detrimento da função de onda é computacionalmente muito mais vantajoso, visto que esta não possui, um significado físico e, também, sua obtenção é significativamente difícil ou até mesmo inviável.

### 2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn (HK)

A DFT está baseada em dois teoremas propostos em 1964 por Hohenberg e Kohn [38, 39] em que é mostrado que a energia do estado fundamental pode ser escrita como um funcional que depende unicamente da densidade eletrônica do sistema multieletrônico [40, 41].

**Teorema 1:** *O potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , exceto por uma constante.*

**Prova:** Seja  $\psi_0$  o estado fundamental do sistema de partículas interagentes, caracterizado pelo Hamiltoniano  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext}$ , observe que denotamos por  $\hat{V}_{int}$  a interação elétron-elétron  $V_{ee}$  e  $\hat{V}_{ext}$  a interação elétron-núcleo  $\hat{V}_{en}$ . Suponhamos que existam dois potenciais externos  $\hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r})$  e  $\hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r})$ , que diferem entre si por mais que um termo constante e que, estejam ligados a mesma densidade eletrônica  $\rho_0(\vec{r})$ . Associados a esses potenciais podemos

### 2.3. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

---

escrever os Hamiltonianos  $\hat{H}^{(1)}$  e  $\hat{H}^{(2)}$  como:

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{T}(\vec{r}) + \hat{V}_{int}(\vec{r}) + \hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r}) + Enn \quad (2.20)$$

$$\hat{H}^{(2)} = \hat{T}(\vec{r}) + \hat{V}_{int}(\vec{r}) + \hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) + Enn \quad (2.21)$$

Vamos definir  $\Psi^{(1)}$  e  $\Psi^{(2)}$  as funções de onda para esses Hamiltonianos, cuja as energias são  $E^{(1)}$  e  $E^{(2)}$ , respectivamente. Assumindo que  $\Psi^{(2)}$  não é a função de onda do  $\rho_0(\vec{r})$  para  $H^{(1)}$ , vamos escrever

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (2.22)$$

Isso implica que, se não há degenerescência no estado fundamental, não existe autoenergia de  $H^{(1)}$  menor que  $E^{(1)}$ , para quaisquer autoestado que não seja  $\Psi^{(1)}$ . Vamos usar o seguinte truque matemático.

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int [\hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Que resulta no fato que

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int [\hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.24)$$

Façamos o mesmo tratamento para  $H^{(2)}$ ,

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle, \quad (2.25)$$

analogamente,

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} + \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= E^{(1)} + \int [\hat{v}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - \hat{v}_{ext}^{(1)}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.26)$$

por fim, obtemos:

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int [\hat{v}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - \hat{v}_{ext}^{(1)}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.27)$$

Ao somarmos as inequações (2.24) e (2.27), obtém-se a contradição:

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)} \quad (2.28)$$

Portanto, a prova por absurdo conclui-se que não existe dois potenciais que diferem entre si por mais que um termo constante, que estejam associados a mesma densidade eletrônica no estado fundamental. Consequentemente, o potencial  $V_{ext}(\vec{r})$  é determinado univocamente pela  $\rho_0(\vec{r})$ , a menos de uma constante.

**Teorema 2:** Um funcional universal de energia,  $E[\rho]$ , para um sistema multieletrônico interagente pode ser definido em termos da densidade eletrônica. Para um dado potencial externo  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ , tal funcional é minimizado apenas pela densidade eletrônica do estado fundamental,  $\rho_0(\vec{r})$ .

**Prova:** Como pode ser observado a partir do primeiro teorema, cada densidade eletrônica suposta  $\rho_0(\vec{r})$ , para um estado fundamental, determina um certo potencial externo  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  e, então, um Hamiltoniano  $\hat{H}$ . De fato, conhecendo-se a forma geral de  $\rho(\vec{r})$  do sistema, todas as suas propriedades podem ser expressas como funcionais da densidade. Em especial, o funcional universal de energia para um estado  $\Psi$  qualquer

$$\begin{aligned} E_{HK}[\rho] &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \\ &= T[\rho] + V_{int}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.29)$$

onde  $\rho(\vec{r})$  é a densidade de um estado qualquer  $|\psi\rangle$ , não necessariamente essa densidade é  $\rho_0(\vec{r})$ . Ambas as notações serão úteis para ocasiões distintas. A principio vamos reescrever a Eq. (2.29) na forma:

$$E_{HK}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.30)$$

### 2.3. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

---

ou ainda, fazendo:

$$F_{HK}[\rho] \equiv \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \psi \rangle = \bar{T}[\rho] + \bar{V}_{int}[\rho] \quad (2.31)$$

onde  $F_{HK}[\rho]$  é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano. Teremos a expressão para uma energia qualquer escrita como:

$$E_{HK}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.32)$$

Analogamente a Eq.(2.32) para densidade do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$ , teremos:

$$E_{HK}[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle, \quad (2.33)$$

onde  $\psi_0$  é a função de onda que representa o estado fundamental. Do teorema 1,  $\rho_0$  determina o estado  $\psi_0$  e  $\rho$  determina o estado  $\psi$ , como essas densidades são estabelecidas fazendo o uso de algum potencial externo, podemos aplicar o teorema variacional, logo, segue que:

$$\begin{aligned} E_{HK}[\psi_0] &< E[\psi] \\ \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle &< \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \\ F_{HK}[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle &< F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \\ E_{HK}[\rho_0] &< E[\rho] \end{aligned} \quad (2.34)$$

Portanto, o funcional da energia é mínimo somente para densidade do estado fundamental, conseqüentemente podemos afirmar que  $E[\rho_0] \equiv E_0[\rho_0]$ . Além disso, o funcional universal da energia é suficiente para determinar a densidade eletrônica e a energia do estado fundamental.

Os teoremas afirmam que o estado fundamental pode ser obtidos a partir da densidade correspondente ao mesmo estado fundamental,  $\rho_0(\vec{r})$ , calcular a função de onda correspondente ao estado fundamental  $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ . Isso significa que  $\psi_0$  é funcional de  $\rho_0$ . Conseqüentemente, todos os observáveis no estado fundamental também são funcionais de  $\rho_0$ . Se  $\psi_0$  pode ser calculado a partir de  $\rho_0$  e vice-versa, ambas as funções são equivalentes e contêm exatamente as mesmas informações. A função de onda do estado fundamental  $\psi_0$  deve não apenas reproduzir a densidade do estado fundamental, todavia deve também minimizar a energia levando a energia

do estado fundamental.

$$\begin{array}{ccc}
 V_{ext}(\vec{r}) & \xleftarrow{HK} & \rho_0(\vec{r}) \\
 \Downarrow & & \Uparrow \\
 \psi_i(\{\vec{r}\}) & \implies & \psi_0(\{\vec{r}\})
 \end{array} \tag{2.35}$$

Vemos na Eq. (2.35) uma representação esquemática do teorema de HK. As setas denotam a solução usual da equação de Schrödinger, onde o potencial externo  $V_{ext}$  determina todos os estados do sistema  $\psi_i$ , incluindo o estado fundamental  $\psi_0$  e sua densidade  $\rho_0$ . A seta grande, rotulada com HK, indica o conteúdo do teorema de HK, completando o ciclo [42].

Existem muitas maneiras de encontrar a densidade eletrônica. Uma delas é resolver o problema da energia mínima que encontra a densidade do estado fundamental. No entanto, o segundo teorema não fornece uma maneira prática de efetuar os cálculos da energia total. É preciso encontrar uma forma que permita efetuar estes cálculos, através das equações de Kohn-Sham.

### 2.3.2 As equações de Kohn-Sham (KS)

Os teoremas de HK minimizam a energia total em relação a funções de onda, que a partir daqui a chamaremos de orbitais, com o propósito de obter os orbitais que dão origem à energia do estado fundamental. Contudo, nada foi dito como encontrar o funcional universal em termo da densidade de um sistema de partículas interagentes. Em 1965, Walter Kohn juntamente com o seu aluno de doutorado Lu J. Sham, publicaram um artigo que conseguiram obter a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema quântico, que ficou conhecida pelas equações de Kohn-Sham. Podemos definir a equação de Kohn-Sham para um sistema de muitos corpos onde os elétrons não interagem entre si, ele se movem sob a ação de um potencial efetivo  $V_{eff}$  [39].

O sistema é baseado em duas hipóteses: (I). A densidade exata do estado fundamental também pode ser representada pela densidade referente ao estado fundamental de um sistema auxiliar constituído de partículas não interagentes. O hamiltoniano associado ao sistema auxiliar é escolhido de maneira a ter um potencial local efetivo  $V_{cf}^\sigma(\vec{r})$  agindo no elétron de spin  $\sigma$  no

### 2.3. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

---

ponto do espaço descrito por  $\vec{r}$  [43]. Assim, o Hamiltoniano desse sistema auxiliar será

$$\hat{H}_{KS}^\sigma = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{H}_i^{KS} = \hat{T}_s(\vec{r}) + \hat{V}_s^\sigma(\vec{r}) \quad (2.36)$$

por conveniência usamos a notação referente ao spin, temos:

$$\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{H}_i^{KS} = \hat{T}_s(\vec{r}) + \hat{V}_s(\vec{r}) \quad (2.37)$$

onde,

$$\hat{H}_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_s(\vec{r}) \quad (2.38)$$

é o Hamiltoniano para cada elétron de KS independente. A forma de  $\hat{V}_a(\vec{r})$  ainda não é especificada, podemos escrever um potencial associado a cada elétron independente, logo, vamos considerar que a expressão:

$$\hat{V}_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{v}_s(\vec{r}) = N_e \hat{v}_s(\vec{r}) \quad (2.39)$$

Para um sistema contendo  $N_e$  elétrons não interagentes que obedece ao hamiltoniano descrito na Eq.(2.36), o estado fundamental tem um elétron em cada um dos  $N$  orbitais  $\phi_i(\vec{r})$  com o menor autoenergia descrita por  $\epsilon_i$ . A densidade do sistema auxiliar é dada pela soma dos quadrado dos orbitais, ou seja,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \rho(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2. \quad (2.40)$$

Esses orbitais são chamados de orbitais de KS e são inicialmente completamente não especificados da mesma maneira que nos orbitais do determinante de Slater no formalismo de HF [40]. A forma acima não pode ser realmente considerada uma aproximação.

Existem complicações para o termo da energia cinética. Devido o operador de energia cinética conter uma derivada, não há como escrevê-lo em termos da densidade, pois é impossível coletar a função de onda e seu conjugado com uma única norma quadrada. Contudo, a energia

cinética do sistema de partículas independentes pode ser expressa da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 T_s &= \sum_{\sigma} \langle \phi_i^{\sigma} | \hat{T}_s | \phi_i^{\sigma} \rangle, \\
 &= \sum_{\sigma} \left\langle \phi_i^{\sigma} \left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \right| \phi_i^{\sigma} \right\rangle \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} \langle \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) | \nabla^2 | \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) \rangle \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} \int d\vec{r} |\nabla \phi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2, \tag{2.41}
 \end{aligned}$$

em que  $\phi$  é a função de onda total do sistema auxiliar. Escrevemos a densidade da Eq. (2.40), isso sugere que reescrevamos a energia cinética como a soma das energias cinéticas dos orbitais de KS. No entanto, é claro que isso não será igual à energia cinética do sistema real de muitas partículas. Expressamos a energia cinética como a energia cinética de partícula única mais uma correção

$$T = -\frac{1}{2} \sum_n^{N_e} \int d\vec{r} \phi_n^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_n(\vec{r}) + \Delta T \tag{2.42}$$

Para reescrever o funcional de HK em termos da energia do sistema auxiliar, definimos o funcional para a energia cinética do sistema auxiliar, e que

$$E_H[\eta] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \tag{2.43}$$

A energia que descreve as interações coulombianas do sistema auxiliar em função da densidade  $\rho(\vec{r})$ . Para escrevermos uma expressão para a energia de KS, ou seja, a associada ao problema de muitas corpos não interagentes, basta adicionarmos algumas correções para o termo de troca e correlação.

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]. \tag{2.44}$$

neste momento  $V_{ext}(\vec{r})$  é o potencial externo devido aos núcleos e a qualquer campo externo. Todos os efeitos de troca-correlação são combinados no termo da energia de troca-correlação,  $E_{xc}$ . Para prosseguir, vamos subtrair da expressão da energia para um sistema interagente obtida por HK, dada na expressão (2.32) a expressão obtida por KS para um sistema não interagente,

### 2.3. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

---

dada na Eq. (2.44), temos:

$$E_{HK}[\rho] - E_{KS}[\rho] = F_{HK}[\rho] - (T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]) \quad (2.45)$$

Como  $E_{HK}[\rho] = E_{KS}[\rho]$ , já que para  $E_{xc}$  perfeito ambos descrevem a energia do mesmo sistema, segue-se que

$$0 = F_{HK}[\rho] - (T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]). \quad (2.46)$$

Isolando o termo da energia de troca-correlação, obtemos:

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - (T_s[\rho] + E_H[\rho]). \quad (2.47)$$

Exemplificando os termos, temos

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] + V_{int}[\rho] - (T_s[\rho] + E_H[\rho]). \quad (2.48)$$

Finalmente, reorganizando os termos da Eq. (2.48) obtemos

$$E_{xc}[\rho] = \underbrace{T[\rho] - T_s[\rho]}_{\Delta T} + \underbrace{V_{int}[\rho] - E_H[\rho]}_{\Delta E_H} = \Delta T + \Delta E_H \quad (2.49)$$

que é o funcional de troca-correlação. Na Eq. (2.49) mostrar que o funcional de troca-correlação é justamente a diferença da energia cinética e o potencial interno de um sistema de partículas interagentes, sistema real, para um de partículas não interagentes.

A solução para sistema auxiliar pode ser encontrada minimizando o funcional da energia  $E_{KS}$ , a respeito da densidade,  $\rho(\vec{r}, \sigma)$ . Aplicamos o princípio variacional, temos:

$$\bar{E}_{KS} = E_{KS} - \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i^{\sigma} \left\{ \int d\vec{r} \phi_i^{\sigma*}(\vec{r}) \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) - 1 \right\}, \quad (2.50)$$

onde  $\epsilon_i^{\sigma}$  é um multiplicador de Lagrange,  $\bar{E}_{KS}$  é a energia mínima e o termo entre chaves é um vínculo a ser satisfeito. Devemos impor que a condição de ortonormalidade das funções deve ser satisfeita, logo:

$$\langle \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) | \phi_j^{\sigma'}(\vec{r}) \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'}. \quad (2.51)$$



### 2.3. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

De acordo com o teorema variacional, ao variarmos  $E[\rho]$ , obedecendo o vínculo que a carga total do sistema seja  $N_e$ . Assim como a diferenciação regular, podemos utilizar a regra da cadeia para as derivadas funcionais.

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta \bar{E}_{KS}[\rho]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} &= \frac{\delta E_{KS}[\rho]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} - \frac{\delta}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i^{\sigma} \left\{ \int d\vec{r} \phi_i^{\sigma*}(\vec{r}) \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) - 1 \right\}, \\
 &= \frac{\delta E_{KS}[\rho]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} - \left\{ \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i^{\sigma} \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \phi_j^{\sigma'}(\vec{r}) \right\}, \\
 &= \frac{\delta E_{KS}[\rho]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} - \epsilon_i^{\sigma} \phi_i^{\sigma}(\vec{r}).
 \end{aligned} \tag{2.52}$$

Agora, substituindo a forma explícita de KS:

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta \bar{E}_{KS}[\rho]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} + \frac{\delta}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \left\{ \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}, \sigma) + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \right\} \\
 &- \epsilon_i^{\sigma} \phi_i^{\sigma}(\vec{r}),
 \end{aligned} \tag{2.53}$$

usando a regra da cadeia no segundo termo do lado esquerdo da Eq. (2.53), obtemos:

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta \bar{E}_{KS}[\rho]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} + \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)} \left\{ \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}, \sigma) + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \right\} \frac{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \\
 &- \epsilon_i^{\sigma} \phi_i^{\sigma}(\vec{r}).
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

Na condição de extremo temos que:

$$\frac{\delta \bar{E}_{KS}[\rho]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = 0, \tag{2.55}$$

o equivalente a escrever que,

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} + \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)} \left\{ \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}, \sigma) + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \right\} \frac{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \\
 &- \epsilon_i^{\sigma} \phi_i^{\sigma}(\vec{r}).
 \end{aligned} \tag{2.56}$$

### 2.3. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Calculamos os termos da energia cinética e da densidade separadamente, obtemos

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} &= \frac{\delta}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{j=1}^{N_e} \langle \phi_j^{\sigma}(\vec{r}) | \nabla^2 | \phi_j^{\sigma}(\vec{r}) \rangle \right\} \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N_e} \int d\vec{r} \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \nabla^2 \phi_j^{\sigma'}(\vec{r}) \\
 &= -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i^{\sigma}(\vec{r})
 \end{aligned} \tag{2.57}$$

e,

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} &= \frac{\delta}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \left\{ \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2 \right\} \\
 &= \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N_e} \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \phi_j^{\sigma'}(\vec{r}) \\
 &= \phi_i^{\sigma}(\vec{r})
 \end{aligned} \tag{2.58}$$

Substituindo as Eqs. (2.57) e (2.58) na Eq.(2.56) , obtemos:

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)} \left\{ \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}, \sigma) + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \right\} \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) \\
 - \epsilon_i^{\sigma} \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) = 0
 \end{aligned} \tag{2.59}$$

Podemos entrar a derivada funcional da seguinte forma

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) + \left\{ \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)} \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}, \sigma) + \frac{E_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)} + \frac{E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)} \right\} \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) \\
 - \epsilon_i^{\sigma} \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) = 0
 \end{aligned} \tag{2.60}$$

Finalmente,

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) + \left\{ V_{ext}(\vec{r}) + \frac{E_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)} + \frac{E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)} \right\} \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_i^{\sigma} \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) \tag{2.61}$$

Identificando os termos e reescrevendo a Eq. (2.61) de uma maneira mais resumida,

### 2.3. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

ocultando a notação referente ao spin, segue-se que

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\vec{r}) + \underbrace{[V_{ext}(\vec{r}) + \underbrace{\frac{E_H[\rho]}{\delta\eta(\vec{r},\sigma)}}_{V_H} + \underbrace{\frac{E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r},\sigma)}}_{V_{xc}}]}_{V_{eff}}\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.62)$$

A Eq. (2.62), é de fato, um sistema de equações, que quando resolvido simultaneamente representa o sistema de muitas partículas em termos de orbitais de partícula única. Cada uma dessas equações se assemelha a equação de Schrödinger.

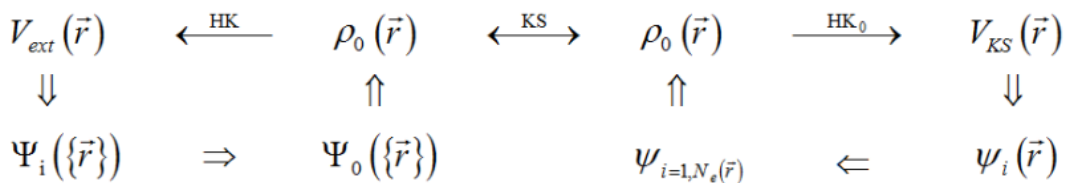
$$\hat{H}_{KS}\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.63)$$

$$[T_s + V_{eff}]\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.64)$$

com a importante diferença que  $V_{eff}$ , definido como a soma dos termos  $V_H$ ,  $V_{xc}$  e  $V_{ext}$ , depende da densidade e indiretamente dos orbitais. Como resultado, temos a situação incomum de que qualquer mudança nos orbitais afeta também o potencial do qual eles dependem.

A aproximação KS é aplicado para o estado fundamental, mesmo assim, pode ser aplicado diversos sistemas que visam obter informações de propriedades eletrônicas. Para melhorar o entendimento sobre as ideias de KS na representação da Fig. 2.2. O teorema fundamental da teoria do funcional da densidade mostram que em princípio a densidade do estado fundamental determina todas as propriedades. Um grande desafio nos trabalhos teóricos atuais é desenvolver métodos para calcular propriedades do estado excitado, pois a DFT é uma teoria do estado fundamental [42].

Figura 2.2: Representação esquemática da aproximação de Kohn-Sham. A notação  $HK_0$  denota o teorema de Hohenberg-Kohn aplicado ao problema não-interagente. A seta com índice  $KS$  faz a conexão em ambas as direções entre o sistema de muitos-corpos interagentes e o sistema de partículas-independentes, as demais setas representam a ligação de algum ponto a outro, ou seja, a solução do problema de Kohn-Sham de partículas independentes determina todas as propriedades de um sistema de muitos-corpos.



Fonte: figura adaptada das referências [40, 42].

A aproximação de Kohn-Sham apoia-se sobre duas suposições:

- A densidade exata do estado fundamental pode ser determinada pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não-interagentes. Isso é chamado de "  $V$ -representável-não-interagente" e conduz a uma relação entre os sistemas real e auxiliar mostrado na Fig. 2.2;
- A hamiltoniana é escolhida para ter um operador de energia cinética usual e um potencial local efetivo  $V_{\text{eff}}^{\sigma}(\vec{r})$  atuando no elétron de spin  $\sigma$  no ponto  $\vec{r}$ . A forma local não é essencial, mas é uma simplificação extremamente útil que é muitas vezes entendida como definição característica da aproximação de Kohn-Sham. O potencial externo  $\hat{V}_{\text{ext}}$  é independente do spin (interações spin-órbita são desprezadas); no entanto, exceto no caso que os spins são simétricos, o potencial efetivo auxiliar  $V_{\text{eff}}^{\sigma}(\vec{r})$  pode ser dependente do spin dando a correta densidade de cada spin.

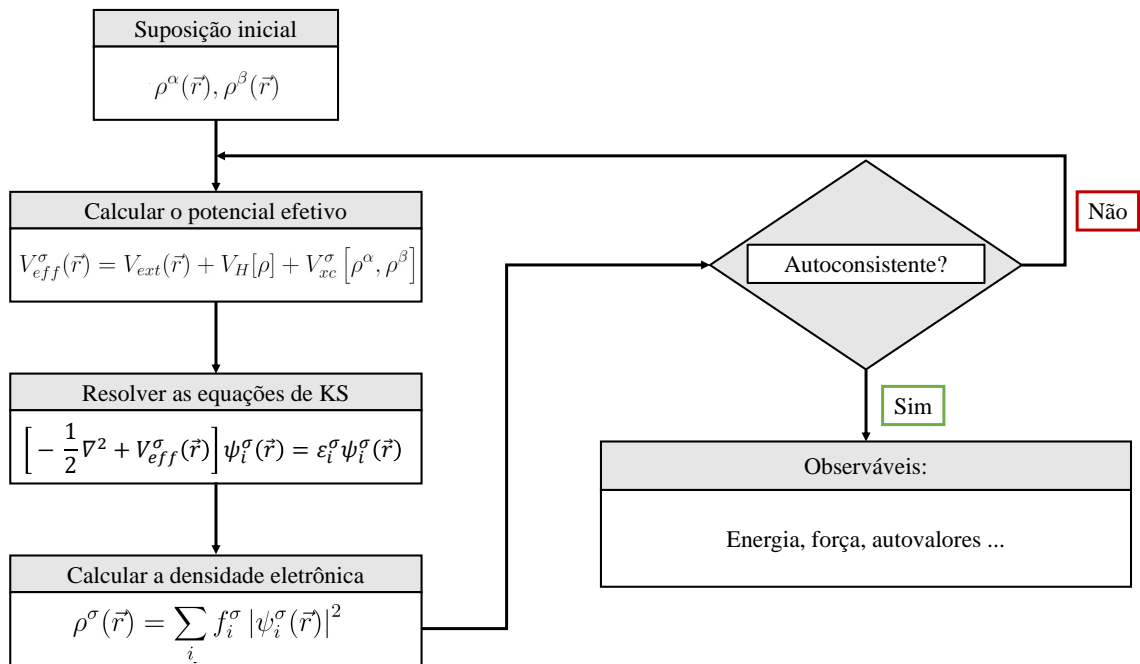
### 2.3.3 Processo auto-consistente da equação de Kohn-Sham

As equações de Kohn-Sham têm a forma de uma equação de Schrödinger de partículas únicas, com a diferença de que o operador potencial, que produz os orbitais que determinam a densidade, depende da própria densidade. O sistema Kohn-Sham deve então ser resolvido de forma auto-consistente. Isso significa que, tendo como entrada uma densidade inicial, uma nova densidade é encontrada. Essa nova densidade é então alimentada no sistema de equações que produz uma densidade de saída e assim por diante.

Na prática, existem algumas escolhas a serem feitas em um cálculo de Kohn-Sham, como podemos observar na Fig. 2.4. O tratamento pode ser não relativístico (baseado na equação de Schrödinger), escalar relativístico (usando o operador de energia cinética relativística e outras correções relativísticas simples, mas sem acoplamento de spin-órbita) ou relativístico (usando a equação de Dirac, que inclui também acoplamento spin-órbita). Os elétrons do núcleo podem ser tratados explicitamente ou incorporados, juntamente com  $V_{\text{ext}}$ , em um pseudopotencial. O potencial Hartree pode ser obtido integrando a densidade de carga ou resolvendo a equação diferencial de Poisson. Além disso, existem muitas opções para o potencial  $V_{xc}$ , como a aproximação do gradiente generalizado que veremos a seguir. Os autovalores podem ser considerados meros multiplicadores de Lagrange ou interpretados como aproximações de ordem zero ao espectro de energia real. As autofunções podem ser igualmente consideradas como funções auxiliares geradoras da densidade ou interpretadas como aproximações de ordem zero às funções

## 2.4. FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO

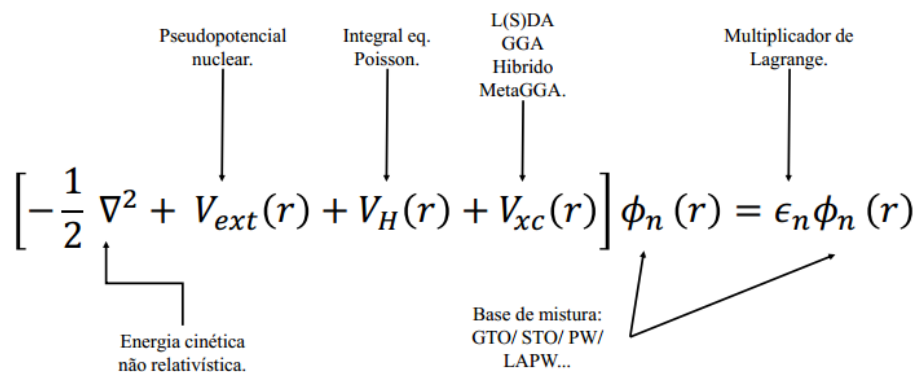
Figura 2.3: Representação esquemática do algoritmo auto-consistente usado para a obtenção das equações de Kohn-Sham, bem como os observáveis físicos resultantes de sua resolução.



Fonte: figura adaptada da referência [44].

de onda de quase partículas. A solução da equação KS pode prosseguir em uma rede numérica ou pela expansão das autofunções nas funções de base. Existem muitos tipos de funções de base adequadas [45].

Figura 2.4: Representação esquemática do algoritmo auto-consistente usado para a obtenção das equações de Kohn-Sham, bem como os observáveis físicos resultantes de sua resolução.



Fonte: figura adaptada da referência [45].

## 2.4 Funcionais de Troca-Correlação

A DFT se tornou aplicável através da abordagem Kohn-Sham o principal desafio desse método foi descobrir um funcional que determine os termos de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$ . As

aproximações de  $E_{xc}[\rho]$  são construídas utilizando os conhecimentos do problema de muitos corpos, implementado na DFT [42]. As diferentes gerações de funcionais de  $E_{xc}[\rho]$  possibilitaram o cálculo de propriedades de uma variedade de materiais, com balanço entre custo computacional e precisão. O sistema auxiliar de orbitais de partículas únicas têm a mesma densidade no estado fundamental do sistema real.

### 2.4.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A aproximação da densidade local (*Local Density Approximation*, LDA) foi proposta em 1965 por Kohn e Sham, mas já estava presente na teoria de Thomas-Fermi, desenvolvida muito antes em 1927. A ideia principal é considerar um sistema eletrônico não-homogêneo como localmente homogêneo em outras palavras, o sistema não-homogêneo é dividido em pequenos volumes, que podem ser chamadas de células e dentro destas células a densidade de energia é calculada considerando um gás de elétrons homogêneo [39, 46].

Desta maneira, pode-se obter uma aproximação para o termo de troca-correlação  $\epsilon_{xc}[\rho]$  ao calcular os valores que a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  assume em cada ponto  $\vec{r}$  no volume e depois integrar sobre o volume do sistema a densidade de energia correspondente. Sendo assim, o funcional da energia de troca-correlação pode ser escrito por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.65)$$

onde  $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$  é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo com densidade  $\rho(\vec{r})$ . Então podemos escrever o potencial de troca-correlação como:

$$v_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \frac{\delta}{\delta \rho} \left[ \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3r \right] \quad (2.66)$$

derivando o funcional e aplicando a regra do produto, temos

$$\begin{aligned} v_{xc}^{LDA} &= \epsilon_{xc}^{hom} \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r})} + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= \epsilon_{xc}^{hom} + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \end{aligned} \quad (2.67)$$

Ainda podemos reescrever a energia de troca-correlação  $\epsilon_{xc}^{LDA}$  a partir das contribuições

## 2.4. FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO

---

da troca  $\epsilon_x^{hom}[\rho]$  e a energia de correlação  $\epsilon_c^{hom}$  da seguinte forma:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho) = \epsilon_x^{hom}(\rho) + \epsilon_c^{hom}(\rho) \quad (2.68)$$

O funcional de troca é análogo ao obtido pelo método de TF:

$$\epsilon_x^{hom}[\rho] = -\frac{3}{4\pi} \left( 3\pi^2 \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (2.69)$$

O termo de correlação não é conhecido, até mesmo para um gás de elétrons homogêneo.

### 2.4.2 Ceperley-Alder-Perdew-Zunger (CAPZ)

Entretanto, Ceperley e Alder conseguiram realizar cálculos quânticos de alta precisão para o mesmo sistema utilizando o método de Monte Carlo [47]. Com base nestes cálculos, Perdew e Zunger [48] fizeram uma parametrização através de  $r_s$ , que é o raio de Wigner-Seitz [49–51], o qual é interpretado como a distância média entre os elétrons do sistema não-interagente. Assim encontramos os seguintes resultados (unidades atômicas de Hartree),

$$\epsilon_c^{CAPZ}(\rho) = \begin{cases} -1432 / \left( 1 + 1,9529r_s^{\frac{1}{2}} + 0,3334r_s \right), & r_s \geq 1 \\ -0,0480 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020r_s \ln r_s, & r_s < 1 \end{cases} \quad (2.70)$$

A aproximação LDA e LSDA é adequada para descrever bem sistemas onde a densidade eletrônica é uniforme. Se a densidade eletrônica não for uniforme, será necessário utilizar a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

### 2.4.3 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Um melhoramento na abordagem LDA, LSDA é aproximação do gradiente da densidade eletrônica  $\nabla\rho(\vec{r})$  no integrando da expressão da energia de  $E_{xc}$ . Agora, a densidade eletrônica deixa de ser constante e a sua variação é representada pelo seu gradiente na função característica de troca e correlação. Isto é feito na aproximação do gradiente generalizado (*Approximation of the Generalized Gradient*, GGA) [52] com a seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f_{xc}(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla\rho^\alpha(\vec{r}), \nabla\rho^\beta(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.71)$$

## 2.4. FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO

---

Com o intuito de otimizar o tempo computacional dos cálculos baseados em DFT, físicos e químicos criaram uma aproximação para os termos de troca-correlação, introduzindo uma parte exata do termo de troca, na teoria de HF, com a troca e correlação de outros métodos. Estes funcionais híbridos oferecem uma maneira simples de obter resultados de muitas propriedades moleculares tais como, comprimento de ligações e espectros de vibração.

### 2.4.4 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

Em 1996, Perdew, Burke e Ernzerhof apresentaram um funcional de troca e correlação mais simplificado na aproximação GGA, cujos parâmetros da função característica do gradiente, são constantes fundamentais [52]. Neste funcional, a função numérica semi-local é não-empírica, assim:

$$f_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2/k}, \quad (2.72)$$

é um gradiente de densidade em escala.

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho(\vec{r})}, \quad (2.73)$$

é o vetor de onda Fermi

$$k_F = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3}, \quad (2.74)$$

onde  $\mu = \beta(\pi^2/3) = 0,21951$  é o coeficiente do gradiente efetivo de troca e  $k = 0,804$  foi proposto por Becke. No entanto, a energia de correlação  $E_c^{PBE}$  é representada da seguinte forma:

$$E_c^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \left( \varepsilon_c^{hom}(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t_s) \right) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.75)$$

onde

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha(\vec{r}) - \rho^\beta(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}$$

representa a polarização relativa dos spins;

$$t_s = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|}{2\phi(\zeta)k_s\rho(\vec{r})}$$



## 2.4. FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO

---

é o gradiente adimensional da densidade eletrônica;

$$\phi(\zeta) = \frac{1}{2} \left( (1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right)$$

é conhecido como fator de escala dos spins;

$$k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}}$$

é o número de onda de Thomas-Fermi;

$$H^{PBE}(r_s, \zeta, t_s) = \gamma \phi^3(\zeta) \ln \left[ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left( \frac{1 + At_s^2}{1 + At_s^2 + A^2 t_s^4} \right) \right] A$$

O termo  $H^{PBE}$  é uma função de correção do gradiente na correlação LSDA. É uma função de correção para o gradiente da densidade, sendo

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left\{ \exp \left( -\frac{\varepsilon_c^{hom}[\rho]}{\gamma \phi^3(\zeta)} \right) - 1 \right\}^{-1}$$

que contém os parâmetros  $\gamma = 0,031091$ ,  $\beta = 0,066725$  e o gradiente  $s$  e  $t$  medem a taxa de variação de  $\rho(\vec{r})$  na escala de comprimento de onda de Fermi local  $2\pi/k_F$  e o comprimento de blindagem de Thomas-Fermi local  $1/k_s$ . Na literatura, essa aproximação é conhecida por GGA-PBE [42, 52].

### 2.4.5 Tkatchenko-Scheffler (TS)

Forças não covalentes, como ligações de hidrogênio e interações de van der Waals (vdW), são cruciais para a formação, estabilidade de moléculas em materiais. Foi desenvolvida em 2009 o método Tkatchenko e Scheffler [53] para interações de van der Waals (vdW), com base em uma abordagem de escala que produz polarizabilidades atômicas  $\alpha$ , coeficientes de dispersão ( $C_6$ ), e raios vdW ( $R_{vdW}$ ) que refletem o ambiente eletrônico local. Eles são baseados na escala dos valores de átomos livres desses parâmetros, a fim de explicar como o volume de um dado átomo é modificado por seu ambiente molecular. O tamanho de um átomo em uma molécula é determinado usando a partição de Hirshfeld da densidade do elétron [54]. A

## 2.4. FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO

expressão de energia TS-vdW é baseada em um modelo aditivo para a energia de dispersão,

$$E_{\text{vdW}}^{\text{TS}} = -\frac{1}{2} \sum_A^{\text{atoms}} \sum_{B \neq A}^A \left( \frac{C_{6,AB}^{\text{eff}}}{R_{AB}^6} \right) f_{\text{damp}}(R_{AB}) \quad (2.76)$$

Como em DFT-D o  $R^{-6}$  é potenciais na Eq. (2.76) deve ser amortecido em curto alcance, e o modelo TS-vdW usa a função de amortecimento

$$f_{\text{damp}}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + \exp \left[ -d \left( R_{AB} / s_R R_{\text{vdW},AB}^{\text{eff}} - 1 \right) \right]}, \quad (2.77)$$

com  $d = 20$  e um parâmetro empírico  $s_R$  que é otimizado de uma forma funcional específica para reproduzir energias de interação intermolecular. Os coeficientes de pares  $C_{6,AB}^{\text{eff}}$  na Eq. (5.37) são construídos a partir dos parâmetros atômicos correspondentes  $C_{6,A}^{\text{eff}}$  através da

$$C_{6,AB}^{\text{eff}} = \frac{2C_{6,A}^{\text{eff}} C_{6,B}^{\text{eff}}}{\left( \alpha_B^{0,\text{eff}} / \alpha_A^{0,\text{eff}} \right) C_{6,A}^{\text{eff}} + \left( \alpha_A^{0,\text{eff}} / \alpha_B^{0,\text{eff}} \right) C_{6,B}^{\text{eff}}} \quad (2.78)$$

em oposição à média geométrica simples usada para  $C_{6,AB}$  parâmetros nos métodos empíricos DFT-D. Estes são eficazes  $C_6$  coeficientes no sentido de que representam o ambiente eletrônico local. Conforme indicado acima, isso é realizado escalando os valores de átomo livre correspondentes, ou seja,

$$C_{6,A}^{\text{eff}} = C_{6,A}^{\text{free}} \left( \frac{V_{A,\text{eff}}}{V_{A,\text{free}}} \right)^2 \quad (2.79)$$

onde  $V_{A,\text{eff}}$  é o volume efetivo do átomo  $A$  na molécula, conforme determinado usando a partição de Hirshfeld. Polarizabilidades atômicas efetivas e raios vdW são obtidos de forma análoga:

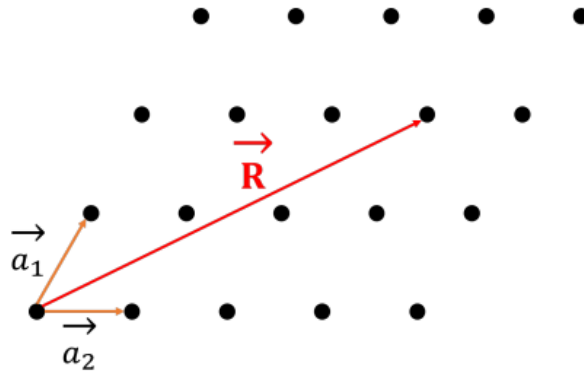
$$\begin{aligned} \alpha_A^{0,\text{eff}} &= \alpha_A^{0,\text{free}} \left( \frac{V_{A,\text{eff}}}{V_{A,\text{free}}} \right) \\ R_{\text{vdW},A}^{\text{eff}} &= R_{\text{vdW},A}^{\text{free}} \left( \frac{V_{A,\text{eff}}}{V_{A,\text{free}}} \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (2.80)$$

Todos os três parâmetros específicos do átomo são, portanto, funcionais da densidade do elétron. Tal como acontece com DFT-D, o custo para avaliar a correção de dispersão na Eq. (2.76) é essencialmente zero em comparação com o custo de um cálculo DFT.

## 2.5 Propriedades Físicas dos Cristais

Um cristal é um sistema de infinitos pontos dispostos de maneira organizada em todo o espaço, constituindo a chamada rede de Bravais. Desses pontos da rede, sempre se pode separar um conjunto mínimo de tal maneira que forme um sólido geométrico, denominado célula unitária, que se repete periodicamente no espaço. Então, uma rede de Bravais possui simetria de translação, ou seja, um ponto é geometricamente equivalente a outro por uma operação de translação nos pontos dessa rede [55, 56]. Vemos representado na Fig. 2.5 uma rede bidimensional.

Figura 2.5: Representação de uma rede bidimensional, com ênfase nos vetores primitivos e no vetor translação  $\vec{R}$ .



Fonte: figura adaptada da referência [44].

Por essa razão, a energia potencial deste sistema tem a propriedade de ser periódica na rede em questão, isto é

$$V(\vec{r} + \vec{R}_n) = V(\vec{r}), \quad (2.81)$$

onde  $\vec{R}_n$  é um vetor de translação que leva de um ponto da rede a outro;  $n$  indica o sítio. Com a célula unitária definida na rede de Bravais, três vetores primitivos de translação  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$ , linearmente independentes, podem ser escolhidos como base. Podemos escrever um vetor translação geral para uma rede periódica da seguinte forma

$$\vec{R} = \sum_i n_i \vec{a}_i \quad (2.82)$$

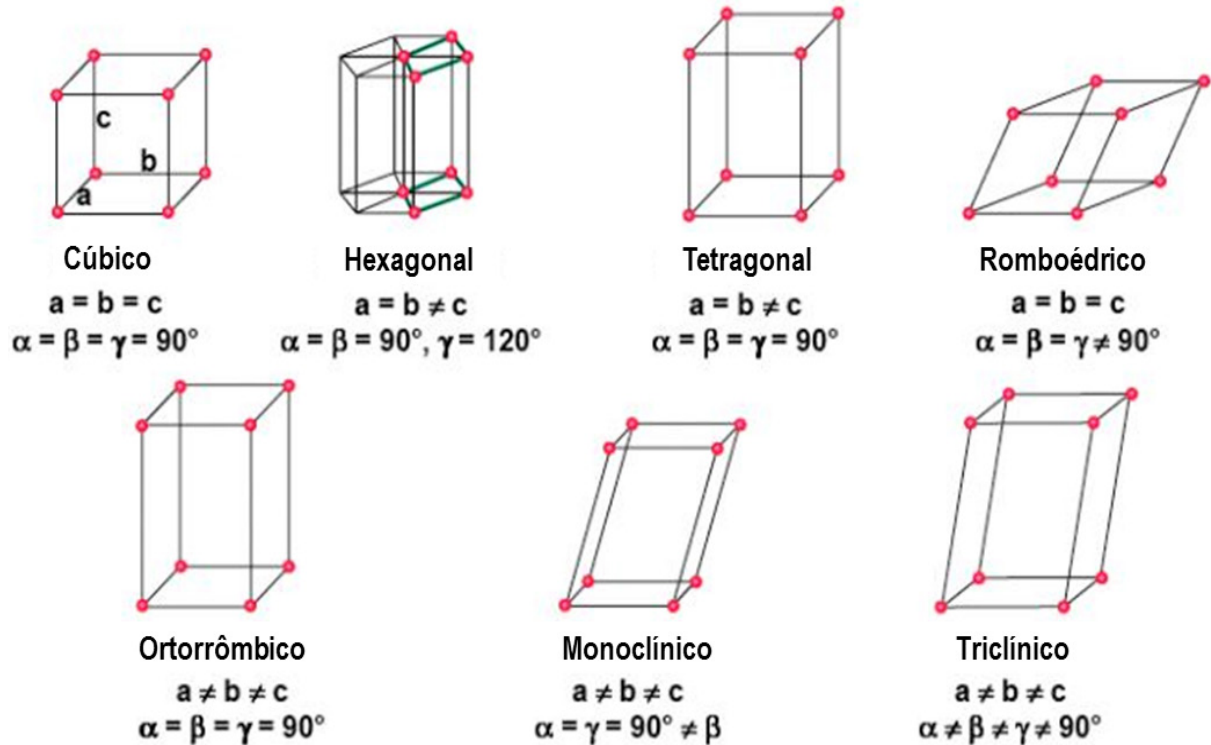
com  $n_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) sendo inteiro, para uma rede tridimensional a Eq.(2.81), torna-se:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.83)$$

## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

onde os vetores  $\vec{a}_i$  são os chamados vetores primitivos. Uma célula unitária consegue preencher todo o espaço através da repetição de operações de translação apropriadas.

Figura 2.6: Representação dos sistemas cristalinos.



Fonte: figura extraída da referência [57].

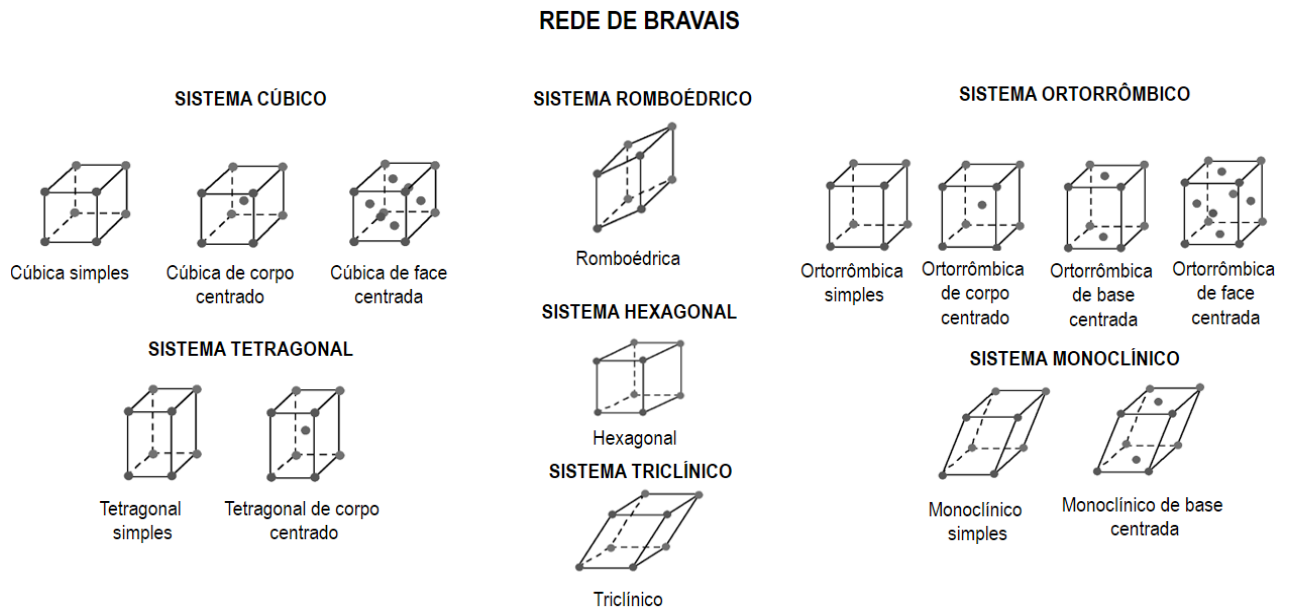
As estruturas de todos os cristais que conhecemos podem ser classificadas de acordo com a simetria das células unitárias e existe um total de sete tipos fundamentalmente distintos dessas células que diferem nos comprimentos relativos das arestas e dos ângulos formados entre elas. Os arranjos atômicos ou iônicos dos materiais cristalinos são descritos por sete sistemas cristalinos apresentados na Fig. 2.6: cúbico, hexagonal, tetragonal, romboédrico (trigonal), ortorrômbico, monoclínico e triclínico. A estrutura cristalina é caracterizada pelos comprimentos  $a$ ,  $b$  e  $c$ , e pelos três ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Esses parâmetros são denominados parâmetros de rede cristalina.

Entre os sistemas cristalinos, o sistema cúbico é o que apresenta maior grau de simetria, enquanto o sistema triclínico apresenta a menor simetria. Embora existam apenas sete sistemas de cristais ou formas, existem 14 redes cristalinas distintas, chamadas rede de Bravais, em homenagem a Auguste Bravais (1811-1863), que foi um dos primeiros cristalógrafos franceses. A rede de Bravais apresenta as seguintes redes cristalinas: três tipos cúbicos, um tipo romboédrico, quatro tipos ortorrômbicos, dois tipos tetragonais, um tipo hexagonal, um tipo triclínico e dois

## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

tipos monoclínicos mostrando na Fig. 2.7 [57].

Figura 2.7: Representação das redes de Bravais com todas as simetrias.



Fonte: figura extraída da referência [57].

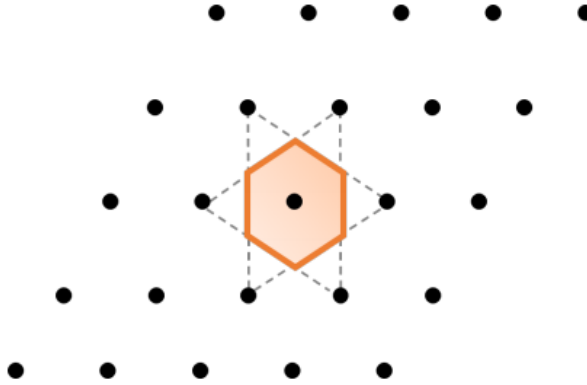
Na prática todos os cristais apresentam um desses tipos de sistemas cristalinos. No entanto, alguns compostos que têm o mesmo sistema apresentam diferentes parâmetros de redes, fatores que dependem da composição química e dos tamanhos dos átomos na célula unitária. A célula primitiva é a célula de menor volume possível. O número de átomos em uma célula primitiva e em uma base primitiva é sempre o mesmo para uma dada estrutura cristalina. Quando essa célula é o paralelepípedo, definido pelos vetores  $\vec{a}_i$ , com o menor volume, ela receberá o nome de célula primitiva. Neste caso podemos expressar o volume como:

$$\Omega_C = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.84)$$

A forma mais comum de determinar a célula primitiva é através da distância média de um elemento qualquer, posicionado no centro da célula, até seus primeiros vizinhos. O volume definido dessa forma é o que chamados de célula de Wigner-Seitz, representada na Fig.2.8. A base associada a célula primitiva é chamada de base primitiva, e esta tem menos quantidade de átomos de todas as bases [56].

## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

Figura 2.8: Representação da célula de Wigner-Seitz, onde podemos ver os planos seccionando os primeiros vizinhos.



Fonte: figura extraída da referência [44].

### 2.5.1 Teorema de Bloch e Zona de Brillouin

Sendo  $\vec{R}_n$  um vetor da rede de Bravais de um cristal e  $\psi(\vec{r})$  uma base para uma representação irredutível do grupo de translações [40, 58], tem-se que:

$$\{\vec{e} | \vec{R}_n\} \psi(\vec{r}) = \lambda_n \psi(\vec{r}) \quad (2.85)$$

porque a representação é unidimensional. Esta é uma equação de autovalor do operador  $\{\vec{e} | \vec{R}_n\}$  cuja autofunção é  $\psi(\vec{r})$  e o autovalor é  $\lambda_n$ . Quando  $\psi(\vec{r})$  é também uma autofunção da equação de um elétron

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.86)$$

onde  $\hat{H}$  é um hamiltoniano cristalino, a representação da densidade de probabilidade de um elétron é  $|\psi(\vec{r})|^2$ . Como o potencial é determinado pela distribuição espacial de elétrons, a condição é

$$|\psi(\vec{r} + \vec{R}_n)|^2 = |\psi(\vec{r})|^2 \quad (2.87)$$

o fato que a distribuição de elétrons deve ter a mesma periodicidade da rede. Se essa distribuição eletrônica for normalizada na célula unitária, tem-se a igualdade

$$\int |\psi(\vec{r} + \vec{R}_n)|^2 dv = \int |\psi(\vec{r})|^2 dv = 1 \quad (2.88)$$

## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

Como

$$\{\vec{e} | \vec{R}_n\} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad (2.89)$$

segue que  $|\lambda_n|^2 = 1$ , isto é, que

$$\lambda_n = e^{i\xi_n} \quad (2.90)$$

com  $\xi_n$  a ser determinado. Aplicando sucessivamente duas operações de translação,  $\{e | \vec{R}_n\}$  seguida de  $\{e | \vec{R}_m\}$ , chega-se a:

$$\{e | \vec{R}_m\} \{e | \vec{R}_n\} \psi(\vec{r}) = \lambda_m \lambda_n \psi(\vec{r}) = \{e | \vec{R}_m + \vec{R}_n\} \psi(\vec{r}) = \lambda_{m+n} \psi(\vec{r}) \quad (2.91)$$

Isto mostra que  $\lambda_{m+n} = \lambda_m \lambda_n$ , o produto dos autovalores de duas translações distintas é igual ao autovalor da translação combinada. Essa condição é preenchida assumindo  $\xi_n = \vec{k} \cdot \vec{R}_n$ , onde  $\vec{k}$  é um vetor de onda arbitrário, sendo o mesmo para todas as operações de translação do grupo. Assim,

$$\lambda_n = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \quad (2.92)$$

Portanto, cada vetor de onda  $\vec{k}$  produz uma representação irredutível do grupo de translação. Substituindo na Eq.(2.92) e na Eq.(2.85), obtém-se:

$$\{e | \vec{R}_n\} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi(\vec{r}) \quad (2.93)$$

Este resultado é conhecido como **Teorema de Bloch**. Este teorema é interpretado como sendo uma condição de contorno das soluções da equação de Schrödinger para um potencial periódico. Uma rede recíproca associada à rede cristalina pode ser definida através de um conjunto de vetores  $\{\vec{G}_m\}$  satisfazendo a relação [40, 58]

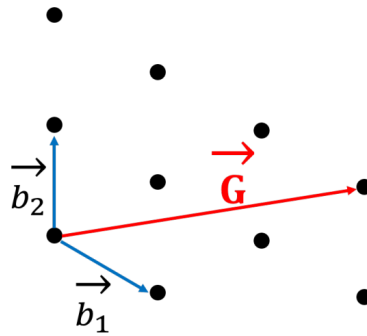
$$\vec{G}_m \cdot \vec{R}_n = 2\pi \times \text{inteiro} \quad (2.94)$$

para todos os vetores de translação da rede cristalina  $\vec{R}_n$ . O conjunto dos vetores  $\{\vec{G}_m\}$  são os vetores de translação da rede recíproca representado na Fig 2.9 e, portanto, definem os pontos

## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

dessa rede.

Figura 2.9: Representação da rede recíproca com ênfase nos vetores que a constituem.



Fonte: figura extraída da referência [44].

Assim como os vetores de translação,  $\vec{R}_n$ , da rede cristalina podem ser expressos em termos dos vetores primitivos  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ , os vetores do conjunto  $\{\vec{G}_m\}$  podem também ser expressos em termos de três vetores primitivos de translação da rede recíproca  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$ , tal que:

$$\vec{G}_m = \sum_{i=1}^3 g_{mi} \vec{b}_i \quad (2.95)$$

onde  $g_{mi} (i = 1, 2, 3)$  são também todos os inteiros. A condição da Eq.(2.94) é satisfeita desde que  $\vec{a}_i$  e  $\vec{b}_j (i, j = 1, 2, 3)$  satisfaçam a condição

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (2.96)$$

Em particular, com a escolha

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.97)$$

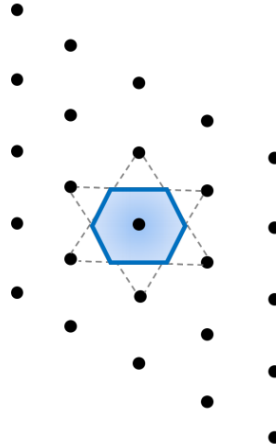
Análogo à rede de Bravais, também podemos construir a célula unitária da rede recíproca. Onde o equivalente à célula de Wigner-Seitz é a primeira zona de Brillouin (BZ) é representada na Fig. 2.10.

De maneira análoga à rede cristalina, podemos construir uma célula unitária da rede recíproca. Existe uma certa arbitrariedade na sua escolha, mas é adotado que seja uma célula de Wigner-Seitz, centrada num dos pontos escolhidos como sendo a origem da rede recíproca. Esta célula unitária tem todas as propriedades de simetria da rede recíproca sendo denominada primeira zona de Brillouin.



## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

Figura 2.10: Representação da primeira zona de Brillouin em uma rede bidimensional.



Fonte: figura extraída da referência [44].

Os pontos  $\vec{k}$  da superfície de BZ devem satisfazer a condição

$$k^2 = (\vec{k} + \vec{G}_m)^2 \quad (2.98)$$

para alguns  $\vec{G}_m$  próximos da origem. Se  $\vec{G}$  é um vetor de translação qualquer da rede recíproca, os vetores  $\vec{k}'$  e  $\vec{k}$  são ditos equivalentes se:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \quad (2.99)$$

Neste caso, segue a igualdade

$$e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_n} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \quad (2.100)$$

para todo vetor  $\vec{R}_n$  da rede é

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}_n} = 1 \quad (2.101)$$

Como consequência, as funções de onda  $\psi_{\vec{k}'}$  e  $\psi_{\vec{k}}$  satisfazem as mesmas condições de contorno, têm os mesmos caracteres de representação irreduzível e podem descrever o mesmo estado monoelétrônico.

Particularmente,  $\vec{k}$  e  $\vec{k} + \vec{G}$  são equivalentes e produzem os mesmos caracteres da representação irreduzível. Então, o autovalor da energia,  $E_{\vec{k}}$ , pode ser considerado uma função multivalente de  $\vec{k}$ , cujo domínio é a primeira zona de Brillouin, incluindo os pontos da sua

## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

---

superfície. Assim, dentre os pontos  $\{\vec{k} + \vec{G}\}$  do espaço recíproco, escolhem-se aqueles que estiverem mais próximos da origem, isto é, aqueles que satisfizerem a condição

$$k \leq |\vec{k} + \vec{G}| \quad (2.102)$$

para qualquer  $\vec{G}$ , de maneira que um conjunto de  $\vec{k}$  restrito à primeira zona de Brillouin represente todos os  $\vec{k}$  equivalentes. Este procedimento é chamado esquema de redução à primeira zona de Brillouin.

Um cristal real é finito, apesar do número de suas células unitárias ser muito grande. A condição de contorno cíclico, introduzida por Born-von Karman, consegue dar um tratamento matemático adequado para se considerar que um cristal é finito. Nos vetores de translações da rede de Bravais, descritos pela Eq.(2.95), existirão restrições

$$0 \leq \ell_{n1} < N_1, \quad 0 \leq \ell_{n2} < N_2, \quad 0 \leq \ell_{n3} < N_3 \quad (2.103)$$

quando se considera um cristal finito. Os números inteiros  $N_1, N_2$  e  $N_3$  são em geral muito grandes, de tal maneira que  $N = N_1 N_2 N_3$  é o número de células unitárias que existem no cristal. Este é também igual ao número de operações de translação que existem no grupo espacial. As condições da Eq.(2.103) implicam que um cristal de dimensões  $N_1 \vec{a}_1, N_2 \vec{a}_2$  e  $N_3 \vec{a}_3$  nas três direções básicas da rede é considerado cíclico. Os estados eletrônicos devem, então, satisfazer as condições:

$$\psi(\vec{k}, \vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \psi(\vec{k}, \vec{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.104)$$

Estas condições só são satisfeitas nos estados de Bloch se

$$e^{i\vec{k} \cdot (N_i \vec{a}_i)} = 1, \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.105)$$

Como consequência,  $\vec{k}$  deve ser tal que

$$\vec{k} = \sum_{j=1}^3 k_j \vec{b}_j = \sum_{j=1}^3 \frac{g_j}{N_j} \vec{b}_j \quad (2.106)$$

## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

---

onde  $g_j, j = 1, 2, 3$ , são inteiros. O volume será um paralelepípedo com lados  $\frac{\vec{b}_j}{N_j}$ , isto é

$$\Delta\vec{k} = \frac{\vec{b}_1}{N_1} \cdot \left( \frac{\vec{b}_2}{N_2} \times \frac{\vec{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \quad (2.107)$$

O número de vetores de onda  $k$  permitidos em uma célula primitiva da rede recíproca é igual ao número de sítios do cristal. Como  $\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$  é o volume da célula primitiva no espaço recíproco. Sendo  $\Omega$  o volume da célula primitiva, segue que,

$$\Delta\vec{k} = \frac{(2\pi)^3}{\text{Volume do Cristal } (V)} \quad (2.108)$$

O auto-estado  $\psi$  do hamiltoniano de um elétron com potencial  $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$  pode ser escrito na forma de uma onda plana multiplicado por uma função com a periodicidade da rede de Bravais que é

$$\psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_n(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.109)$$

com

$$u_n(\vec{k}, \mathbf{r}) = u_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) \quad (2.110)$$

Então  $T_{\vec{R}}$  aplicado a  $\psi_n(\vec{k}, \vec{r})$  teremos,

$$\psi_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} u_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) \quad (2.111)$$

Usando a Eq. (2.110) teremos

$$\psi_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} u_n(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.112)$$

Obtendo a expressão

$$\psi_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_n(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.113)$$

A função  $u(\vec{k}, \vec{r})$  tem a periodicidade da rede.

### 2.5.2 Método das Ondas Planas

O problema de calcular as autofunções e autovalores da equação de Schrödinger para sistemas periódicos é um problema de interesse desde o início da mecânica quântica. Após a formulação de Bloch, para um sistema com simetria translacional [40, 41],

$$\{\hat{H}(\vec{r}) \equiv \hat{H}(\vec{r} + \vec{R})\} \quad (2.114)$$

vimos que podemos obter os autovalores com a inclusão de um novo número quântico  $\vec{k}$ , tal que as autofunções tenham a propriedade

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_i(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.115)$$

onde  $u_i(\vec{k}, \vec{r}) \equiv u_i(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R})$ , com  $\vec{k}$  um novo número quântico e  $\psi_i(\vec{k}, \vec{r})$  satisfazendo a

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi_i(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.116)$$

Vamos iniciar partindo do método de ondas planas, que é a base de vários métodos desenvolvidos para sistemas com simetria translacional. O método é chamado método da Expansão em Ondas Planas (*Flat Wave Expansion*, PW). Uma função da forma  $e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$ , onde  $\vec{G}$  é um vetor de translação da rede recíproca, satisfaz o teorema de Bloch para o vetor de onda  $\vec{k}$ . Assim, para um dado estado eletrônico  $\vec{k}$ , a função de onda pode ser expandida na forma

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.117)$$

e a equação de Schrödinger com hamiltoniano  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ , onde  $\hat{V}(\vec{r}) \equiv \hat{V}(\vec{r} + \vec{R})$ , é escrita na forma

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}) \right] \left( \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \right) = \varepsilon \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.118)$$

Multiplicando a Eq. (2.118) por  $e^{-i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$  à esquerda e integrando no espaço de uma

## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

célula unitária  $v_c$ , teremos:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{G})^2 + \varepsilon \right] C_{\vec{k}+\vec{G}} - \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}-\vec{G}'} C_{\vec{k}+\vec{G}'} = 0, \quad (2.119)$$

onde  $V_{\vec{G}-\vec{G}'}$  é a componente de Fourier do potencial cristalino dado por

$$V_{\vec{G}-\vec{G}'} = \int_{v_c} \hat{V}(\vec{r}) e^{i(\vec{G}-\vec{G}') \cdot \vec{r}} dv \quad (2.120)$$

Os autovalores de energia que aparecem na Eq. (2.119) são obtidos resolvendo a equação secular

$$\det \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{G})^2 + \varepsilon \right) \delta_{\vec{G}\vec{G}'} - V_{\vec{G}-\vec{G}'} \right] = 0 \quad (2.121)$$

ou seja, os elementos de matriz do hamiltoniano no método PW são dados, em unidades atômicas, por

$$H_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{k}) = \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{\vec{G}-\vec{G}'} \quad (2.122)$$

onde

$$V_{\vec{G}-\vec{G}'} = V_{ion} (\vec{G} - \vec{G}') + V_H (\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc} (\vec{G} - \vec{G}') \quad (2.123)$$

Na Eq. (2.123)  $V_{ion}$  é a interação elétron-íon e íon-íon,  $V_H$  é o termo de Hartree,  $V_{xc}$  o termo de troca-correlação. Eventualmente, podem existir problemas de convergência como consequência do fato que os estados dos elétrons de valência devem ser ortogonais aos estados de caroço, e conseqüentemente, suas descrições apropriadas exigem muitas ondas planas.

### 2.5.3 Método do Pseudopotencial

As funções de estado do cristal, expandidas em termos de ondas planas, as condições de contorno do cristal na fronteira da célula unitária são automaticamente satisfeitas e usarmos um número muito grande de PW tem uma boa descrição do sistema. Para reduzir o número de PW de forma a manter o método preciso e aplicável. Em 1940, Herring [59] propôs um método que ficou conhecido como ondas planas ortogonalizadas (*Orthogonalized Flat Waves*, OPW),

## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

envolvendo uma combinação linear de estados de caroço de forma a reduzir o número de PW [40,41]. Uma OPW é construída superpondo as ondas planas e os estados de caroço. Escrevendo o orbital de caroço tal que:

$$\varphi_c(\vec{k}, \vec{r}) = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \varphi_c(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.124)$$

escreve-se a OPW como

$$\varphi^{OPW}(\vec{k}, \vec{r}) = (N\Omega)^{-\frac{1}{2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \sum_c \lambda_{c,\vec{k}} \varphi_c(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.125)$$

de maneira que  $\langle \varphi_c | \varphi^{OPW} \rangle = 0$ ,

$$\begin{aligned} \int \varphi_c^*(\vec{k}, \vec{r}) \varphi^{OPW}(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r} &= N^{-1} \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{R}} \int e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{R})} \varphi_c^*(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} \\ &- N^{-1} \sum_{c'} \lambda_{c',\vec{k}} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{R}')} \int \varphi_c^*(\vec{r} - \vec{R}) \varphi_{c'}(\vec{r} - \vec{R}') d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.126)$$

Na Eq. (2.125),  $N$  é o número de células unitárias,  $\Omega$  é o volume da célula unitária e a soma é sobre os estados de caroço. Assumindo que não há sobreposição entre estados de caroço

$$\int \varphi_c^*(\vec{r} - \vec{R}) \varphi_{c'}(\vec{r} - \vec{R}') d\vec{r} = \delta'_{cc} \delta_{\vec{R}\vec{R}'} \quad (2.127)$$

obtem-se os coeficientes  $\lambda_{c,k}$

$$\lambda_{c,\vec{k}} = \Omega^{-\frac{1}{2}} \int e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \varphi_c^*(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.128)$$

É importante que as funções orbitais de caroço são estados de Bloch; com efeito,

$$\begin{aligned} \varphi_c(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}') &= N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \varphi_c(\vec{r} + \vec{R}' - \vec{R}) \\ &= N^{-\frac{1}{2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{R}')} \varphi_c(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}') \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} \varphi_c(\vec{k}, \vec{r}) \end{aligned} \quad (2.129)$$

onde usamos o fato que essa integral é a mesma para cada célula unitária. As funções OPW se comportam como ondas planas para distâncias longe dos átomos, mas possuem características

## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

atômicas perto deles. Escrevendo o operador projeção para orbitais de caroço  $|\varphi_c\rangle$  como

$$\hat{P} = \sum_c |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c|, \quad (2.130)$$

uma OPW é expressa da seguinte forma:

$$|\vec{k} + \vec{G}\rangle_{OPW} = (1 - \hat{P})|\vec{k} + \vec{G}\rangle = |\vec{k} + \vec{G}\rangle - \sum_c |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c | \vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (2.131)$$

onde aqui denotamos por  $|\vec{k} + \vec{G}\rangle$  uma onda plana com vetor de onda  $\vec{k} + \vec{G}$ . O orbital para um dado estado eletrônico será uma combinação de OPW's, ou seja,

$$|\varphi_{\vec{k}i}\rangle \equiv |\vec{k}i\rangle = (1 - \hat{P}) \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}\vec{G}} |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (2.132)$$

Note que as OPW's escolhidas dessa forma são ortogonais aos estados de caroço. De fato, seja  $\varphi_{c'}$  um orbital de caroço; então

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{c'} | \vec{k} + \vec{G}\rangle_{OPW} &= \langle \varphi_{c'} | \vec{k} + \vec{G}\rangle - \sum_c \langle \varphi_{c'} | \varphi_c\rangle \langle \varphi_c | \vec{k} + \vec{G}\rangle \\ &= \langle \varphi_{c'} | \vec{k} + \vec{G}\rangle - \sum_c \delta_{c'c} \langle \varphi_c | \vec{k} + \vec{G}\rangle \\ &= \langle \varphi_{c'} | \vec{k} + \vec{G}\rangle - \langle \varphi_{c'} | \vec{k} + \vec{G}\rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.133)$$

Queremos resolver a equação de Schrödinger onde a base inicialmente  $\hat{e}$  considerada como uma combinação de PW's,

$$\hat{H} |\varphi_{\vec{k}i}\rangle = \varepsilon_{\vec{k}i} |\varphi_{\vec{k}i}\rangle \quad (2.134)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) (1 - \hat{P}) \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}\vec{G}}^i |\vec{k} + \vec{G}\rangle = \varepsilon_{\vec{k}i} (1 - \hat{P}) \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}\vec{G}}^i |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (2.135)$$

com  $V(\vec{r})$  o potencial do cristal. Então

$$\sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}\vec{G}}^i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) (1 - \hat{P}) |\vec{k} + \vec{G}\rangle = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}\vec{G}}^i \varepsilon_{\vec{k}i} (1 - \hat{P}) |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (2.136)$$

e rearranjando a Eq.(2.136) teremos:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) |\vec{k} + \vec{G}\rangle - \sum_c \varepsilon_c |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c | \vec{k} + \vec{G}\rangle = \varepsilon_{\vec{k}i} |\vec{k} + \vec{G}\rangle - \sum_c \varepsilon_{\vec{k}i} |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c | \vec{k} + \vec{G}\rangle$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + \sum_c (\varepsilon_{\vec{k}i} - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \right) |\vec{k} + \vec{G}\rangle = \varepsilon_{\vec{k}i} |\vec{k} + \vec{G}\rangle$$

$$\left( \hat{H} + \sum_c (\varepsilon_{\vec{k}i} - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \right) |\vec{k} + \vec{G}\rangle = \varepsilon_{\vec{k}i} |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (2.137)$$

A soma sobre todos os estados de caroço representa um operador atuando em uma onda plana. Identificaremos esse operador com um potencial repulsivo  $V_R$ , ou seja:

$$\hat{V}_R = \sum_c (\varepsilon_{\vec{k}i} - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \quad (2.138)$$

Então, da Eq. (2.137) segue que:

$$\left( \hat{H} + \hat{V}_R \right) |\vec{k} + \vec{G}\rangle = \varepsilon_{\vec{k}i} |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (2.139)$$

Note que na equação acima temos o mesmo autovalor que a equação original da Eq. (2.135). Podemos escrever  $|\varphi_{\vec{k}i}\rangle = (1 - \hat{P}) |\varphi_{\vec{k}i}^{PS}\rangle$ , onde  $|\varphi_{\vec{k}i}^{PS}\rangle$  é a parte suave de  $|\varphi_{\vec{k}i}\rangle$  e a Eq. (2.139) terá a forma

$$\left( \hat{H} + \hat{V}_R \right) |\varphi_{\vec{k}i}^{PS}\rangle = \varepsilon_{\vec{k}i} |\varphi_{\vec{k}i}^{PS}\rangle \quad (2.140)$$

onde  $|\varphi_{\vec{k}i}^{PS}\rangle$  é denominada *pseudofunção*. Se esta é uma parte suave pode convergir rapidamente com um número pequeno de ondas planas com a simetria do cristal. Se  $\hat{H} = -\hbar^2/2m\nabla^2 + \hat{V}$ , onde  $\hat{V}$  é o potencial do cristal, a equação de Schrödinger (7.78) será

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{PS} \right) |\varphi_{\vec{k}i}^{PS}\rangle = \varepsilon_{\vec{k}i} |\varphi_{\vec{k}i}^{PS}\rangle \quad (2.141)$$

onde  $\hat{V}_{PS} = \hat{V}(\mathbf{r}) + \hat{V}_R$  é o pseudopotencial.

### 2.5.4 Pseudopotenciais de Norma Conservada

A construção desse pseudopotenciais foi proposta por Zunger e Cohen e consiste em usar a equação inversa do tipo Schrödinger para o problema do íon livre com a inclusão do pseudopotencial [40, 41]. Consideremos a parte radial da equação do íon livre (unidades



## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

---

atômicas):

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ps}^l(r) \right\} P_{ps,l}(r) = \varepsilon_l P_{ps,l}(r) \quad (2.142)$$

Invertendo, temos que:

$$V_{ps}^l(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2} \frac{P_{ps,l}''(r)}{P_{ps,l}(r)} \quad (2.143)$$

onde  $V_{ps}^l$  é a componente do pseudopotencial blindada com um dado valor  $l$ ,  $\varepsilon_l$  do autovalor da energia de valência com o número quântico orbital  $l$ ,  $P_{ps,l}$  é a pseudofunção radial e  $P_{ps,l}''$  é sua segunda derivada. A formulação geral consiste em achar a pseudofunção apropriada tal que seja idêntica à função efetiva para  $r$  maior que uma distância determinada do núcleo, o raio de corte  $r_c$

$$P_{ps,l} = \begin{cases} r^{l+t} f(r), & r < r_c \\ P_l(r), & r > r_c \end{cases} \quad (2.144)$$

onde  $P_l(r) = rR_l(r)$  com  $R_l(r)$  a parte radial da função de onda obtida com todos os elétrons. A função  $R_l(r)$  é chamada de função todo elétron, e pode ser obtida via solução das equações de Kohn-Sham desenvolvidas para um potencial de troca-correlação. A função  $f(r)$  é escolhida com a forma

$$f(r) = e^{\sum_{i=0}^n a_i r^i} \quad (2.145)$$

Os coeficientes  $a_i$  é determinado a partir da coincidência da verdadeira função e da pseudofunção no ponto  $r_c$  podendo incluir a exigência de coincidência da primeira e da segunda derivadas. Pela outra condição, a conservação da norma, a pseudofunção integrada de zero à  $r = r_c$  deve ser igual ao valor desta integral para a densidade de carga verdadeira.

Os pseudopotenciais de norma conservada apresentam as seguintes propriedades:

- i. Os autovalores  $\varepsilon_i$  obtidos para os estados de valência atômicos devem ser por construção idênticos aos autovalores  $\varepsilon_i^{ps}$  obtidos com o pseudopotencial;
- ii. As autofunções relativas à solução exata e à solução obtida com o pseudopotencial devem

## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

ser iguais para  $r > r_c$ ;

- iii. As integrais de 0 a  $r$ ,  $r > r_c$  das densidades de carga da solução exata devem ser iguais às das soluções obtidas com o pseudopotencial;
- iv. A derivada logarítmica da pseudofunção deve convergir para a da função de onda exata para  $r > r_c$

A propriedade (iii) garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático produzido em  $r > r_c$ , é o mesmo produzido pela densidade exata ou pela pseudodensidade. A propriedade (iv) assegura que medidas de espalhamento são reproduzidas com erro mínimo. Um ponto importante é que as condições (iii) e (iv) garantem, de certa forma, a capacidade de estes potenciais serem transferíveis, ou seja, são as condições de transferibilidade. Estas podem ser expressas por uma única identidade

$$-2\pi \left[ (rR)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln R \right]_{r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} |R|^2 r^2 dr \quad (2.146)$$

onde  $R$  é a solução da equação radial de Schrödinger para energia  $E$ . Como exigimos que as funções de onda sejam normalizadas, dentro de uma esfera de raio  $r > r_c$ , o lado direito da equação acima é igual tanto para a pseudofunções como para a função exata. O pseudopotencial iônico  $\tilde{V}_{ps}^l$  pode ser obtido subtraindo os termos de Hartree e troca-correlação devido à valência, ou seja,

$$\tilde{V}_{ps}^l(\vec{r}) = V_{ps}^l(\vec{r}) - \int d\vec{r}' \frac{\rho_v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - v_{xc}(\rho_v) \quad (2.147)$$

Se as densidades de caroco e de valência tiverem uma sobreposição grande, será necessário fazer uma correção no potencial de troca-correlação, isso é conhecida como correção do núcleo

$$\tilde{V}_{ps}^l(\vec{r}) = V_{ps}^l(\vec{r}) - \int d\vec{r}' \frac{\rho_v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - v_{xc}(\rho_v + \rho_c), \quad (2.148)$$

Para detalhar mais o procedimento de Bachelet-Hamann-Schulter (BHS) utilizaremos um enfoque não relativístico.

## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

---

(a) Partimos da equação

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] u_l(r) = \varepsilon_l u_l(r) \quad (2.149)$$

onde a função normalizada  $u_l(r)$  é definida como  $r$  multiplicado pela função de onda de valência.

(b) Escolhemos uma função analítica de corte dada por:

$$f_l \left( \frac{r}{r_c} \right) = \exp \left[ - \left( \frac{r}{r_c} \right)^l \right] \quad (2.150)$$

(c) Para cada  $l$  escolhemos um raio de corte  $r_c$ , tipicamente de 0,5 a 1,0 vezes o raio do pico mais externo de  $u_l(r)$ .

(d) O potencial original  $V(r)$  é modificado e toma a forma:

$$V_{ps}^{1l}(r) = \left[ -f_l \left( \frac{r}{r_c} \right) \right] V(r) + c_l f_l \left( \frac{r}{r_c} \right), \quad (2.151)$$

onde  $c_l$  é uma constante. Vemos, então, que o potencial  $V_{1l}^{ps}(r)$  converge para  $V(r)$  quando  $r > r_c$ .

(e) Substituindo  $V_{1l}^{ps}(r)$  na equação radial de Schrödinger ficamos com:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{ps}^{1l}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] P_{ps,1l}(r) = \varepsilon_{1l} P_{ps,1l}(r) \quad (2.152)$$

Entre as soluções da equação acima, a função  $P_{ps,1l}(r)$  é uma solução sem nós. A constante  $c_l$  é, então, ajustada para que  $P_{ps,1l}(r)$  nos forneça uma energia  $\varepsilon_{1l}$  igual à energia original  $\varepsilon_l$ . Desta maneira, temos que a propriedade (i) do pseudopotencial fica satisfeita.

Comparando as equações (2.149) e (2.152), vemos que  $P_{ps,1l}(r)$  e  $u_l(r)$  satisfazem à mesma equação para  $r > r_c$ , com as mesmas condições de contorno. Portanto, nessa região, as duas funções diferem apenas por uma constante multiplicativa:

$$\gamma_l P_{ps,1l}(r) \rightarrow u_l(r), \quad r > r_c \quad (2.153)$$

Isso significa que a pseudofunção  $P_{ps,1l}(r)$  ainda não satisfaz a propriedade (ii). Defina-

## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

mos então uma nova função  $g_l(x)$  dada por:

$$g_l\left(\frac{r}{r_c}\right) = \left(\frac{r}{r_c}\right)^{l+1} \exp\left[-\left(\frac{r}{r_c}\right)^l\right] \quad (2.154)$$

A pseudofunção de onda  $P_{ps,1l}(r)$  pode agora ser modificada e toma a forma:

$$P_{ps,2l}(r) = \gamma_l \left[ P_{ps,1l}(r) + \delta_l g_l\left(\frac{r}{r_c}\right) \right]. \quad (2.155)$$

A constante  $\delta_l$  é a menor solução da Eq. (2.156) que garante a normalização de  $P_{ps,2l}$ :

$$\gamma_l^2 \int_0^\infty \left[ P_{ps,1l}(r) + \delta_l g_l\left(\frac{r}{r_c}\right) \right]^2 = 1 \quad (2.156)$$

O pseudopotencial  $V_{ps}^{2l}(r)$  que produz a pseudofunção de onda sem nós com autovalor  $\varepsilon_l$  pode ser obtido através da equação radial de Schrödinger:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{ps}^{2l}(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] P_{ps,2l}(r) = \varepsilon_{2l} P_{ps,2l}(r) \quad (2.157)$$

Adotando o mesmo procedimento obteremos o potencial  $V_{ps}^{2l}(r)$  onde  $P_{ps,2l}$  e  $\varepsilon_{2l}$  satisfazem as condições (i) e (ii). Para obter o pseudopotencial final a pseudodensidade de carga de valência é calculada utilizando a função de onda  $w_{2l}$ . Os potenciais de Coulomb e de troca são então subtraídos do potencial  $V_{2l}^{ps}(r)$ . O potencial que substitui o caroço do átomo é então dado por:

$$V_{ion}^l(r) = V_{ps}^{2l}(r) - \frac{4\pi}{r} \int_0^r \rho(r') (r')^2 dr' - 4\pi \int_r^\infty \rho(r') r' dr' - \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (7.109) \quad (2.158)$$

onde

$$\rho(r) = \sum_l n_l \left[ \frac{P_{ps,2l}}{r} \right]^2 \quad (2.159)$$

com  $n_l$  o número de ocupação do orbital. Vamos agora fazer um estudo mais detalhado da propriedade (iii) e de sua consequência. Seja a equação de Schrödinger (unidades atômicas):

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\varepsilon) \right] \varphi_\varepsilon = \varepsilon \varphi_\varepsilon \quad (2.160)$$

## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

---

onde estamos escrevendo  $V(\varepsilon)$  para indicar o potencial solução para o autovalor  $\varepsilon$ . Considere um potencial  $V \neq V(\varepsilon)$ . Podemos escrever:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V\right] \varphi_\varepsilon = \varepsilon \varphi_\varepsilon \quad (2.161)$$

e correspondentemente,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V\right] \varphi_{\varepsilon+\delta\varepsilon} = (\varepsilon + \delta\varepsilon) \varphi_{\varepsilon+\delta\varepsilon} \quad (2.162)$$

Multiplicando pela esquerda a Eq. (2.161) por  $\varphi_{\varepsilon+\delta\varepsilon}^*$ , tomando o seu complexo conjugado e multiplicando pela esquerda (2.162) por  $\varphi_\varepsilon$ , obtemos:

$$\varphi_{\varepsilon+\delta\varepsilon} \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V\right] \varphi_\varepsilon^* = \varepsilon \varphi_{\varepsilon+\delta\varepsilon} \varphi_\varepsilon^* \quad (2.163)$$

e

$$\varphi_\varepsilon^* \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V\right] \varphi_{\varepsilon+\delta\varepsilon} = (\varepsilon + \delta\varepsilon) \varphi_\varepsilon^* \varphi_{\varepsilon+\delta\varepsilon} \quad (2.164)$$

Subtraindo (2.163) de (2.164) e integrando no volume  $V_c$  do caroço de raio  $r_c$ , temos:

$$-\frac{1}{2} \int \left[ \varphi_\varepsilon^* \nabla^2 \varphi_{\varepsilon+\delta\varepsilon} - \varphi_{\varepsilon+\delta\varepsilon} \nabla^2 \varphi_\varepsilon^* \right] d^3r = \int \delta\varepsilon \varphi_\varepsilon^* \varphi_{\varepsilon+\delta\varepsilon} d^3r. \quad (2.165)$$

Usando o teorema de Green chegamos a:

$$-\frac{1}{2} \oint \left[ \varphi_\varepsilon^* \frac{\partial}{\partial r} \varphi_{\varepsilon+\delta\varepsilon} - \varphi_{\varepsilon+\delta\varepsilon} \frac{\partial}{\partial r} \varphi_\varepsilon^* \right] da = \int \delta\varepsilon \varphi_\varepsilon^* \varphi_{\varepsilon+\delta\varepsilon} d^3r \quad (2.166)$$

Dividindo por  $\delta\varepsilon$  e tomando o limite  $\delta\varepsilon \rightarrow 0$ , segue que:

$$-\frac{1}{2} \oint \lim_{\delta\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\delta\varepsilon} \left[ \varphi_\varepsilon^* \frac{\partial}{\partial r} \varphi_{\varepsilon+\delta\varepsilon} - \varphi_{\varepsilon+\delta\varepsilon} \frac{\partial}{\partial r} \varphi_\varepsilon^* \right] da = \int \varphi_\varepsilon^* \varphi_\varepsilon d^3r \quad (2.167)$$

## 2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CRISTAIS

ou

$$-\frac{1}{2} \oint \left[ \varphi_\varepsilon^* \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon \partial r} \varphi_\varepsilon - \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \varphi_\varepsilon \frac{\partial}{\partial r} \varphi_\varepsilon^* \right] da - \frac{1}{2} \lim_{\delta \varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\delta \varepsilon} \oint \left[ \varphi_\varepsilon^* \frac{\partial}{\partial r} \varphi_\varepsilon - \varphi_\varepsilon \frac{\partial}{\partial r} \varphi_\varepsilon^* \right] da = \int \varphi_\varepsilon^* \varphi_\varepsilon d^3 r \quad (2.168)$$

Mas,

$$\oint [\varphi_\varepsilon^* \nabla \varphi_\varepsilon - \varphi_\varepsilon \nabla \varphi_\varepsilon^*] \hat{r} da = \oint \vec{J} \cdot \hat{r} da = \int \nabla \cdot \vec{J} d^3 r \quad (2.169)$$

pela equação da continuidade:

$$\nabla \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (2.170)$$

Então:

$$\oint \vec{J} \cdot \hat{r} da = - \int \frac{\partial \rho}{\partial t} d^3 r \quad (2.171)$$

Como  $\varphi_\varepsilon$  é um estado estacionário  $\partial \rho / \partial t = 0$ . Logo,

$$\lim_{\delta \varepsilon \rightarrow 0} \oint \frac{1}{\delta \varepsilon} \left[ \varphi_\varepsilon^* \frac{\partial}{\partial r} \varphi_\varepsilon - \varphi_\varepsilon \frac{\partial}{\partial r} \varphi_\varepsilon^* \right] da = 0 \quad (2.172)$$

E a Eq. (2.168) fica:

$$-\frac{1}{2} \oint \left[ \varphi_\varepsilon^* \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon \partial r} \varphi_\varepsilon - \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \varphi_\varepsilon \frac{\partial}{\partial r} \varphi_\varepsilon^* \right] da = \int \varphi_\varepsilon^* \varphi_\varepsilon d^3 r \quad (2.173)$$

que integrada nos a Eq. (2.146), ou seja,

$$-2\pi \left[ P_l^2(\varepsilon, r) \frac{d}{d\varepsilon} \left\{ \frac{d}{dr} \ln \left( \frac{P_l(\varepsilon, r)}{r} \right) \right\} \right]_{r_c} = \int_0^{r_c} P_l^2(\varepsilon, r) dr \quad (2.174)$$

com  $P_l(r) = rR_l(r)$ ,  $R_l(r)$  sendo a solução da equação radial de Schrödinger para a energia  $\varepsilon$  o qual é regular em  $r = 0$ . A consequência a Eq.(2.174) é que se dois potenciais  $V_1$ , e fornecem soluções  $P_l^{(a)}$  e  $P_l^{(b)}$  com a mesma carga integrada dentro de umi esfera de raio  $r_0$  ( para  $P_l^{(a)}(r_0) = P_l^{(b)}(r_0)$  ), a variação linear da energia em torno de  $\varepsilon$  de suas mudanças de fase

de espalhamento (em  $r$ ) é idêntica.

Isso significa que, como a pseudofunção de onda é igual à função de onda real para  $r$  maior que o raio de caroço, quando ambas estão normalizadas fica garantido que a carga integrada é idêntica para  $r_0 > r_c$  e então as propriedades de espalhamento do pseudopotencial e do potencial real têm a mesma variação da energia em primeira ordem, quando transferidas para outro sistema.

## 2.6 Propriedades Ópticas dos Materiais

As propriedades ópticas são aquelas que caracterizam como os materiais respondem a uma radiação externa, emitindo, absorvendo, refletido ou alterando a polarização da luz. Os fenômenos de reflexão, refração e absorção da luz em materiais, podem ser descritos macroscopicamente através das equações de Maxwell. No caso em que a onda propaga num meio real, metálico, semicondutor ou mesmo isolante, sempre existe perda. Esta perda pode ser descrita por uma densidade de corrente, relacionada ao campo elétrico através da condutividade [55, 60, 61]. O campo elétrico variando somente na direção  $x$  é descrito por,

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(x, t)}{\partial x^2} = \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}(x, t)}{\partial t^2} + \mu\sigma \frac{\partial \vec{E}(x, t)}{\partial t} \quad (2.175)$$

Na região visível do espectro eletromagnético, os efeitos magnéticos são desprezíveis, de modo que podemos considerar  $\mu = \mu_0$ . Substituindo a Eq.(2.175) a solução de campo harmônico na direção  $x$  obtemos,

$$k^2 = \mu_0\epsilon\omega^2 + i\omega\mu_0\sigma = \frac{\epsilon}{c^2}\omega^2 + i\omega\mu_0\sigma \quad (2.176)$$

onde  $c = 1/\sqrt{\mu_0\epsilon_0}$  é a velocidade da luz no vácuo e  $\epsilon = \epsilon/\epsilon_0$  é a **constante dielétrica** do material. Num meio sem perdas a razão entre  $k$  e  $\omega$  leva à definição do **índice de refração  $n$** , através do **índice de refração complexo**,

$$N(\omega) = \left( \epsilon + i \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2.177)$$

## 2.6. PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MATERIAIS

---

Num meio material, o vector de onda do fóton é

$$k = \frac{\omega}{c} N(\omega) \quad (2.178)$$

O índice de refração complexo foi representado por  $N(\omega)$  para não confundir com o número de partículas  $n$  e também para explicitar sua dependência com  $\omega$ . Esta dependência não surge apenas do  $\omega$  que aparece no denominador do segundo termo da Eq.(2.177), mas também do fato de que  $\varepsilon(\omega)$  e  $\sigma(\omega)$  sempre variam com a frequência. A variação de  $\varepsilon$  e  $\sigma$  com a frequência que determina as propriedades ópticas dos materiais. Vamos agora explicitar as partes real e imaginária do índice complexo,

$$N(\omega) = n + i\kappa \quad (2.179)$$

Para relacionar às duas parcelas de  $N(\omega)$  com os parâmetros  $\varepsilon$  e  $\sigma$  do meio, elevamos da Eq.(2.177) e Eq.(2.179) ao quadrado e igualamos os dois,

$$N^2(\omega) = n^2 - \kappa^2 + i2n\kappa = \varepsilon + i\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}$$

Tanto  $\varepsilon$  quanto  $\sigma$  podem ser complexos. Fazendo  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$  e  $\sigma = \sigma' + i\sigma''$  e igualando as partes reais e imaginárias das duas formas de  $N^2(\omega)$  acima obtemos

$$n^2 - \kappa^2 = \varepsilon' - \frac{\sigma''}{\omega\varepsilon_0} \quad (2.180)$$

$$2n\kappa = \varepsilon'' + \frac{\sigma'}{\omega\varepsilon_0} \quad (2.181)$$

Para entender o significado de  $n$  e  $\kappa$ , substituímos na Eq.(2.179) na Eq.(2.178) e obtemos para o módulo do vetor de onda,

$$k = \frac{\omega n}{c} + i\frac{\omega \kappa}{c} \equiv k' + ik''$$

O campo elétrico da onda, passa a ser, com  $k$  na direção  $x$ ,

$$\begin{aligned} \vec{E}(x, t) &= \text{Re} \left[ \vec{E}_0 e^{i\frac{\omega}{c}nx - i\omega t} \right] e^{-\frac{\omega}{c}\kappa x} \\ &= \vec{E}_0 \cos \left( \frac{\omega}{c}nx - \omega t \right) e^{-\frac{\omega}{c}\kappa x} \end{aligned} \quad (2.182)$$

Vemos então que o campo é descrito por uma função harmônica cuja amplitude decai



## 2.6. PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MATERIAIS

---

exponencialmente durante a propagação. Note que  $n$ , a parte real de  $N(\omega)$ , é a razão entre a velocidade da luz  $c$  e a velocidade de fase  $v_f = \omega/k' = c/n$ , e, portanto, é o próprio índice de refração.

A Eq.(2.182) mostra que  $\kappa$ , a parte imaginária de  $N(\omega)$ , produz um decaimento exponencial na amplitude do campo. Por esta razão ele é chamado coeficiente de amortecimento. Para compreender o significado de  $\kappa$ , vamos estudar o que ocorre com a energia da onda. A grandeza que exprime a energia transportada por uma onda eletromagnética é o vetor de Poynting  $\vec{S}$ , definido pela relação,

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \quad (2.183)$$

O módulo de  $\vec{S}$  é igual à energia por unidade de área e por unidade de tempo transportada pela onda. Para uma onda plana num meio sem perdas,  $\vec{S}$  tem a mesma direção que o vetor propagação  $\vec{k}$  e tem módulo dado por

$$S(\vec{r}, t) = \frac{n}{c\mu_0} \vec{E}_0^2 \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \phi) \quad (2.184)$$

o que mostra que  $S$  varia harmonicamente no tempo e no espaço. A intensidade de uma onda como o valor médio do módulo do vetor de Poynting. Sendo o valor médio do cosseno ao quadrado igual a  $1/2$ , temos que a intensidade da onda

$$I = \langle S \rangle = \frac{n}{2c\mu_0} E_0^2 \quad (2.185)$$

Esta relação mostra que em meio sem perdas, a intensidade de uma onda harmônica plana é constante, ou seja, não varia no espaço nem no tempo. É possível relacionar a intensidade de um feixe de luz com o fluxo de fótons. Um feixe com intensidade  $I$  e área da seção reta  $A$  tem potência média  $P = IA$ . Sendo  $\omega$  a frequência angular da onda, a energia de cada fóton é  $\hbar\omega$ . Portanto, o fluxo de fótons, definido como o número de fótons  $\Phi$  que atravessa uma seção reta do feixe, por unidade de tempo e por unidade de área é dado por:

$$\Phi = \frac{I}{\hbar\omega} \quad (2.186)$$

O número de fótons por unidade de tempo não varia ao longo do feixe porque a

## 2.6. PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MATERIAIS

---

amplitude é constante. Este resultado não vale para um material com perdas, no qual  $N(\omega)$  tem partes real e imaginária. Neste caso, o cálculo do vetor de Poynting tem um complicador na defasagem entre os campos  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$  introduzida pela parte imaginária de  $N(\omega)$ . A intensidade de uma onda com campo dado pela Eq.(2.182) varia no espaço da seguinte forma,

$$I(x) = I(0)e^{-2\frac{\omega}{c}\kappa x} \equiv I(0)e^{-\alpha x} \quad (2.187)$$

Esta expressão mostra que  $\kappa$ , a parte imaginária de  $N(\omega)$ , produz ao longo de  $x$  um decaimento exponencial na amplitude da onda. A taxa de decaimento é caracterizada pelo **coeficiente de absorção**, definido por,

$$\alpha(\omega) = -\frac{1}{I} \frac{dI}{dx} = \frac{2k\omega}{c} \quad (2.188)$$

O coeficiente de absorção tem a dimensão do inverso de distância. O seu inverso,  $1/\alpha$ , é a distância característica de decaimento da intensidade da onda. Como a amplitude do campo elétrico varia com a raiz quadrada da intensidade, o comprimento característico da penetração do campo no material é dado por,

$$\delta = \frac{2}{\alpha} = \frac{c}{\omega\kappa}. \quad (2.189)$$

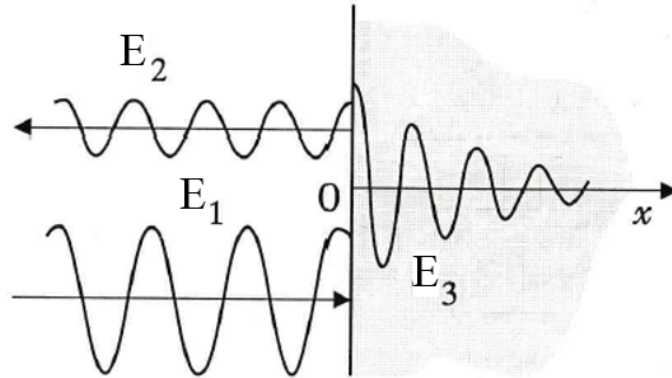
Na região visível do espectro eletromagnético os isolantes têm  $\sigma \simeq 0$ , e, portanto são transparentes ( $\alpha = 0$ ). Porém, na região ultravioleta, sua condutividade é finita e eles absorvem fortemente a radiação. O aumento da absorção e da constante dielétrica na região ultravioleta resulta num gradual aumento do índice de refração com a frequência na faixa visível.

Uma onda eletromagnética incidindo sobre a superfície de um material qualquer dá origem a uma onda refletida e outra refratada. As leis da óptica geométrica relacionam os ângulos de incidência, reflexão e refração, mas nada dizem em relação às intensidades das ondas. Para obter a relação entre as intensidades é preciso utilizar as condições de contorno na superfície decorrentes das equações de Maxwell. Vamos considerar o caso simples de onda com campo  $E_1 = \hat{y}E$  (no vácuo ou no ar) incidindo perpendicularmente na superfície plana de um material com índice de refração complexo  $N(\omega)$ , como mostrar na Fig. 2.11.

O cálculo dos campos refletidos  $\vec{E}_2 = \hat{y}E_2$  e transmitido (ou refratado)  $\vec{E}_3 = \hat{y}E_3$  é

## 2.6. PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MATERIAIS

Figura 2.11: Ilustração das ondas incidente, refletida e transmitida (refratada) na superfície de um material.



Fonte: figura extraída da referência [60]

muito semelhante ao do problema do elétron numa barreira de potencial. O campo complexo no ar, isto é, em  $x < 0$ , é,

$$E_y = E_1 e^{i\frac{\omega}{c}x - i\omega t} + E_2 e^{-i\frac{\omega}{c}x - i\omega t}$$

enquanto no material, suposto semi-infinito, ele é dado por (2.182) com (2.179)

$$E_y = E_3 e^{i\frac{\omega}{c}N(\omega)x - i\omega t}$$

Para obter  $\vec{E}_2$  e  $\vec{E}_3$  em função de  $\vec{E}_1$  é preciso aplicar as condições de contorno em  $x = 0$ . A continuidade do campo elétrico tangencial em  $x = 0$  dá

$$E_3 = E_1 + E_2 \quad (2.190)$$

Para impor a continuidade do campo  $H$  tangencial, usamos  $\sqrt{\varepsilon}$  substituído por  $N(\omega)$ . O resultado é,

$$N(\omega)E_3 = E_1 - E_2 \quad (2.191)$$

Da Eq.(2.190) e a Eq.(2.191) obtemos as amplitudes dos campos refletido e transmitido,

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{1 - N(\omega)}{1 + N(\omega)} \quad (2.192)$$

## 2.6. PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MATERIAIS

---

$$\frac{E_3}{E_1} = \frac{2}{1 + N(\omega)} \quad (2.193)$$

A **refletividade**  $R$  é definida pela razão entre as intensidades das ondas refletida e incidente. Usando a Eq.(2.192) obtemos,

$$R = \left| \frac{N(\omega) - 1}{N(\omega) + 1} \right|^2. \quad (2.194)$$

Em função das partes real e imaginária de  $N(\omega)$ , a refletividade pode ser escrita como,

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2}. \quad (2.195)$$

Note que  $R$  é uma grandeza adimensional que é frequentemente expressa em percentual. Por exemplo, vidro comum tem  $n \simeq 1,5$  e  $\kappa = 0$ , o que dá  $R \simeq 0,04$ , ou  $R = 4\%$ . A Eq. (2.195) mostra que a refletividade depende tanto do índice de refração quanto do coeficiente de extinção. No caso de metais em frequências abaixo da região visível, a absorção é muito forte, de modo que  $\kappa \gg n$ . Nesta situação, as parcelas em  $n$  na Eq. (2.195) podem ser desprezadas em presença de  $\kappa^2$  de modo que  $R \simeq 1$ . A refletividade próxima de 100% é precisamente uma das características marcantes dos metais. A transmissão é definida como a razão entre as intensidades das ondas transmitida e incidente, é relacionada com  $R$  por  $T = 1 - R$ .

A condutividade óptica é uma grandeza normalmente empregada na caracterização de materiais, desempenhando um importante papel nas transições intrabandas, sendo definida como:

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = -i\frac{\omega}{4\pi}(\varepsilon - 1) \quad (2.196)$$

A perda de energia ocasionada por um elétron que passa através de um meio dielétrico homogêneo é uma propriedade que pode ser obtida a partir da constante dielétrica complexa, sendo conhecida como função perda. A função dielétrica é então expressa da seguinte forma:

$$L(\omega) = \text{Im} \left( -\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (2.197)$$

Na prática, o coeficiente de absorção e a reflexão são as propriedades ópticas mais acessíveis, uma vez que podem ser determinadas caso se conheça as partes real e imaginária

## 2.7. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

do índice de refração. A descrição das interações de um fóton com elétrons se dá através de perturbações dependentes do tempo. O campo elétrico do fóton promove transições entre estados ocupados e virtuais, sendo o efeito do campo magnético muito pequeno. A parte imaginária da função dielétrica pode ser escrita como:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{\vec{k},v,c} \left| \langle \psi_k^c | \vec{u} \cdot \vec{r} | \psi_k^v \rangle \right|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega) \quad (2.198)$$

onde  $\vec{u}$  é o vetor que fornece a polarização do campo elétrico incidente e os índices  $v$  e  $c$  representam os estados de valência e de condução, respectivamente. As partes real e imaginária da função dielétrica estão ligadas pela transformação de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_1(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.199)$$

A radiação incidente quando polarizada necessita de um vetor em que define a direção do campo elétrico para a radiação que é incidida perpendicularmente ao cristal. Em uma amostra policristalina nenhuma direção precisa ser especificada sendo o campo elétrico isotrópico.

## 2.7 Espectroscopia Vibracional

Uma ligação química comporta-se como dois átomos unidos por uma mola, oscilando com uma frequência característica que é dada por:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{e} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad (2.200)$$

onde  $k$  é a constante de força do oscilador e  $\mu$  corresponde à massa reduzida (soma dos inversos das massas). A constante de força é uma característica das ligações e influi nas frequências vibracionais correspondentes. Uma ligação tripla apresenta uma constante de força maior que uma ligação dupla, que, por sua vez, é maior do que uma ligação simples. Isso pode ser visto nas frequências típicas de estiramento das ligações  $\text{N} \equiv \text{N}$ ,  $\text{O} = \text{O}$  e  $\text{F} - \text{F}$ , iguais a  $2360 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1580 \text{ cm}^{-1}$  e  $892 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Os átomos leves, como o H, deslocam a frequência de vibração para valores mais elevados, como nos casos de  $\text{H} - \text{H}$ ,  $\text{N} - \text{H}$  e  $\text{O} - \text{H}$ , correspondendo a  $4395 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3131 \text{ cm}^{-1}$  e  $3452 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [62].

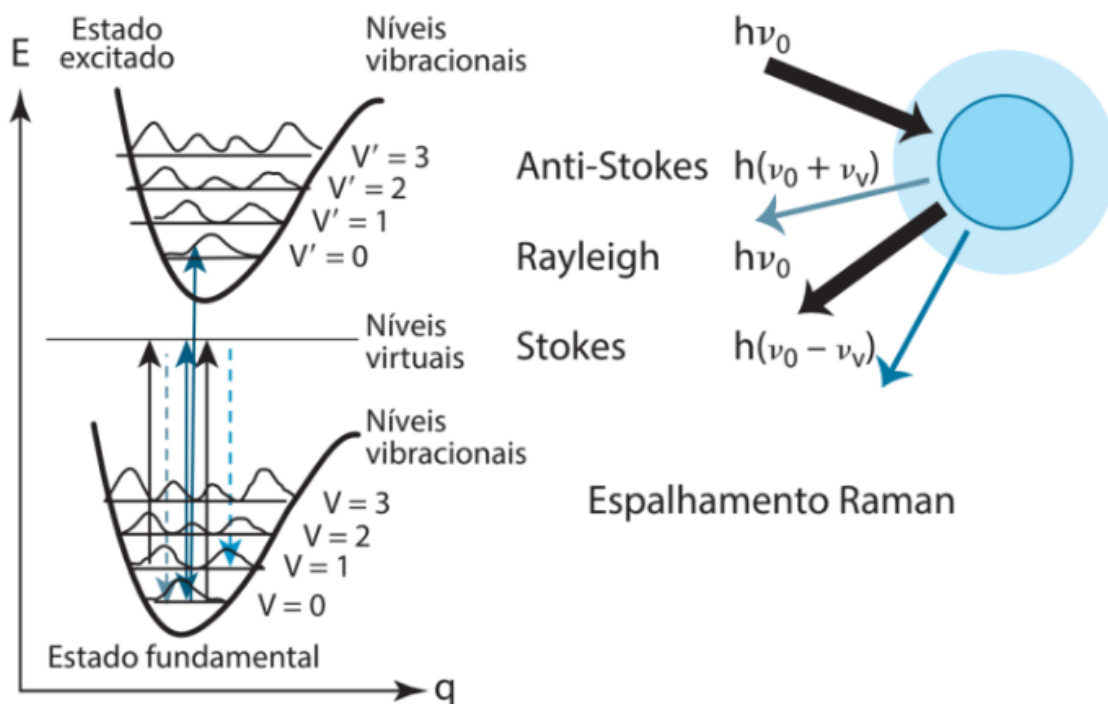
As energias vibracionais descrevem o potencial de um oscilador (ou mola) com uma

## 2.7. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

curva parabólica típica, ligeiramente distorcida. Isso se dá porque, quando a separação entre os átomos cresce muito, a força de ligação diminui até sua dissociação completa, gerando uma assimetria na curva de potencial. No entanto, essas energias são quantizadas, isto é, são descritas por níveis vibracionais expressos por números quânticos ( $v = 0, 1, 2, 3 \dots n$ ).

A Fig. 2.12 mostra as curvas de potencial, com os níveis vibracionais acoplados, para estados eletrônicos da molécula. O processo de excitação eletrônica é indicado pela seta maior, na vertical. Ao lado, está ilustrada a excitação decorrente da colisão do fóton, que gera estados virtuais envolvidos no fenômeno de espalhamento Raman. O decaimento para o estado fundamental pode chegar a níveis vibracionais ( $v$ ) diferentes do inicial. Essa diferença de energia vibracional do fóton espalhado registrada sob a forma de espectro Raman. Os fótons espalhados sem variação de energia (colisão elástica) constituem o espalhamento Rayleigh. Aqueles que apresentam perda ou ganho de energia (colisão inelástica) são chamados espalhamento Stokes e anti-Stokes, respectivamente.

Figura 2.12: A distribuição no estado eletrônico fundamental como nos estados eletrônicos excitados.



Fonte: Fonte: figura extraída da referência [62].

Os espectros vibracionais proporcionam uma impressão digital das moléculas e são usados rotineiramente para sua identificação. Para essa finalidade, um recurso bastante útil que auxilia a identificação analítica dos compostos é o uso de frequências de grupo. De modo geral, o espectro vibracional pode ser dividido em quatro regiões nas quais se localizam as frequências

## 2.7. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

---

características dos grupos funcionais representado na Fig. 2.13.

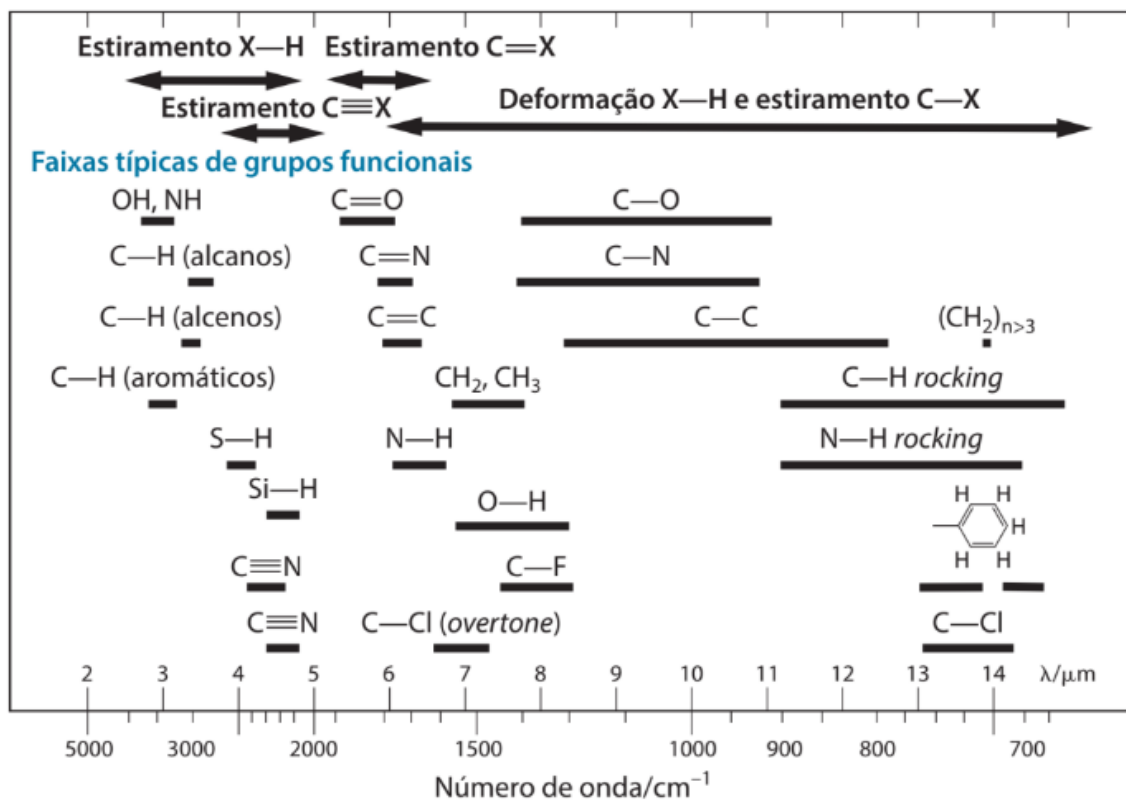
Na região entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $2500\text{ cm}^{-1}$  ocorrem os estiramentos envolvendo o átomo de hidrogênio em ligações do tipo X-H. O estiramento O-H é responsável por uma banda larga em torno de  $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ , ao passo que o estiramento N-H ocorre na faixa de  $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ , produzindo uma banda geralmente mais fina. O estiramento C-H é observado entre  $3100\text{ cm}^{-1}$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Na região de  $2500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  estão os estiramentos característicos de triplas ligações, em virtude de suas elevadas constantes de força. As ligações  $\text{C}\equiv\text{C}$  absorvem na faixa de  $2300\text{--}2050\text{ cm}^{-1}$ , ao passo que o grupo  $\text{C}\equiv\text{N}$  conduz a uma banda na faixa de  $2300\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ . Elas podem ser diferenciadas pelas intensidades, pois o estiramento  $\text{C}\equiv\text{N}$  é mais forte, comparado ao  $\text{C}\equiv\text{C}$  em virtude de sua polaridade. Algumas vibrações  $X-H$  envolvendo átomos mais pesados (como P e Si) também caem nessa região. Na região de  $2000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  estão localizados os estiramentos das duplas ligações. A ligação  $\text{C}=\text{O}$  apresenta uma banda na faixa de  $1830\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ . O estiramento  $\text{C}=\text{C}$  apresenta uma banda de menor intensidade ao redor de  $1650\text{ cm}^{-1}$  e pode não ser observado por razões de simetria ou polaridade. O estiramento  $\text{C}=\text{N}$  também cai bastante próximo, porém é geralmente mais intenso. Já a região de  $1500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  é a mais complexa, pois envolve estiramento de ligações simples e modos de deformação, ambos sujeitos aos efeitos eletrônicos e estéricos nas moléculas. Em virtude de sua complexidade, os espectros nessa região acabam sendo mais úteis para identificação química [62, 63].

A análise da luz espalhada permite ter acesso aos níveis vibracionais da molécula, gerando um espectro vibracional característico, conhecido como espectroscopia Raman, descoberto pelo indiano Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970), ganhador do Nobel de Física em 1930. Esse tipo de espalhamento, em que o fóton espalhado tem menor energia, é denominado espalhamento Stokes. Pode acontecer de o fóton encontrar a molécula já no estado vibracional excitado. Assim, o espalhamento pode incorporar essa energia e conduzir ao espalhamento anti-Stokes [62].

A probabilidade de ocorrer o espalhamento Raman é muito pequena por isso, os sinais decorrentes são muito fracos. No passado, um registro espectral exigia vários dias de coleta de sinais em placa fotográfica. Atualmente, com o advento dos lasers, a espectroscopia Raman tornou-se bastante prática e popular, superando as limitações da baixa intensidade de sinal. A informação espectral obtida é semelhante à informação da espectroscopia vibracional

## 2.8. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Figura 2.13: Frequências vibracionais características com as faixas típicas dos grupos vibracionais mais comuns.



Fonte: figura extraída da referência [62].

(infravermelho), porém, incorpora outras regras de seleção que tornam os espectros distintos. Ao contrário da espectroscopia no infravermelho, as transições envolvendo vibrações totalmente simétricas são permitidas na espectroscopia Raman. A comparação dos espectros infravermelho e Raman permite avaliar a presença de centro de simetria nas moléculas. Uma grande vantagem da espectroscopia Raman é possibilitar o monitoramento de amostras dissolvidas em água, o que é muito difícil na espectroscopia vibracional [62].

## 2.8 Propriedades Termodinâmicas

A compreensão das propriedades termodinâmicas é extremamente importante em aplicações tecnológicas e está relacionada às propriedades vibracionais dos materiais [64],[65]. Para entender melhor o efeito térmico no cristal, algumas propriedades termodinâmicas foram obtidas através de cálculos de fônons dentro da estrutura. É bem conhecido que a capacidade térmica aumentam com o aumento da temperatura, devido às vibrações térmicas do fônon. Em altas temperaturas ( $T > 400K$ ), o efeito anarmônico é suprimido, e a capacidade térmica de volume constante  $C_V$  se aproxima do limite clássico de Dulong-Petit (para sólidos monoatômicos



## 2.8. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

$C_V = 3Nk_B$ , onde  $N$  é o número de átomos por célula e  $k_B$  é a constante de Boltzmann). No baixo limite de temperatura,  $C_V$  é proporcional a  $T^3$ , enquanto em temperaturas intermediárias sua dependência da temperatura é governada por vibrações detalhadas da rede atômica, cuja dependência pode ser determinada a partir de experimentos. Os potenciais termodinâmicos da entalpia ( $H$ ), entropia ( $S$ ), energia livre ( $F$ ), capacidade térmica ( $C_V$ ) e temperatura de Debye ( $\Theta_d$ ) em função da temperatura [66]. O software CASTEP produz a energia eletrônica total a zero Kelvin, cujas contribuições vibracionais para as propriedades termodinâmicas são avaliadas para calcular ( $H$ ), ( $S$ ), ( $F$ ), ( $C_V$ ) ( $\Theta_d$ ). Para a entalpia  $H$ , temos

$$H(T) = E_{tot} + E_{zp} + \int \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} N(\omega) d\omega, \quad (2.201)$$

onde  $E_{zp}$  é a energia vibracional dos pontos zero,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\hbar$  é a constante de Planck e  $N(\omega)$  é a densidade de estados de fônons. A contribuição vibracional para a energia livre de Helmholtz  $F$  é dada por:

$$F(T) = E_{tot} + E_{zp} + k_B T \int N(\omega) \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] d\omega, \quad (2.202)$$

enquanto para entropia  $TS = U - F$ , obtemos a contribuição da vibração para a entropia,

$$TS(T) = k_B T \left\{ \int \frac{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} N(\omega) d\omega - \int N(\omega) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] d\omega \right\} \quad (2.203)$$

Preferimos usar  $TS(T)$  em vez de  $S(T)$  para enfatizar a contribuição dos potenciais termodinâmicos. Por outro lado, a capacidade calorífica de volume constante ( $C_V$ ), em função de  $T$ , foi calculada a pressão zero. A contribuição da rede para  $C_V$  é

$$C_V(T) = k_B \int \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right]^2} N(\omega) d\omega \quad (2.204)$$

Uma representação comum dos dados experimentais sobre a capacidade térmica é baseada na comparação da capacidade térmica real, conforme definido pela Eq. 2.204, aos previstos pelo modelo de Debye é dado por [67]

$$C_V^{\text{Debye}}(T) = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.205)$$

onde  $N$  é o número de átomos por célula. Além disso  $x_D = \Theta_D/T$  com  $\Theta_D$  sendo a chamada temperatura de Debye. Isso leva ao conceito de temperatura dependente  $\Theta_D(T)$ , cujo perfil pode ser obtido substituindo a capacidade calorífica  $C_V(T)$  encontrada na Eq.(2.204) em Eq. (2.205).

## 2.9 Metodologia

Os cálculos da simulação computacional foram realizados usando o código CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package ) [68–70]. Neste código, as equações de Kohn-Sham (KS) são resolvidas baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [38, 39] expandindo as funções de onda dos elétrons de valência em um conjunto básico de ondas planas. Os pseudopotenciais de norma conservada [71] foram adotados para descrever os elétrons do núcleo em cada átomo. Dois funcionais de troca-correlação foram levadas em consideração: a aproximação de densidade local (LDA) com funcional de troca e correlação desenvolvida por Ceperley-Alder-Perdew-Zunger (CAPZ) [47, 48] e a aproximação generalizada do gradiente (GGA), através do funcional de troca e correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [52].

A estrutura foi otimizada para encontrar a energia mínima total através de um cálculo DFT usando ondas planas com funcional LDA-CAPZ , GGA-PBE com a correção de dispersão semi-empírica de Tkatchenko e Scheffler (GGA+TS) [53] para melhorar a descrição das interações não covalentes. A otimização da geometria estava considerando uma tolerância de  $5 \times 10^{-6}$  eV/átomo no processo de auto-consistência. Além disso, foram adotados os seguintes limites de convergência ao longo dos estágios do processo de auto-consistência: a mudança da energia total é menor que  $5 \times 10^{-6}$  eV/átomo, força máxima por átomo abaixo 0,01 eV/Å, pressão menor a 0,02 GPa e deslocamento atômico máximo abaixo  $5 \times 10^{-4}$  Å. As configurações de valência eletrônica consideradas foram: H -  $1s^1$ , C -  $2s^2 2p^2$ , N -  $2s^2 2p^3$ , O -  $2s^2 2p^4$ , S -  $2s^2 2p^4$  e Cl -  $3s^2 3p^5$ . Um conjunto de base de onda plana foi adotado para representar os orbitais KS, escolhemos a energia de corte igual a 830 eV, sua qualidade sendo ajustada para consistência conforme o volume da célula unitária muda durante a otimização. A avaliação das integrais no espaço recíproco foi realizada usando um Monkhorst-Pack [72] foi definido um grade em  $1 \times 1 \times 1$  na primeira zona de Brillouin (BZ), o suficiente para garantir a convergência.

Após otimização das geometrias, avaliamos a estrutura de banda eletrônica e a densidade de estados (total e parcial por orbital e por átomo), bem como a função dielétrica, o espectro de absorção, o índice de refração, a condutividade e função perda para luz polarizada ao longo da

## 2.9. METODOLOGIA

---

direção 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina. As propriedades ópticas e eletrônicas do cristal de DNS-Cl foram obtidas individualmente para os funcionais LDA e GGA + TS, adotando uma energia de corte de 830 eV. Por outro lado, as propriedades do infravermelho (IR) e Raman foram calculadas apenas pelo funcional GGA + TS, adotando um ponto de corte de 1000 eV. Da mesma forma, adotamos uma energia de corte de 1000 eV para cálculos termodinâmicos, bem como um conjunto de pontos  $\mathbf{k}$  de  $1 \times 1 \times 1$ . No próximo capítulo ser á apresentado os resultados obtidos neste trabalho.

---

---

## CAPÍTULO 3

---

# RESULTADOS E DISCUSSÕES

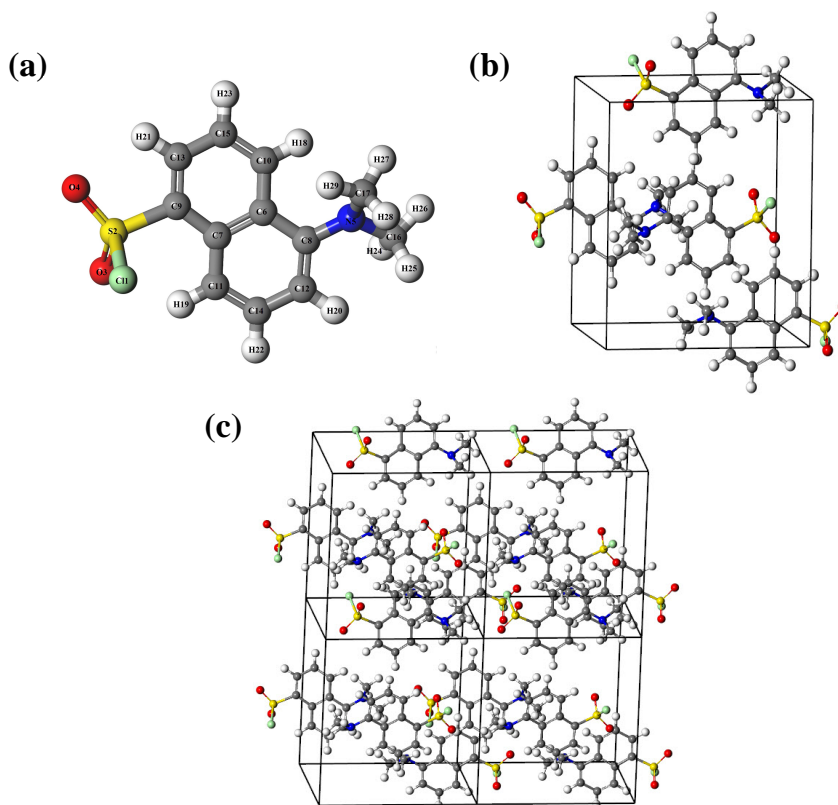
Neste capítulo abordaremos as propriedades eletrônicas, ópticas, vibracionais e termodinâmicas obtidas no estudo da estrutura cristalina do DNS-Cl ortorrômbica. Os resultados foram alcançados através de cálculos *ab initio*, obtidos através do formalismo da DFT, utilizando as aproximações GGA/PBE+TS e LDA-CAPZ. O software CASTEP (Cambridge Sequencial Total Energy Package) [68–70] foi utilizado para realização dos cálculos teóricos e obtenção das otimizações das geometrias e dos parâmetros da estrutura cristalina. Baseando-se nos pseudopotenciais, este método torna possível a obtenção de algumas propriedades do material estudado, tais como: estrutura de bandas, densidade de estados parcial e total, propriedades ópticas (absorção óptica e a função dielétrica), vibracionais (os espectros infravermelho e Raman) e termodinâmicas (entalpia, entropia, energia livre, capacidade térmica e a temperatura de Debye).

### 3.1 Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina da DNS-Cl ortorrômbica é composta por quatro moléculas por célula unitária (116 átomos), cujo grupo espacial é  $P2_12_12_1$ . OS parâmetros de rede da célula unitária são:  $a=11,59 \text{ \AA}$ ,  $b=12,60 \text{ \AA}$  e  $c=9,98 \text{ \AA}$ , sendo os ângulos da célula unitária ( $\alpha = \beta = \gamma = 90$ ), fornecendo um volume de célula unitária igual a  $1457,38 \text{ \AA}^3$ . Para representar os orbitais de KS usamos um pseudopotencial baseado em ondas planas com uma energia de

### 3.2. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Figura 3.1: A estrutura cristalina ortorrômbica do DNS-Cl: (a) estrutura molecular com esquema de numeração de átomos, (b) célula unitária; (c) a célula unitária foi cultivada ao longo dos eixos  $a$  e  $b$ .



Fonte: própria.

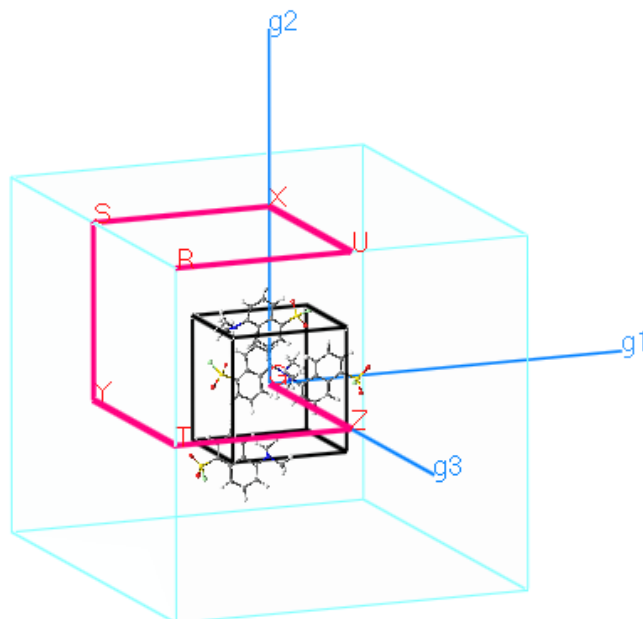
corde de 830 eV, sua qualidade sendo ajustada para consistência conforme o volume da célula unitária muda durante a otimização. Na primeira BZ foi efetuada a integração por meio de uma amostragem de pontos  $k$  de Monkhorst-Pack[72] foi definido um grade em  $1 \times 1 \times 1$ , para garantir a qualidade e convergência da estrutura eletrônica. Na Fig.3.1 (a), temos a estrutura molecular da DNS-Cl, em (b) a célula unitária do cristal de DNS-Cl ortorrômbico, em (c) temos uma vista dos planos formados pelo cristal DNS-Cl ortorrômbica e a célula unitária foi cultivada ao longo dos eixos  $a$  e  $b$ .

## 3.2 Propriedades Eletrônicas

O estudo das propriedades eletrônicas dos materiais fornece um entendimento profundo sobre as propriedades físicas e a natureza das ligações no cristal. A estrutura de bandas eletrônica e densidade de estados (Density of States-DOS) desempenha o papel importante. A densidade de estados total (TDOS) e a densidade de estados parcial (PDOS) são apresentados para um melhor entendimento das propriedades eletrônicas [73].

### 3.2. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Figura 3.2: A primeira zona de Brillouin e a célula unitária do cristal do DNS-Cl ortorrômbica. Pontos de alta simetria da rede recíproca são indicados.



Fonte: própria.

Podemos obter informações importantes sobre as bandas de energia que os elétrons podem ocupar, bem como sobre as regiões proibidas através da representação gráfica dos níveis de energia eletrônica de KS como uma função do vetor espacial recíproco  $k$ . Escolhemos um caminho ao longo da primeira BZ, passando por um conjunto de pontos de alta simetria representado na Fig. 3.2, juntamente com uma representação da célula unitária para o cristal do DNS-Cl ortorrômbica. A estrutura de banda eletrônica de KS fornece uma imagem das auto-energias eletrônicas  $E(k)$  em função das componentes de um vetor de onda  $k$  na BZ.

Os pontos de alta simetria no espaço recíproco formando um caminho dentro da BZ para o cristal do DNS-Cl ortorrômbica para encontrar a estrutura de bandas de KS são:  $\Gamma(0, 0, 0)$ ,  $Z(0, 0, 1/2)$ ,  $T(-1/2, 0, 1/2)$ ,  $Y(-1/2, 0, 0)$ ,  $S(-1/2, 1/2, 0)$ ,  $X(0, 1/2, 0)$ ,  $U(0, 1/2, 1/2)$  e  $R(-1/2, 1/2, 1/2)$ . As estruturas de banda eletrônica de KS e a DOS, calculadas usando os funcionais de troca e correlação GGA+TS e LDA, são mostradas nas Fig. 3.3 e 3.4, respectivamente.

#### 3.2.1 Estrutura de Bandas

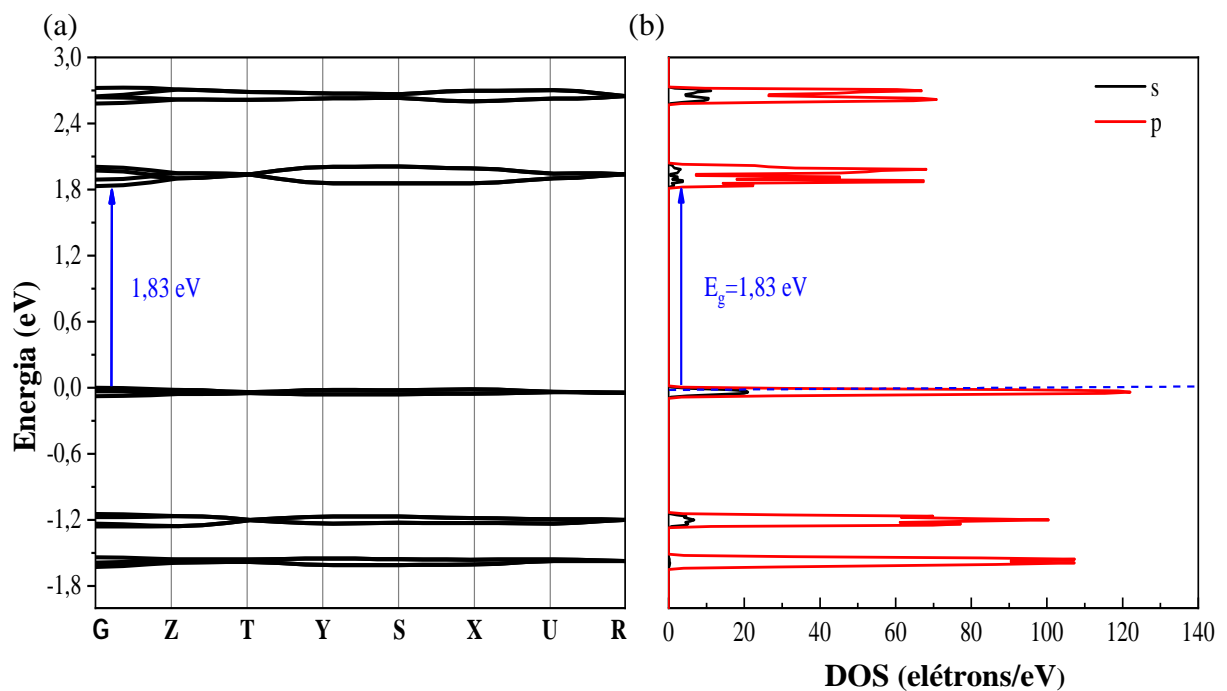
A estrutura de bandas eletrônica fornece informações importantes sobre as possíveis faixas de energia disponíveis para os elétrons ocuparem (ou seja, as bandas de energia) ou as

### 3.2. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

regiões de energia que não podem ser ocupadas (chamadas *gap*). Em isoladores e semicondutores, o *gap* eletrônico é medido pela diferença entre o máximo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM). Se os mínimos da banda de condução, bem como os máximos da banda de valência, estiverem posicionados em um mesmo ponto, é chamado de banda direta, em que a transição de elétrons ocorre facilmente sem desperdiçar a energia incidente. Se os máximos e mínimos de valência e banda de condução, não estiverem no mesmo ponto, isso indica natureza de banda indireta. No *gap* indireto, a transição de elétrons ocorre pelo desperdício de uma quantidade considerável de energia incidente [74, 75].

Calculamos a estrutura de bandas eletrônica para explicarmos as possíveis transições eletrônicas do cristal de DNS-Cl ortorrômbica nas direções de alta simetria na BZ foram obtidas usando o funcional GGA+TS sendo apresentadas juntamente com a DOS é mostrada na Fig. 3.3 por orbital *s* (linha sólida preta) e orbital *p* (linha sólida vermelha) dos átomos que compõem a estrutura cristalina, bem como  $\Gamma$  a energia variando de - 2 a 3 eV. O topo da banda de valência correspondente ao nível de Fermi  $E_F$  (linha tracejada horizontal) é definido como zero eV para garantir a energia mais alta para um elétron de valência.

Figura 3.3: Representação gráfica da estrutura de bandas (a) e densidade de estados parcial (b) com o orbital *s* (linhas sólida preta) e orbital *p* (linha sólida vermelha) do cristal de DNS-Cl obtido através do funcional GGA+TS.



Fonte: própria.

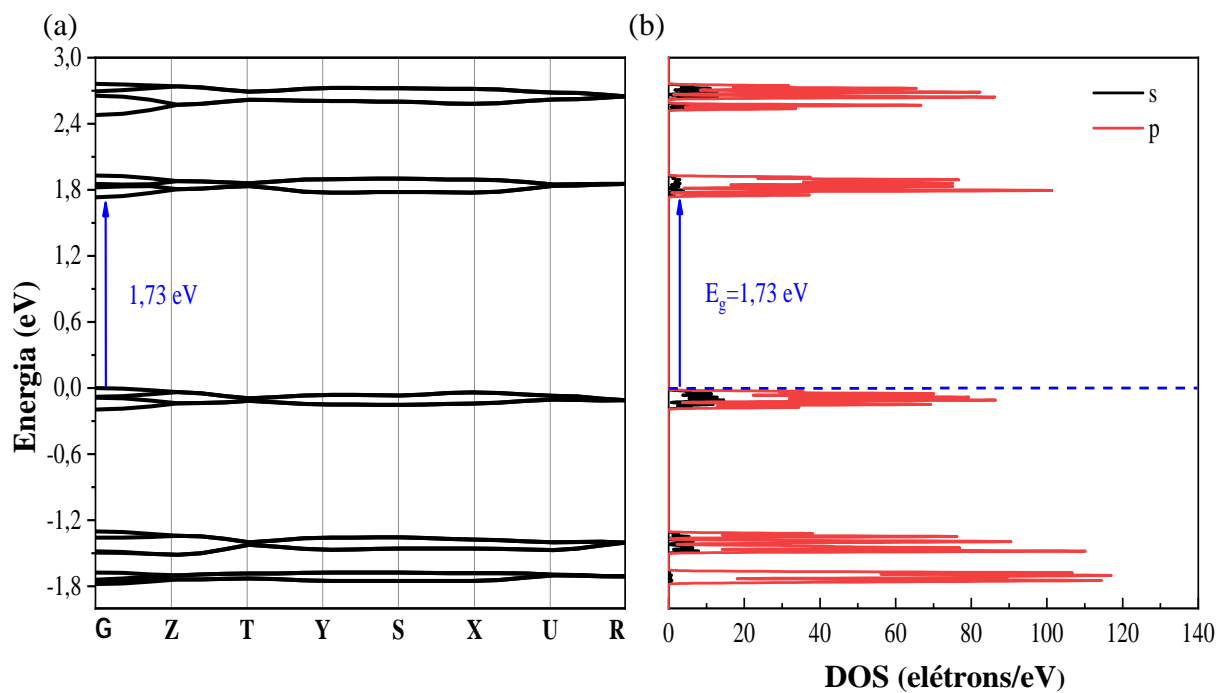
Na Fig.3.3 (a) representamos a estrutura de bandas para o funcional GGA+TS onde podemos observar a região do *gap* de energia do cristal igual a 1,83 eV, separando a banda de

### 3.2. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

condução da banda de valência. O  $E_F$  é definido como sendo o nível de energia acima do qual não há estados ocupados a temperatura  $T = 0$ . A VBM e a CBM ocorrem exatamente no ponto  $\Gamma$ , fazendo que o cristal tenha características de um material semiconductor de *gap* direto, tornando-se um candidato promissor para dispositivos optoeletrônicos.

O gráfico da DOS é representado na Fig.3.3 (b) por orbital que mostra os orbitais  $p$  tem contribuições e ocorre principalmente na região de alta energia na banda de valência e na região de menor energia na banda de condução. Por outro lado, o orbital  $s$  não contribui para a formação das bandas de energia na banda de valência. À medida que nos aproximamos do ponto mais alto da banda de valência, a contribuição dos orbitais  $p$  torna-se mais significativa. A contribuição mais significativa na base das bandas de condução é também formada pelos orbitais  $p$ .

Figura 3.4: Representação gráfica da estrutura de bandas (a) e densidade de estados parcial (b) com o orbital  $s$  (linhas sólida preta) e orbital  $p$  (linha sólida vermelha) do cristal de DNS-Cl obtido através do funcional de troca e correlação LDA.



Fonte: própria.

Para o funcional de troca e correlação LDA, a estrutura de bandas é mostrada na Fig. 3.4 (a) para o cristal de DNS-Cl juntamente com a DOS Fig. 3.4 (b). Os resultados obtidos para o funcional LDA foram semelhantes aos obtidos com o funcional GGA+TS, foi observado um *gap* direto de 1,73 eV, entre o ponto  $\Gamma$  da banda de valência e o ponto  $\Gamma$  da banda de condução. De acordo com a estrutura de bandas de energia para os funcionais GGA+TS e LDA podemos



### 3.2. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

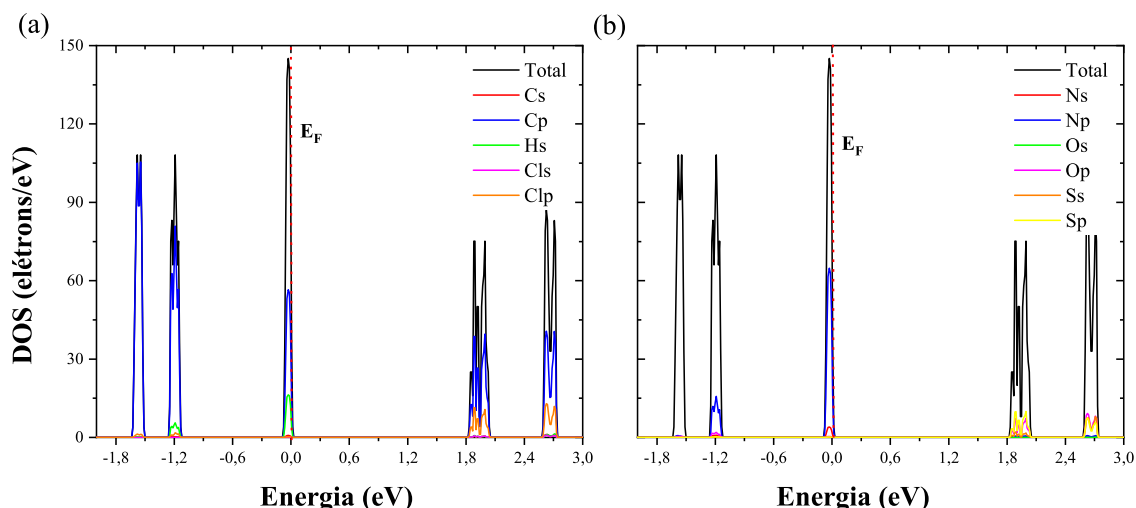
afirmar que o cristal de DNS-Cl ortorrômbico apresenta características semelhantes aos materiais semicondutores de *gap* direto. Em relação aos funcionais GGA+TS e LDA notamos que a diferença do *gap* é muito pequena.

Os materiais com o *gap* indireto são opticamente inativos sabe-se que a transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução ocorre via fônon. Uma vez que há uma perda significativa de energia incidente nessas transições. Assim, suas aplicações são limitadas em comparação com os materiais de *gap* direto que são opticamente ativos. O material de banda de *gap* direto são mais promissores para dispositivos optoeletrônicos que trabalham na região do UV [74].

#### 3.2.2 Densidade de Estados

Na Física do Estado Sólido a DOS desempenha um papel fundamental na análise das propriedades físicas do material. A DOS descreve o número de estados por intervalo de energia em cada nível de energia que está disponível para ser ocupado. O nível mais alto de energia na DOS significa que há muitos estados disponíveis para ser ocupado ou quando a DOS é zero significa que nenhum estado pode ser ocupado nesse nível de energia. O DOS total é escrito como a soma das contribuições atômicas [76].

Figura 3.5: A densidade de estados parcial e total do cristal de DNS-Cl. Os gráficos mostram as contribuições de cada átomo (a) C-*s*, C-*p*, H-*s*, Cl-*s*, Cl-*p* e a DOS Total e (b) N-*s*, N-*p*, O-*s*, O-*p*, S-*s*, S-*p* e a DOS Total calculado pelo funcional GGA+TS.



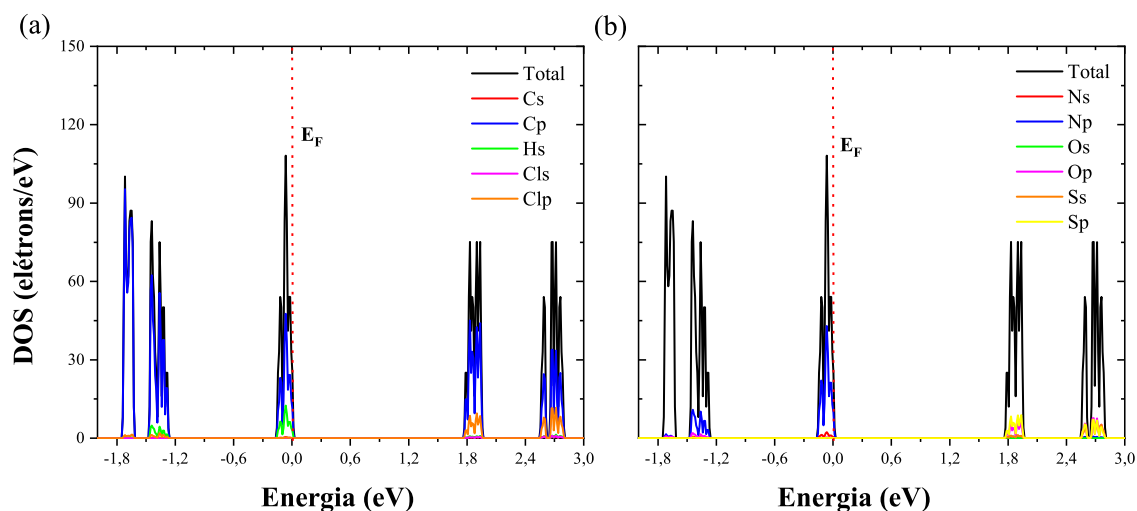
Fonte: própria.

A densidade de estados parcial e total do cristal de DNS-Cl são mostrados na Fig.3.5 para o funcional GGA+TS no intervalo de -2 eV a 3 eV, próximo ao nível Fermi  $E_F$  (linha

### 3.3. PROPRIEDADES ÓPTICAS

pontilhada vertical em vermelho definido em 0 eV). Os gráficos mostram as contribuições de cada átomo na Fig.3.5 (a) para os átomos C-*s*, H-*s*, Cl-*s*, Cl-*p* não há contribuições significativas para formação na transição do elétron da banda de valência para a banda de condução em relação a DOS total nessa faixa. A maior contribuição da DOS parciais se deve aos orbitais *p* dos átomos de carbono que apresenta o maior pico para o  $E_F$ . Influenciado nas características de material semiconductor. Na Fig.3.5 (b) temos os átomos N-*s*, O-*s*, O-*p*, S-*s*, S-*p* foi observado o mesmo comportamento não contribuições em relações a DOS Total. E a segunda maior contribuição é do orbital *p* do átomo de nitrogênio.

Figura 3.6: A densidade de estado parcial e total do cristal de DNS-Cl. Os gráficos mostram as contribuições de cada átomo (a) C-*s*, C-*p*, H-*s*, Cl-*s*, Cl-*p* e a DOS Total e (b) N-*s*, N-*p*, O-*s*, O-*p*, S-*s*, S-*p* e a DOS Total calculado pelo funcional LDA.



Fonte: própria.

Para o funcional LDA foi observa o mesmo comportamento dos orbitais C-*s*, H-*s*, Cl-*p*, O-*p* na Fig. 3.6 (a) e N-*s*, O-*s*, S-*s* e S-*p*, na Fig. 3.6 (b) não sendo observado contribuições para formação de banda de valência e na banda condução no  $E_F$ . A maior contribuição ainda se deve ao C-*p* que apresenta o maior pico para a energia de Fermi. O mesmo comportamento foi observado no funcional GGA+TS, resultado analisado na estrutura da banda eletrônica confirmando que o material tem características de um semiconductor.

### 3.3 Propriedades Ópticas

A investigação das propriedades ópticas de um material é muito importante para várias aplicações, como absorvedores, revestimentos ópticos, refletores e diferentes dispositivos optoeletrônicos. Para entender a resposta do material à radiação eletromagnética incidente, as

### 3.3. PROPRIEDADES ÓPTICAS

---

propriedades ópticas são essenciais. A resposta à radiação eletromagnética é medida pelos vários parâmetros ópticos com relação à energia do fóton, tais como partes real e imaginária da função dielétrica  $\varepsilon_1(\omega)$  e  $\varepsilon_2(\omega)$ , índice de refração complexo tendo parte real  $n(\omega)$  e coeficiente de extinção  $k(\omega)$ , partes real e imaginária da condutividade óptica  $\sigma_1(\omega)$  e  $\sigma_2(\omega)$ , refletividade  $R(\omega)$ , coeficiente de absorção  $\alpha(\omega)$  e a função perda de energia de elétron  $L(\omega)$  [77].

O estudo das funções ópticas ajuda a dar uma melhor compreensão da estrutura eletrônica de diferentes materiais. As propriedades ópticas com diferentes energias de fótons são calculadas pela função dielétrica complexa dependente da frequência,  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , que está intimamente relacionada à estrutura de banda eletrônica. O valor de pico da parte real  $\varepsilon_1(\omega)$  da constante dielétrica está relacionado à excitação de elétrons. A parte imaginária  $i\varepsilon_2(\omega)$  da função dielétrica é expressa como os elementos da matriz de momento entre os estados eletrônicos ocupado e desocupado [73, 78].

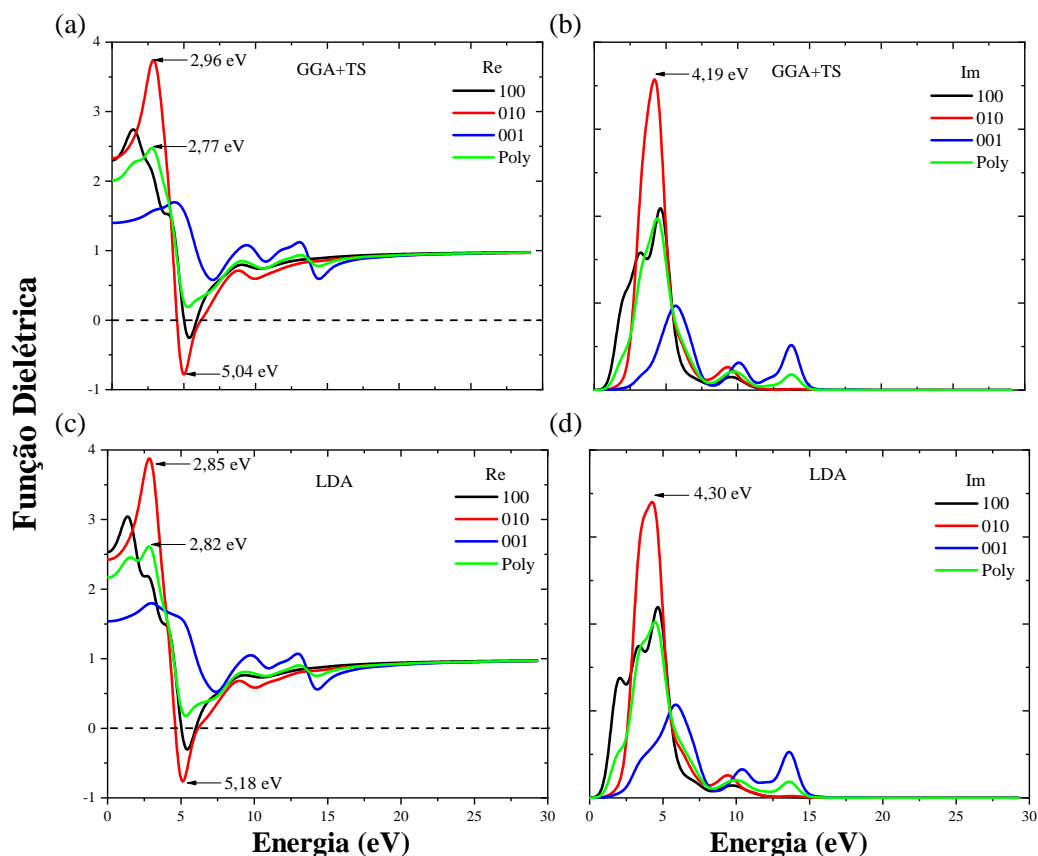
#### 3.3.1 Função Dielétrica

A função dielétrica é a propriedade mais geral dos sólidos que modifica a onda eletromagnética incidente e descreve as propriedades de polarização e absorção do material. A parte real  $\varepsilon_1(\omega)$  representa o quanto um material se torna polarizado quando um campo elétrico é aplicado, devido à criação de dipolos elétricos no material. A parte imaginária  $\varepsilon_2(\omega)$  está relacionada à absorção óptica do material. Quando um material é transparente,  $\varepsilon_2(\omega)$  é zero, tornando-se diferente de zero quando a absorção começa [73, 76, 79].

Na Fig.3.7 mostramos a função dielétrica para as componentes real (Re) e imaginária (Im) obtidas com os funcionais GGA+TS e LDA para o cristal de DNS-Cl, sendo calculados para radiação incidente polarizada ao longo dos direção 100 (linha preta sólida), 010 (linha vermelha sólida), 001 (linha azul sólida) e para uma amostra policristalina (linha verde sólida). A partir da Fig.3.7, é evidente que as características espectrais da radiação incidente polarizada paralela à direção 100 diferem daquelas radiações incidentes polarizada paralela à direção 001. Isso demonstra que as propriedades ópticas dos materiais estudados são significativamente anisotrópicas. Os espectros na região de baixa energia (região do infravermelho) surgem devido à transição intra-banda dos elétrons. Para o funcional GGA+TS na Fig.3.7 (a), a parte real  $\varepsilon_1(\omega)$  da função dielétrica apresenta valor máximo para energia fotônica 2,96 eV (intensidade máxima para polarização 010, igual a 3,73 ). O mínimo ocorre para energia de 5,04 eV (intensidade mínimo para polarização 010, de -0.78 eV). A parte imaginária de  $\varepsilon_2(\omega)$  da Fig.3.7 (b) possuir máximo

### 3.3. PROPRIEDADES ÓPTICAS

Figura 3.7: Componentes real (Re) e imaginária (Im) da função dielétrica calculada para funcional GGA+TS e LDA do DNS-Cl para luz polarizada incidente ao longo dos direção 100 (linha preta sólida), 010 (linha vermelha sólida), 001 (linha azul sólida) e para uma amostra policristalina (linha verde sólida).



Fonte: própria.

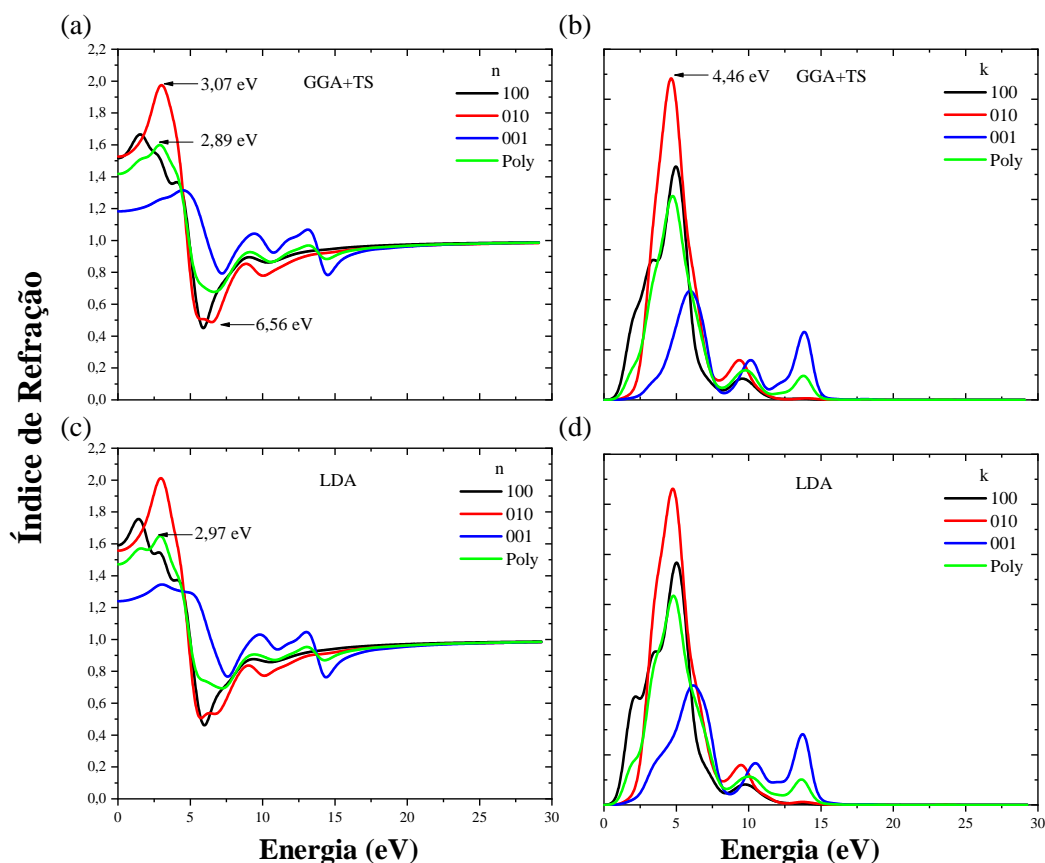
para energia de 4,19 eV (intensidade máximo igual a 3,57). O máximo da intensidade ocorre na direção 010 em relação as outras polarizações 100, 001 e poly que apresentam comportamentos semelhantes, ocorrendo pequenas variações de intensidade.

Para o funcional LDA na Fig.3.7 (c), foi observado o mesmo comportamento dos cálculos GGA+TS da Fig.3.7 (a). O mesmo comportamento observado para o funcional GGA+TS, em que os máximos ocorrem para o plano 010, é o que está sendo observado para o LDA. O valor máximo da parte real ocorre para energias fotônicas de 2,85 eV (intensidade máxima para polarização 010, igual a 3,87 eV). O mínimo de  $\epsilon_1(\omega)$  aparece em 5,18 eV (intensidade mínimo igual a -0,76). A parte imaginária de  $\epsilon_2(\omega)$  da Fig.3.7 (d) possui máximo mais intenso com energias 4,30 eV (intensidade máximo igual a 3,40 eV). Para energias fotônicas acima de 15 eV tanto a parte real, quanto a parte imaginária da função dielétrica convergem para valores constantes. Isso reforça que estrutura cristalina ortorrômbica do DNS-Cl apresenta características semicondutoras nas faixas de energia para as quais  $\epsilon_1(\omega) > 0$ .

### 3.3.2 Índice de Refração

O índice de refração de um meio óptico é um número adimensional e descreve como a luz ou qualquer outra radiação se propaga através desse meio [73, 76, 77]. A parte real do índice de refração índice  $n$ , não é zero em nenhuma energia, enquanto a parte imaginária do índice de refração, também conhecido como coeficiente de extinção índice  $k$  é zero em determinada energia. A parte real do índice de refração é uma medida da velocidade de fase da onda eletromagnética em um meio, enquanto a parte imaginária determina a diminuição da onda eletromagnética viajando através de um material. A função dielétrica complexa está relacionada às partes reais e imaginárias do índice de refração pela expressão,  $\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega)$  [77].

Figura 3.8: Índice de refração pelo parte real  $n$  e parte imaginaria  $k$  ao longo das direções 100 (linha preta sólida), 010 (linha vermelha sólida), 001 (linha azul sólida) e para uma amostra policristalina (linha verde sólida) usando os funcionais GGA+TS e LDA para o cristal de DNS-Cl.



Fonte: própria.

Portanto, em altas energias de fótons, as partes reais e imaginárias do índice de refração complexo diminuem, dado que a parte imaginária da constante dielétrica tende a zero, conforme mostrado na Fig. 3.8 são exibidos os cálculos do índice de refração da parte real  $n$  e a parte imaginária  $k$  da luz incidente polarizada ao longo da direção 100 (linha preta sólida), 010 (linha

### 3.3. PROPRIEDADES ÓPTICAS

---

vermelha sólida), 001 (linha azul sólida) e para uma amostra policristalina (linha verde sólida) usado os funcionais GGA+TS e LDA.

Para o funcional GGA+TS na Fig.3.7 (a) parte real  $n$  do índice de refração ao longo da direção 010 que apresenta o mesmo comportamento da função dielétrica e o pico máximo da energia de fóton é 3,07 eV (intensidade máxima para polarização 010, igual a 1,97). O mínimo ocorre para energia de 6,56 eV (intensidade mínimo para polarização 010, de 0,48 eV). A parte imaginária  $k$  possui máximo para energia de 4,46 eV (intensidade máximo igual a 1,28). A polarização 100, 001 e poly tem o mesmo comportamento em relação ao 010 e apresenta pequenas variações de intensidade. A origem das estruturas das partes imaginárias  $k$  da Fig.3.7 (b) são as mesmas para as partes imaginárias da função dielétrica complexa. O índice de refração encontrado para a amostra policristalina (linha verde sólida) foi de 2,97 eV para LDA da Fig.3.7 (c) e 2,89 eV para o GGA+TS na Fig.3.7 (a).

#### 3.3.3 Condutividade

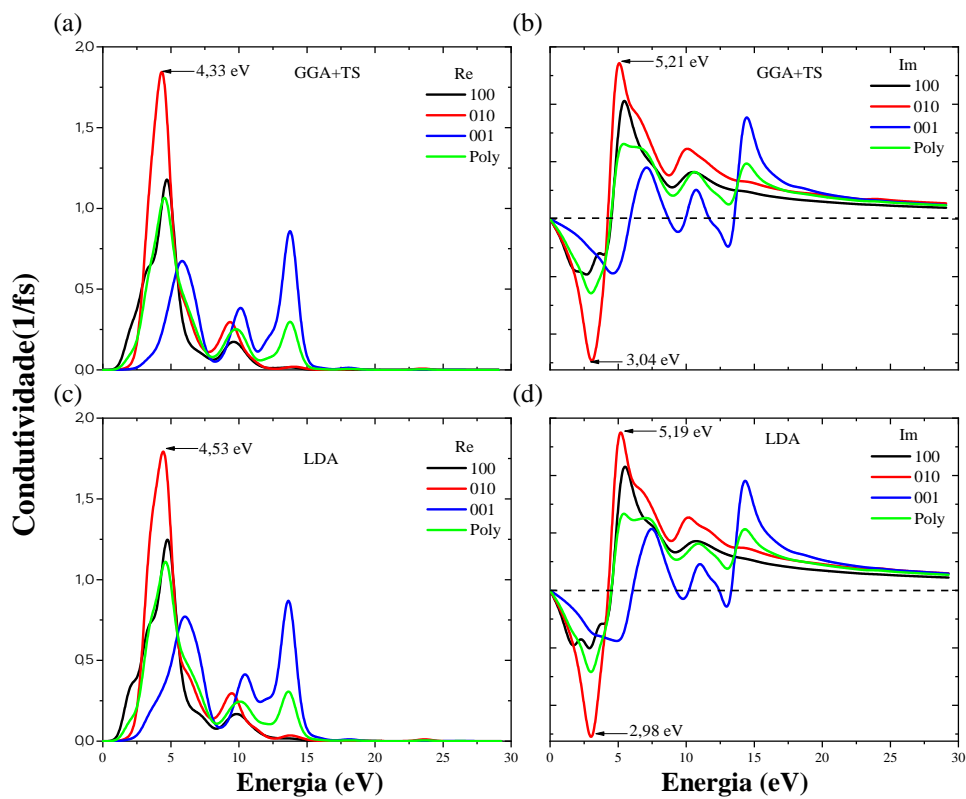
A condutividade óptica é um fenômeno optoeletrônico no qual a condutividade elétrica de um material aumenta devido à absorção da radiação eletromagnética [73, 76]. A estrutura de bandas do cristal de DNS-Cl apresenta um gap pequeno, a condutividade óptica encontrada com o funcional GGA+TS na Fig.3.9 (a) começa com energia dos fótons a partir de  $\sim 1,39$  eV para as direções 100 (linha preta sólida), 010 (linha vermelha sólida), 001 (linha azul sólida) e para uma amostra policristalina (linha verde sólida), conforme mostrado na Fig.3.9. Na aproximação LDA na Fig.3.9 (c), a condutividade óptica inicia com energia de fótons a partir de  $\sim 1,58$  eV.

A condutividade óptica mostrada na Fig.3.9 (a) onde tem a parte real (Re) para funcional GGA+TS ao longo da direção 010 (linha vermelha sólida) que apresenta o pico máximo para energia de 4,33 eV (intensidade máxima para polarização 010, igual a 1,84  $I/fs$ ). A parte imaginária da Fig.3.9 (b) possui máximo para energia de 5,21 eV (intensidade máximo igual a 1,07  $I/fs$ ) e o mínimo ocorre para energia de 3,04 eV (intensidade mínima na direção 010, igual a -0,98  $I/fs$ ).

No LDA, Fig.3.9 (c) ao longo da direção 010 (linha vermelha sólida) a parte real tem o pico máximo para energia de 4,53 eV (intensidade máxima para polarização 010, igual a 1,78  $I/fs$ ). A parte imaginária da Fig.3.9 (d) possui máximo para energia de 5,19 eV (intensidade máximo igual a 1,10  $I/fs$ ) e o mínimo ocorre em 2,98 eV (intensidade mínima na direção 010,

### 3.3. PROPRIEDADES ÓPTICAS

Figura 3.9: Condutividade óptica calculada para as componentes reais (Re) e imaginários (Im) dos funcionais GGA+TS e LDA do cristal de DNS-Cl para luz polarizada incidente ao longo dos planos 100 (linha preta sólida), 010 (linha vermelha sólida), 001 (linha azul sólida) e para uma amostra policristalina (linha verde sólida).



Fonte: própria.

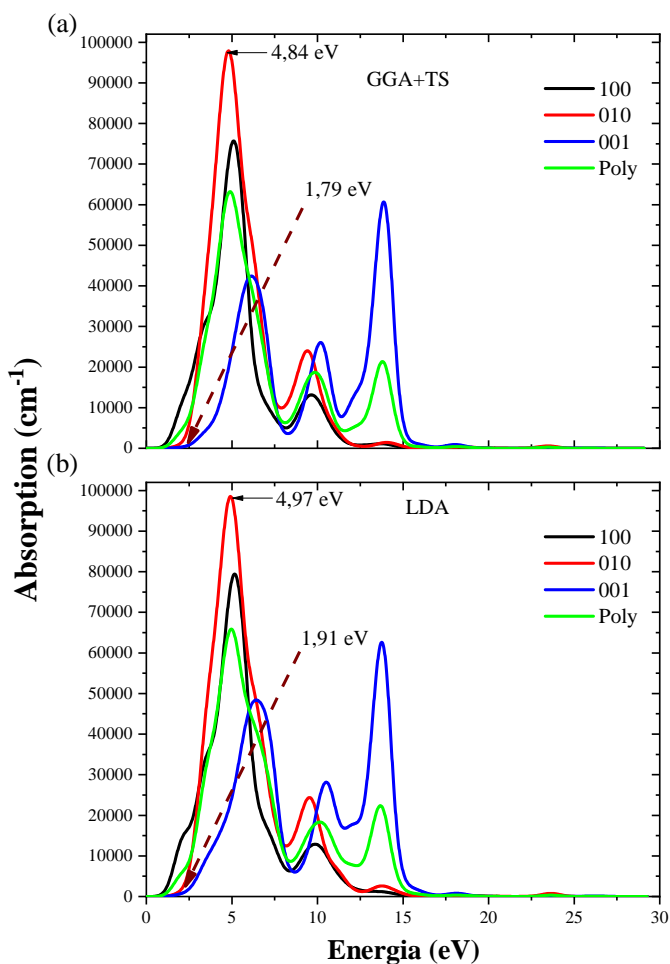
é  $-1,01 \text{ I/fs}$ ), valores bem similares ao GGA+TS. Apresentando o mesmo comportamento na direção de polarização 100, 001 e na amostra policristalina (poly) tendo pequenas variações de intensidade em relação a direção 010 tanto GGA+TS quanto no LDA.

A condutividade elétrica devido à absorção de energia dos fótons é pequena na faixa de energia entre 15 e 30 eV, não há condutividade óptica quando a energia do fóton é superior a 12 eV na direção 010 em relação outras direções 100, 001 e poly é maior que 15 eV se manter constante a condutividade tanto no funcional GGA+TS e LDA. De modo geral, quando ocorre a absorção de fóton com energia maior que a energia que mantém o elétron ligado ao átomo, este elétron salta para uma camada mais energética. Por outro lado, quando o elétron está em um estado de maior energia e encontra uma camada de menor energia desocupada, ocorre um decaimento com a liberação de um fóton.

### 3.3.4 Espectro de Absorção

O coeficiente de absorção fornece informações importantes sobre a eficiência ideal de conversão de energia solar e indica até que ponto a luz de uma energia ou comprimento de onda específico pode penetrar no material antes de ser absorvida [77, 80]. A Fig. 3.10 mostra uma comparação entre os funcionais GGA+TS e LDA calculada para espectro de absorção óptica do cristal de DNS-Cl para luz polarizada nas direções 100 (linha preta sólida), 010 (linha vermelha sólida), 001 (linha azul sólida) e para uma amostra policristalina (linha verde sólida).

Figura 3.10: Espectro de absorção óptica do cristal de DNS-Cl para luz polarizada incidente ao longo dos direções 100 (linha preta sólida), 010 (linha vermelha sólida), 001 (linha azul sólida) e para uma amostra policristalina (linha verde sólida) utilizando funcionais GGA+TS e LDA .



Fonte: própria.

Observamos para o funcional GGA+TS na Fig. 3.10 (a) um pico máximo de absorção em 4,84 eV ao longo da direção 010 (linha vermelha sólida) que apresenta maior intensidade em relação aos outros direções 100, 001 e para uma amostra policristalina. O espectro de absorção começa em torno de 1,79 eV que é o *gap* do material. Isso confirma que, o material



### 3.3. PROPRIEDADES ÓPTICAS

---

é parcialmente transparente na região visível. No funcional LDA na Fig. 3.10 (b) absorção óptica apresenta o mesmo comportamento do GGA+TS um pico mais alto de energia de 4,97 eV quando considerado a direção 010 (linha vermelha sólida) e o *gap* é 1,91 eV do material, que bem próximo ao valor obtido para GGA+TS. Para absorção de fótons com energia maior 14 eV, os planos de polarização 100, 010, 001 e a amostra policristalina se comportam de forma semelhante, para ambos os funcionais. Uma diminuição é observada na absorção óptica em aproximadamente 15 e 16 eV para GGA+TS e LDA, respectivamente.

#### 3.3.5 Espectros de Refletividade

Os espectros de refletividade óptica em função da energia do fóton são mostrados na Fig. 3.11, calculados ao longo das direções 100 (linha preta sólida), 010 (linha vermelha sólida), 001 (linha azul sólida) e para uma amostra policristalina (linha verde sólida) usando os funcionais GGA+TS e LDA para o cristal de DNS-Cl. A refletividade começa com um valor de  $\sim 0,043$  para o funcional GGA+TS, Fig. 3.11 (a), na direção 010 (linha vermelha sólida) que apresenta o pico com maior intensidade e aumenta para atingir o valor máximo de  $\sim 0,32$  na faixa de energia que começa a aumentar em 4 eV e decai exponencialmente em 6 eV.

Observamos o mesmo comportamento para funcional LDA, Fig. 3.11(b), na direção 010 (linha vermelha sólida) apresenta o mesmo que o funcional GGA+TS que é  $\sim 0,32$  o gráfico tem o comportamento em relações as outras direções 100, 001 e para uma amostra policristalina a energia que começa a aumentar 4 eV e decai exponencialmente em 6 eV. Assim, ambos os espectros de refletividade são semelhantes, e mostrando-se promissor como material de revestimento entre as regiões de 1,5 e 8,3 eV.

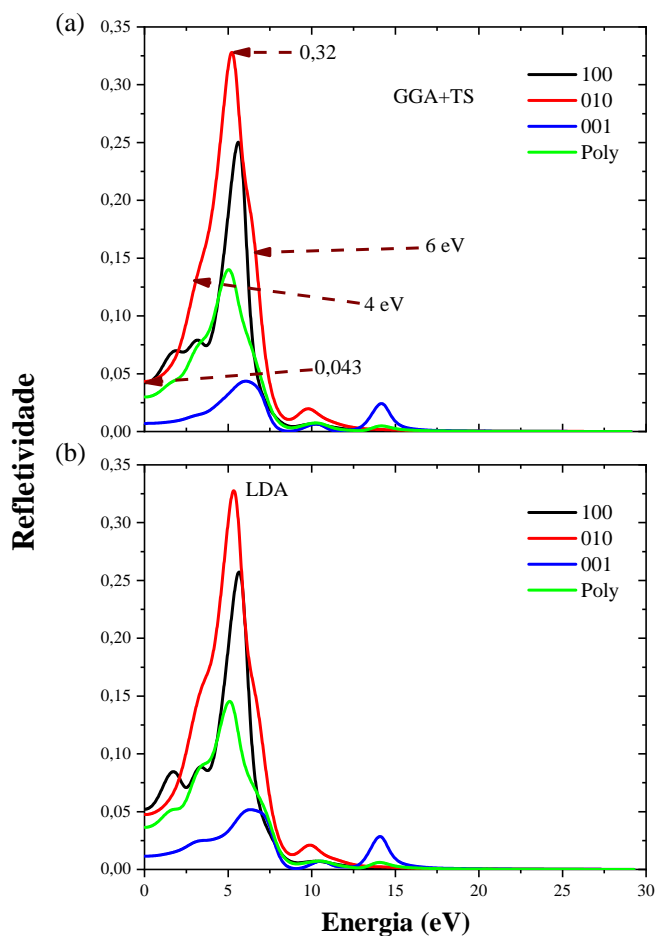
#### 3.3.6 Função Perda

A função perda de energia de elétrons é um fator importante que descreve a perda de energia de um elétron que atravessa rapidamente um material. Os picos relevantes nos espectros representam a característica associada à ressonância do plasma e a frequência correspondente é a chamada frequência do plasma [73, 81–83]. A frequência do plasma total  $\omega_p$ , ocorrendo quando  $\epsilon_2 < 1$  e  $\epsilon_1$  aproxima-se de zero. Portanto, o material torna-se transparente quando a frequência de fótons incidentes é maior que  $\omega_p$ .

O espectro de perda de energia é mostrado na Fig. 3.12 para polarização ao longo das

### 3.3. PROPRIEDADES ÓPTICAS

Figura 3.11: Espectros de Refletividade calculada ao longo das direções 100 (linha preta sólida), 010 (linha vermelha sólida), 001 (linha azul sólida) e para uma amostra policristalina (linha verde sólida) usado os funcionais (a) GGA+TS e (b) LDA para o cristal de DNS-Cl.

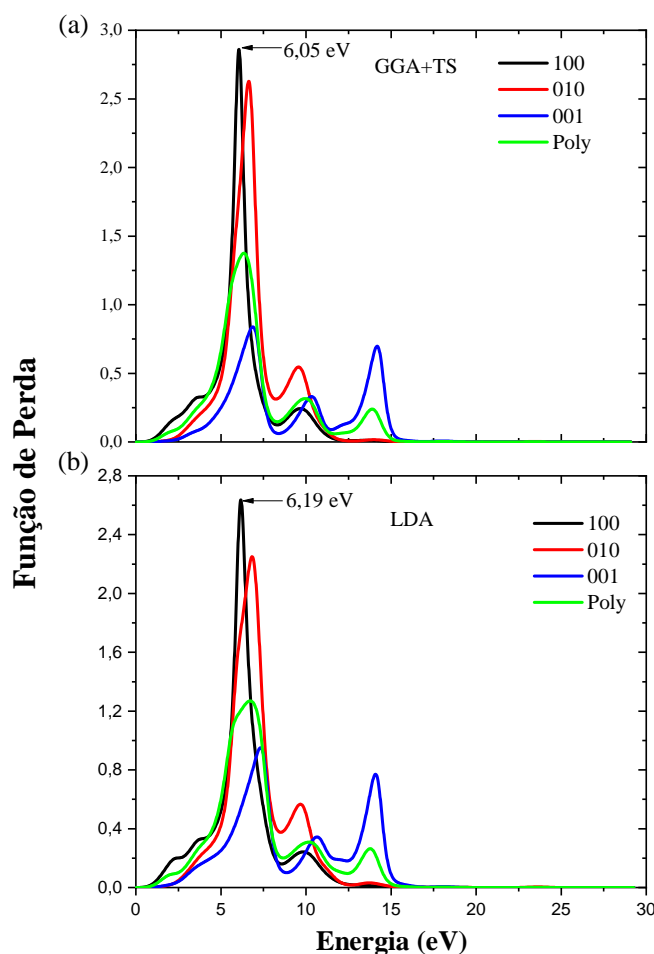


Fonte: própria.

direções 100 (linha preta sólida), 010 (linha vermelha sólida), 001 (linha azul sólida) e para uma amostra policristalina (linha verde sólida) usado os funcionais GGA+TS e LDA para o cristal de DNS-Cl. No gráfico da função perda de energia obtido com o cálculo GGA+TS Fig. 3.12 (a), a frequência de plasma efetiva  $\omega_p$  para o plano de polarização 100 (linha preta sólida) é o pico e ocorre para para energia de 6,05 eV. No gráfico da função perda para a aproximação LDA Fig. (b) a frequência de plasma efetivo  $\omega_p$  foi observado em 6,19 eV no direção 100 (linha preta sólida). Esse comportamento são observados em todas as polarizações nas direções 010, 001 e para uma amostra policristalina. Portanto, a partir do gráfico, podemos concluir que o material se torna transparente (a função de perda tende a zero) quando a frequência de fótons incidentes é maior que  $\omega_p$  em ambos os funcionais.

### 3.4. ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN

Figura 3.12: Função perda para polarização ao longo das direções 100 (linha preta sólida), 010 (linha vermelha sólida), 001 (linha azul sólida) e para uma amostra policristalina (linha verde sólida) usado os funcionais GGA+TS e LDA para o cristal de DNS-Cl.



Fonte: própria.

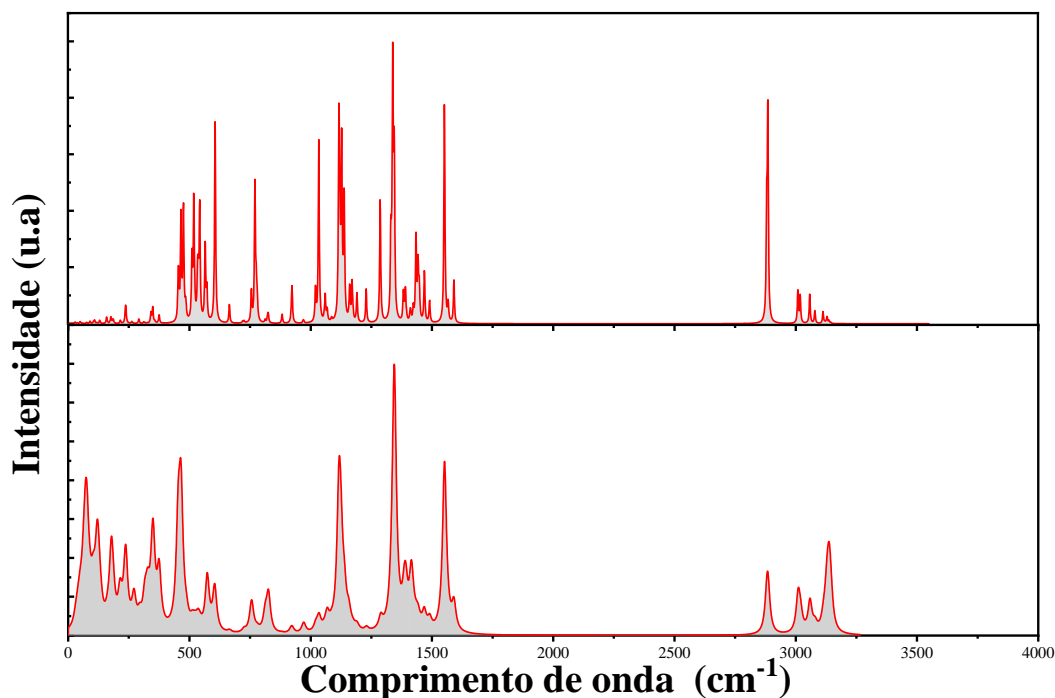
## 3.4 Espectros Infravermelho e Raman

Os modos vibratório, rotacional e de baixa frequência em moléculas e sólidos é investigada pela técnica da espectroscopia Raman. Os espectros Raman resultam do espalhamento inelástico de luz por moléculas vibratórias devido a mudanças em sua polarizabilidade e são comumente usados em física e química para fornecer uma impressão digital estrutural pela qual as moléculas podem ser identificadas. A espectroscopia infravermelho (IR) fornece informações sobre a porcentagem de transmissão de radiação em função do seu comprimento de onda, considerando apenas os modos de vibração que resultam em alterações no momento dipolar. Os picos em um gráfico da espectroscopia IR, chamados bandas de absorção, estão associados à absorção de energia para um comprimento de onda específico [32, 64, 84].

Na Fig.3.13 mostramos a espectroscopia IR e Raman obtido para o cristal ortorrômbico,

### 3.4. ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN

Figura 3.13: Espectros IR e Raman do cristal de DNS-Cl na faixa de 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: própria

considerando a faixa de comprimento de onda 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As atribuições dos modos de vibração ativos IR e Raman são descritas de acordo com:  $\tau$  – torção (torsion),  $\rho$  - balanço (rocking),  $\delta$  - deformação ou quebra,  $\omega$  - abanando (wagging),  $\sigma$  - tesoura (scissors) e  $\nu$  - estiramento ou alongamento (stretching). Os índices  $s$  e  $as$  denotam movimentos de vibração simétrico e antissimétrico, respectivamente.

Na tabela 3.1 são mostrados os modos normais juntamente com suas respectivas representações irreduzíveis dos modos ativos IR e Raman, para o cristal de DNS-Cl ortorrômbico. A estrutura cristalina tem 348 modos normais de vibração no vetor de onda  $\mathbf{k}=0$ , com 261 modos IR ativos e 345 modos Raman ativos,  $\Gamma_{IR,Raman} = 87(A + B_1 + B_2 + B_3)$ . O cristal possui três modos de vibração acústica e os demais são modos ópticos.

### 3.4. ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN

Tabela 3.1: Os modos normais de vibração do cristal de DNS-Cl ortorrômbico em  $\mathbf{k}=0$ , com o comprimento de onda em  $\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). A indicação das representações irredutíveis (Irrep) e modos ativos IR e Raman.

N	$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Irrep	IR	Raman	N	$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Irrep	IR	Raman
1	7,40	B2	N	N	175	970,30	B3	Y	Y
2	15,89	B1	N	N	176	970,65	A	N	Y
3	18,62	A	N	Y	177	970,66	B1	Y	Y
4	21,57	A	N	Y	178	971,00	B2	Y	Y
5	25,54	B1	Y	Y	179	972,43	A	N	Y
6	26,80	B3	N	N	180	972,94	B3	Y	Y
7	29,05	B3	Y	Y	181	1020,54	B3	Y	Y
8	29,62	B2	Y	Y	182	1020,76	B2	Y	Y
9	31,06	B1	Y	Y	183	1020,88	A	N	Y
10	35,57	A	N	Y	184	1020,91	B1	Y	Y
11	38,27	B2	Y	Y	185	1033,67	B1	Y	Y
12	40,20	B1	Y	Y	186	1034,02	B2	Y	Y
13	46,52	B3	Y	Y	187	1034,05	A	N	Y
14	50,54	B1	Y	Y	188	1034,54	B3	Y	Y
15	51,04	A	N	Y	189	1056,25	A	N	Y
16	51,08	B2	Y	Y	190	1056,75	B3	Y	Y
17	59,04	B1	Y	Y	191	1060,65	B1	Y	Y
18	61,24	B3	Y	Y	192	1061,06	B2	Y	Y
19	62,78	B2	Y	Y	193	1068,06	A	N	Y
20	69,69	A	N	Y	194	1068,55	B3	Y	Y
21	70,12	A	N	Y	195	1069,67	B2	Y	Y
22	72,06	B3	Y	Y	196	1069,80	B1	Y	Y
23	76,38	B3	Y	Y	197	1083,68	A	N	Y
24	77,03	B2	Y	Y	198	1083,93	B3	Y	Y
25	77,96	A	N	Y	199	1087,04	B1	Y	Y
26	78,14	B1	Y	Y	200	1087,61	B2	Y	Y
27	85,94	A	N	Y	201	1116,28	B1	Y	Y
28	87,91	B2	Y	Y	202	1116,65	A	N	Y
29	91,04	B3	Y	Y	203	1117,02	B2	Y	Y

### 3.4. ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN

---

30	91,04	B1	Y	Y	204	1117,88	B3	Y	Y
31	101,47	A	N	Y	205	1121,59	B1	Y	Y
32	105,32	B1	Y	Y	206	1124,42	A	N	Y
33	105,41	B2	Y	Y	207	1124,63	B2	Y	Y
34	109,01	B3	Y	Y	208	1128,78	B3	Y	Y
35	109,76	B3	Y	Y	209	1138,07	B1	Y	Y
36	116,66	B3	Y	Y	210	1138,87	A	N	Y
37	118,81	B2	Y	Y	211	1139,44	B2	Y	Y
38	123,33	A	N	Y	212	1139,68	B3	Y	Y
39	130,31	B2	Y	Y	213	1156,57	A	N	Y
40	130,86	B3	Y	Y	214	1157,24	B1	Y	Y
41	131,95	B1	Y	Y	215	1158,91	B2	Y	Y
42	132,06	A	N	Y	216	1158,99	B3	Y	Y
43	134,25	B2	Y	Y	217	1161,74	B2	Y	Y
44	135,79	B1	Y	Y	218	1161,84	B1	Y	Y
45	159,55	B2	Y	Y	219	1162,54	B3	Y	Y
46	160,66	B1	Y	Y	220	1162,78	A	N	Y
47	163,72	B3	Y	Y	221	1171,27	B1	Y	Y
48	164,57	A	N	Y	222	1171,59	B2	Y	Y
49	174,08	B2	Y	Y	223	1175,16	B3	Y	Y
50	176,92	B1	Y	Y	224	1176,36	A	N	Y
51	177,45	B3	Y	Y	225	1190,54	A	N	Y
52	177,98	A	N	Y	226	1191,83	B3	Y	Y
53	184,81	B1	Y	Y	227	1191,87	B1	Y	Y
54	184,91	A	N	Y	228	1193,12	B2	Y	Y
55	186,91	B3	Y	Y	229	1229,75	B1	Y	Y
56	187,61	B2	Y	Y	230	1229,88	B2	Y	Y
57	213,42	A	N	Y	231	1230,44	A	N	Y
58	213,47	B3	Y	Y	232	1230,52	B3	Y	Y
59	215,70	B1	Y	Y	233	1287,73	B3	Y	Y
60	216,24	B2	Y	Y	234	1289,06	A	N	Y
61	236,49	A	N	Y	235	1289,60	B2	Y	Y

### 3.4. ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN

---

62	236,93	B3	Y	Y	236	1290,74	B1	Y	Y
63	238,85	B2	Y	Y	237	1331,09	A	N	Y
64	239,20	B1	Y	Y	238	1331,46	B3	Y	Y
65	263,24	B3	Y	Y	239	1333,08	B1	Y	Y
66	264,01	A	N	Y	240	1333,10	B2	Y	Y
67	264,08	B2	Y	Y	241	1335,26	B1	Y	Y
68	264,80	B1	Y	Y	242	1336,00	A	N	Y
69	269,99	B3	Y	Y	243	1339,37	B3	Y	Y
70	271,64	A	N	Y	244	1339,42	B2	Y	Y
71	272,03	B2	Y	Y	245	1344,18	B2	Y	Y
72	273,45	B1	Y	Y	246	1344,49	B1	Y	Y
73	292,34	B2	Y	Y	247	1344,72	A	N	Y
74	293,11	B3	Y	Y	248	1345,91	B3	Y	Y
75	293,95	B1	Y	Y	249	1382,42	B2	Y	Y
76	294,59	A	N	Y	250	1383,57	B3	Y	Y
77	312,90	B3	Y	Y	251	1383,67	B1	Y	Y
78	315,23	B2	Y	Y	252	1384,52	A	N	Y
79	316,07	A	N	Y	253	1386,22	B1	Y	Y
80	317,83	B1	Y	Y	254	1386,27	A	N	Y
81	326,10	B2	Y	Y	255	1388,75	B2	Y	Y
82	326,61	B1	Y	Y	256	1389,00	B3	Y	Y
83	326,86	B3	Y	Y	257	1391,82	A	N	Y
84	327,66	A	N	Y	258	1391,96	B3	Y	Y
85	342,28	B2	Y	Y	259	1396,52	B1	Y	Y
86	342,44	B3	Y	Y	260	1396,54	B2	Y	Y
87	349,65	A	N	Y	261	1411,02	B2	Y	Y
88	349,83	B1	Y	Y	262	1413,49	B3	Y	Y
89	357,73	B2	Y	Y	263	1413,87	B1	Y	Y
90	358,24	B3	Y	Y	264	1415,34	A	N	Y
91	359,59	B1	Y	Y	265	1424,11	B1	Y	Y
92	360,69	A	N	Y	266	1424,14	B2	Y	Y
93	374,23	B3	Y	Y	267	1424,23	A	N	Y

### 3.4. ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN

---

94	374,92	A	N	Y	268	1424,52	B3	Y	Y
95	375,82	B2	Y	Y	269	1434,77	A	N	Y
96	376,51	B1	Y	Y	270	1434,96	B1	Y	Y
97	453,69	A	N	Y	271	1435,16	B2	Y	Y
98	454,82	B1	Y	Y	272	1435,31	B3	Y	Y
99	456,79	B2	Y	Y	273	1441,94	B1	Y	Y
100	456,90	B3	Y	Y	274	1442,84	A	N	Y
101	465,30	A	N	Y	275	1443,81	B3	Y	Y
102	466,13	B1	Y	Y	276	1443,94	B2	Y	Y
103	476,20	B3	Y	Y	277	1447,86	B2	Y	Y
104	476,91	B2	Y	Y	278	1448,56	B3	Y	Y
105	485,33	B1	Y	Y	279	1450,37	B1	Y	Y
106	486,70	B2	Y	Y	280	1451,01	A	N	Y
107	487,33	A	N	Y	281	1468,17	A	N	Y
108	487,46	B3	Y	Y	282	1469,16	B1	Y	Y
109	511,16	B2	Y	Y	283	1469,92	B3	Y	Y
110	511,44	B3	Y	Y	284	1470,54	B2	Y	Y
111	511,54	B1	Y	Y	285	1490,33	B3	Y	Y
112	511,76	A	N	Y	286	1490,35	A	N	Y
113	518,99	B3	Y	Y	287	1491,45	B2	Y	Y
114	520,20	A	N	Y	288	1491,50	B1	Y	Y
115	521,69	B2	Y	Y	289	1551,69	A	N	Y
116	522,82	B1	Y	Y	290	1552,46	B3	Y	Y
117	534,74	B3	Y	Y	291	1552,96	B1	Y	Y
118	535,35	A	N	Y	292	1554,15	B2	Y	Y
119	537,45	B2	Y	Y	293	1567,37	A	N	Y
120	537,92	B1	Y	Y	294	1567,42	B3	Y	Y
121	543,35	B1	Y	Y	295	1568,38	B1	Y	Y
122	543,80	A	N	Y	296	1568,60	B2	Y	Y
123	565,15	B2	Y	Y	297	1590,15	A	N	Y
124	566,33	B3	Y	Y	298	1590,35	B3	Y	Y
125	572,91	B2	Y	Y	299	1591,81	B2	Y	Y



### 3.4. ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN

---

126	573,35	B3	Y	Y	300	1592,21	B1	Y	Y
127	573,46	B1	Y	Y	301	2881,29	B2	Y	Y
128	573,57	A	N	Y	302	2881,38	B3	Y	Y
129	604,22	A	N	Y	303	2881,45	A	N	Y
130	605,38	B1	Y	Y	304	2881,59	B1	Y	Y
131	607,00	B2	Y	Y	305	2885,55	A	N	Y
132	607,03	B3	Y	Y	306	2885,66	B1	Y	Y
133	665,37	A	N	Y	307	2886,49	B3	Y	Y
134	665,61	B1	Y	Y	308	2886,54	B2	Y	Y
135	665,86	B3	Y	Y	309	3009,95	B2	Y	Y
136	666,24	B2	Y	Y	310	3009,99	B3	Y	Y
137	720,88	B2	Y	Y	311	3009,99	A	N	Y
138	724,73	A	N	Y	312	3010,00	B1	Y	Y
139	725,77	B3	Y	Y	313	3019,72	A	N	Y
140	726,23	B1	Y	Y	314	3019,72	B2	Y	Y
141	756,48	B3	Y	Y	315	3019,74	B1	Y	Y
142	756,48	A	N	Y	316	3019,76	B3	Y	Y
143	756,62	B2	Y	Y	317	3058,88	B3	Y	Y
144	756,65	B1	Y	Y	318	3058,89	B2	Y	Y
145	771,20	B1	Y	Y	319	3058,92	A	N	Y
146	773,94	B3	Y	Y	320	3058,95	B1	Y	Y
147	775,34	A	N	Y	321	3080,10	B3	Y	Y
148	776,83	B2	Y	Y	322	3080,12	A	N	Y
149	780,65	B3	Y	Y	323	3080,12	B2	Y	Y
150	780,89	A	N	Y	324	3080,13	B1	Y	Y
151	780,93	B2	Y	Y	325	3113,68	A	N	Y
152	781,18	B1	Y	Y	326	3113,69	B3	Y	Y
153	812,26	B2	Y	Y	327	3113,85	B2	Y	Y
154	812,49	A	N	Y	328	3113,86	B1	Y	Y
155	813,08	B3	Y	Y	329	3121,66	A	N	Y
156	814,02	B1	Y	Y	330	3121,68	B3	Y	Y
157	822,87	B2	Y	Y	331	3122,22	B1	Y	Y

### 3.4. ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN

---

158	823,14	B1	Y	Y	332	3122,22	B2	Y	Y
159	826,06	A	N	Y	333	3128,59	B1	Y	Y
160	826,13	B3	Y	Y	334	3128,71	B2	Y	Y
161	877,76	A	N	Y	335	3130,33	B2	Y	Y
162	877,91	B3	Y	Y	336	3130,38	B1	Y	Y
163	883,16	B2	Y	Y	337	3130,52	A	N	Y
164	883,21	B1	Y	Y	338	3130,64	B3	Y	Y
165	919,57	B1	Y	Y	339	3130,75	B3	Y	Y
166	919,90	B2	Y	Y	340	3130,81	A	N	Y
167	920,80	A	N	Y	341	3138,06	A	N	Y
168	921,33	B3	Y	Y	342	3138,14	B3	Y	Y
169	923,41	A	N	Y	343	3138,83	B1	Y	Y
170	923,80	B1	Y	Y	344	3138,83	B2	Y	Y
171	924,02	B3	Y	Y	345	3145,50	A	N	Y
172	925,19	B2	Y	Y	346	3145,53	B3	Y	Y
173	968,86	B2	Y	Y	347	3145,61	B2	Y	Y
174	968,95	B1	Y	Y	348	3145,63	B1	Y	Y

---

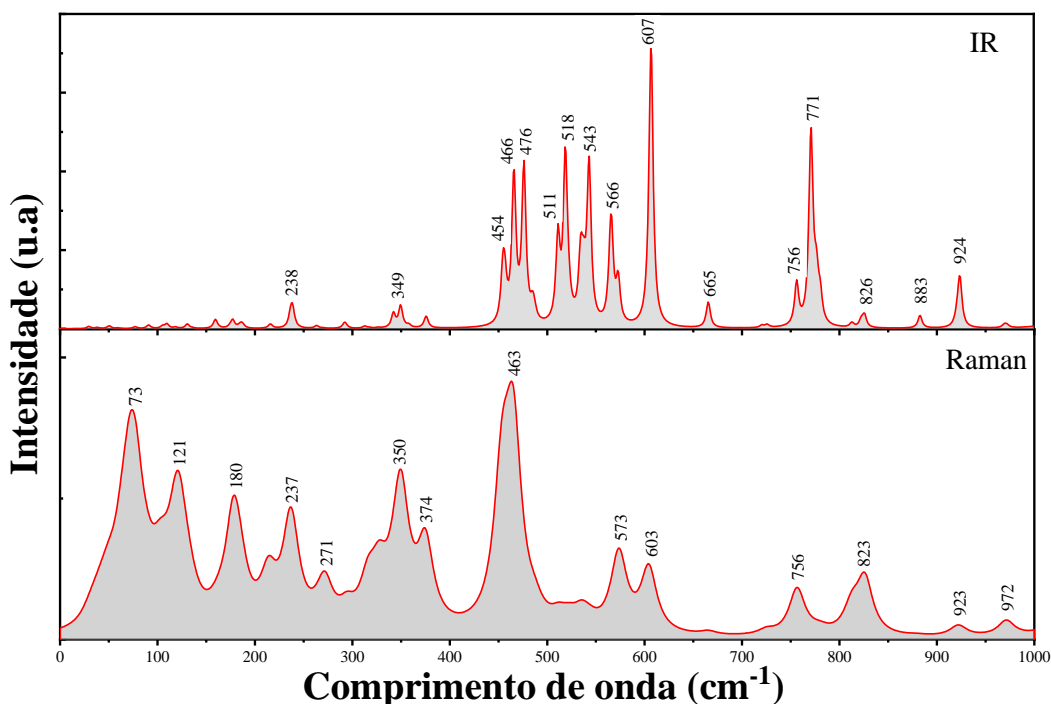
Fonte: própria

### Região de 0 a 1000 $\text{cm}^{-1}$ do espectro vibracional

Com auxílio da tabela 3.1, podemos verificar as regiões dos modos ativos existentes. Desta forma, podemos identificar a formação de bandas de absorção dos modos ativos IR e Raman. O espectro vibracional na região de 0 a 400  $\text{cm}^{-1}$  é mostrado na Fig. 3.14, com uma pequena formação de pico observada para o espectro de IR. Não foi observado que as vibrações de  $\tau$ ,  $\rho$ ,  $\delta$ ,  $\omega$ ,  $\sigma$  ou  $\nu$  em IR possuem intensidades muito baixas. Para o espectro Raman podemos identificar a formação de 7 bandas em 73, 121, 180, 237, 271, 350 e 374  $\text{cm}^{-1}$ . Na região correspondente ao comprimento de onda de 400 a 600  $\text{cm}^{-1}$  existem 7 modos IR ativos, atribuídos ao equilíbrio do esqueleto molecular ( $\rho$  skel) atribuído às vibrações  $\nu\text{CH}$ ,  $\delta\text{CH}$ ,  $\tau\text{CH}$ ,  $\rho\text{SO}_2$  e com frequências 454, 466, 476, 511, 518, 543 e 566  $\text{cm}^{-1}$ . Para o espectro Raman ativo que aparecem 2 bandas correspondem aos modos de vibração  $\delta\text{CH}$ ,  $\delta\text{CH}$  para os respectivos picos 463 e 573  $\text{cm}^{-1}$ . Na região entre 600 e 800  $\text{cm}^{-1}$  existem 4 picos no espectro de IR

### 3.4. ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN

Figura 3.14: Espectros IR e Raman do cristal de DNS-Cl na faixa de 0 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: própria

atribuídos às vibrações  $\delta\text{CH}$ ,  $\nu\text{CH}$  com altas intensidades ocorrendo nas regiões de 607 e 771  $\text{cm}^{-1}$  as baixas intensidades são encontradas em 665 e 756  $\text{cm}^{-1}$  que não há nenhum tipo de vibração foi observado nessa região.

Nesta mesma região, 2 modos Raman ativos correspondem aos picos 603 e 756  $\text{cm}^{-1}$  também de baixa intensidade. Por último, na região 800 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  aparecem 3 bandas de absorção IR e também 3 bandas de atividade Raman, as bandas observadas em 826, 883 e 924  $\text{cm}^{-1}$  para o espectro IR e o Raman na faixa de 823, 923 e 972  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos as vibrações de deformação fora do plano da ligação C-H do anel naftaleno.

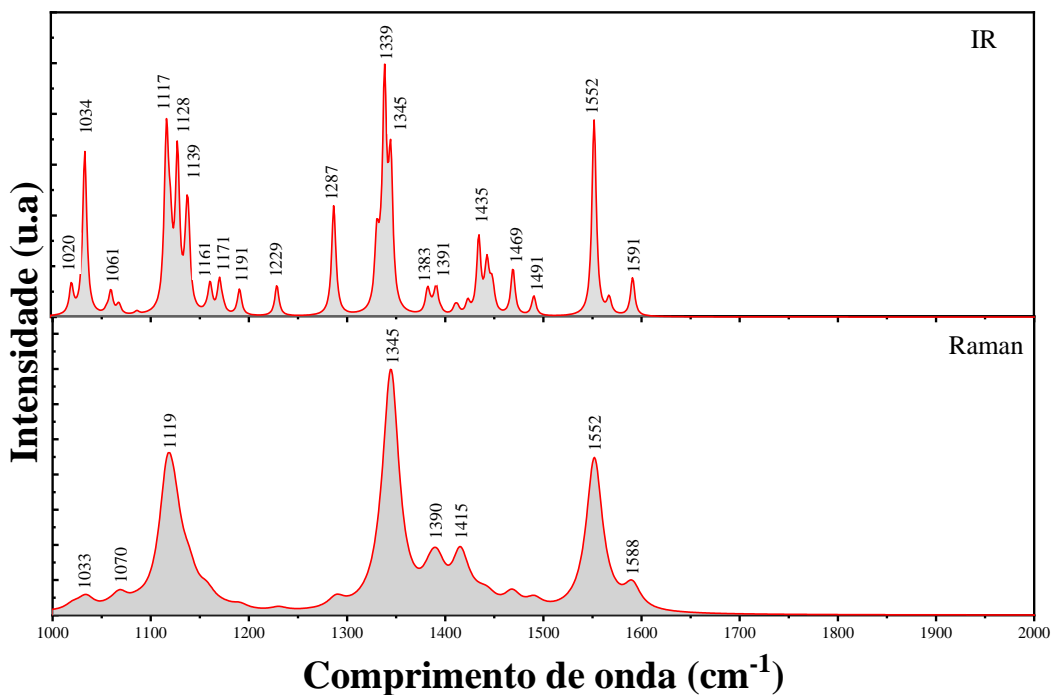
#### Região de 1000 a 2000 $\text{cm}^{-1}$ do espectro vibracional

As vibrações de alongamento simétrico e antissimétrico ocorrem na região 1125–1150  $\text{cm}^{-1}$  e 1295–1330  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{SO}_2$  [85]. Na Fig. 3.15 observou-se que o alongamento antissimétrico ( $\nu_{as}$ ) de  $\text{SO}_2$  é a maior intensidade 1339  $\text{cm}^{-1}$  e o modo de alongamento simétrico ( $\nu_a$ ) de  $\text{SO}_2$  é 1128  $\text{cm}^{-1}$ . O modo de alongamento simétrico ( $\nu_s$ ) a 1128  $\text{cm}^{-1}$  com o modo ativo e o antissimétrico ( $\nu_{as}$ ) 1339  $\text{cm}^{-1}$  modo ativo. Na região de 1390-1620  $\text{cm}^{-1}$  são esperadas as vibrações de alongamento do anel de naftaleno [85]. As vibrações do anel de naftaleno são consideradas uma contribuição importante nos espectros IR e Raman. Foram observados o

### 3.4. ESPECTROS INFRAVERMELHO E RAMAN

espectro IR os picos de absorção na região de 1391, 1435, 1469, 1491, 1552, 1591  $\text{cm}^{-1}$  e o pico que apresenta o maior valor de absorção 1552  $\text{cm}^{-1}$  e espectro Raman em 1390, 1415, 1552  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos as vibrações de alongamento C-C. [13].

Figura 3.15: Espectros IR e Raman do cristal de DNS-Cl na faixa de 1000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: própria

Muitas bandas ocorrem na região de 1000 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  para as vibrações na ligação C-H aromática a deformação no plano. Nessa região as bandas são nítidas, mas fracas e de média intensidade. As vibrações de deformação no plano C-H ( $\delta$ ) para as intensidades média ocorrem nas regiões 1034, 1117, 1128, 1139, 1287, 1339 e 1345  $\text{cm}^{-1}$  e as intensidades de baixa são 1020, 1061, 1171, 1191, 1229, 1383 e 1391  $\text{cm}^{-1}$  para o espectro IR e para o Raman a intensidade média está na região 1119, 1345, 1552  $\text{cm}^{-1}$  e baixa intensidade são 1033, 1070, 1390, 1415 e 1588  $\text{cm}^{-1}$ .

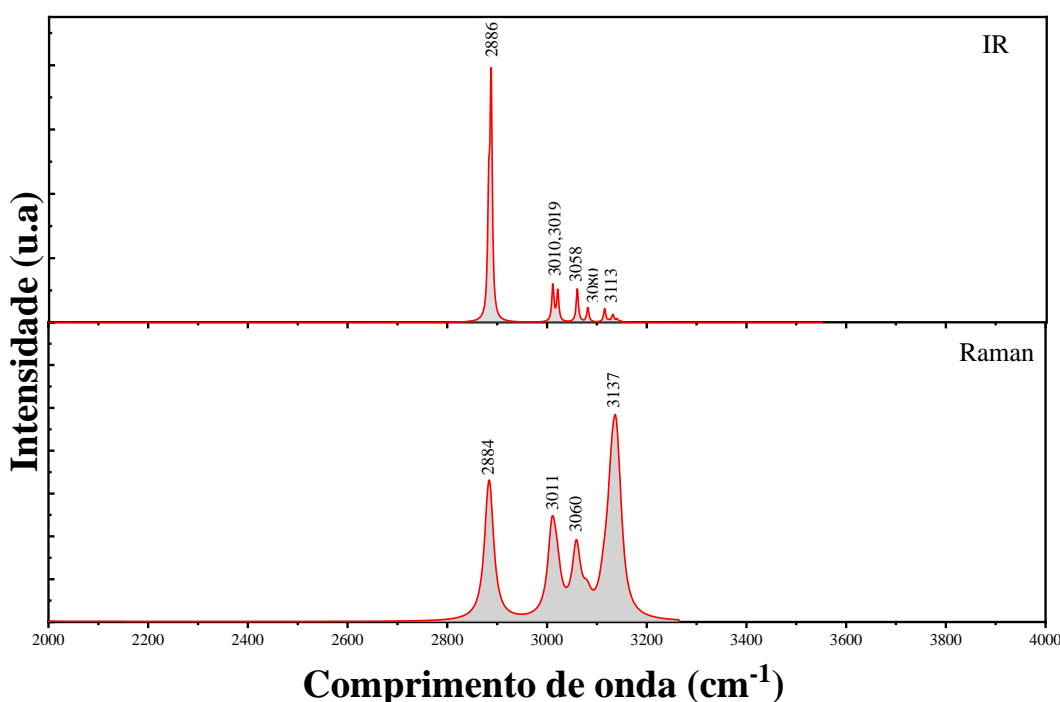
#### Região de 2000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ do espectro vibracional

Para os compostos contendo o grupo N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> na estrutura aromática, as vibrações de alongamento do grupo N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ocorrem na região 2790–2810  $\text{cm}^{-1}$  [86, 87]. Observamos uma banda em 2886  $\text{cm}^{-1}$  para o IR e o Raman foi 2884  $\text{cm}^{-1}$ . Na região de 3000 a 3100  $\text{cm}^{-1}$ , a estrutura heteroaromática mostra a presença de vibração de alongamento na ligação C-H [87]. Na Fig.3.16 foi observado que as bandas não são afetadas significativamente pela natureza

### 3.5. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

do substituinte nesta região. Os dois anéis de benzeno são ligados por um anel de naftaleno; tem três porções C-H adjacentes em cada anel de benzeno. As seis ligações com vibrações de alongamento C-H esperadas, são correspondentes aos modos de alongamento das ligações C1-H, C2-H, C-6H, C10-H, C12-H, C13-H. Foi analisado bandas de absorção bem fracas no espectro IR na região de 3010, 3019, 3058, 3080 e 3113  $\text{cm}^{-1}$  e no espectro Raman na faixa de 3011, 3060 e 3137  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração de alongamento da ligação C-H.

Figura 3.16: Espectros IR e Raman do cristal de DNS-Cl na faixa de 2000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: própria

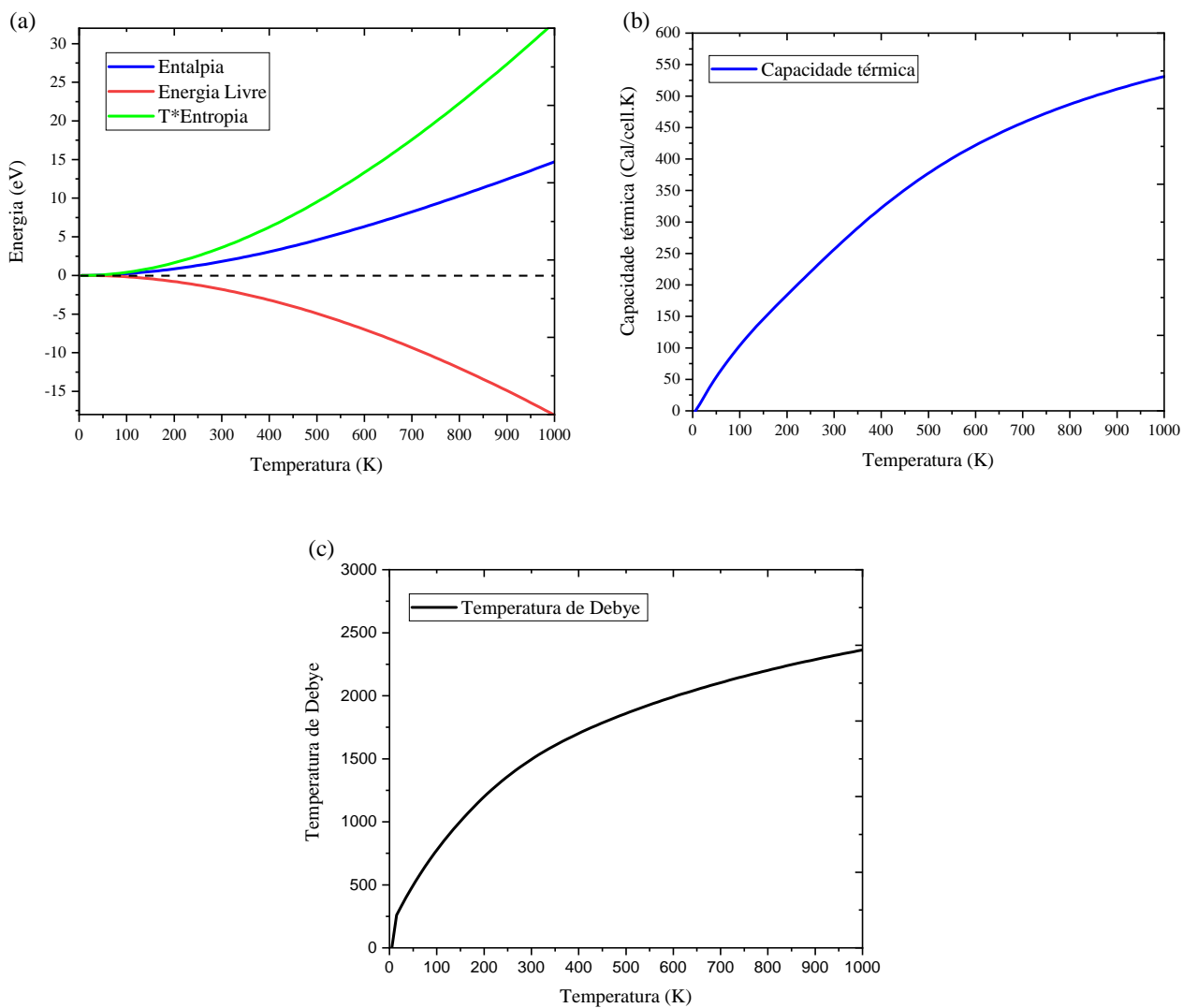
## 3.5 Propriedades Termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas dos materiais estão intimamente relacionadas às suas propriedades vibracionais, fornecendo não apenas orientações sobre o comportamento da estrutura atômica, mas também fornecendo informações essenciais para aplicações tecnológicas [64], [65]. Para entender melhor o efeito térmico no cristal, algumas propriedades termodinâmicas foram obtidas por meio de cálculos de fônons dentro da estrutura. Podemos calcular os potenciais termodinâmicos da entalpia ( $H$ ), entropia ( $S$ ), energia livre ( $F$ ), capacidade térmica ( $C_V$ ) e a temperatura de Debye ( $\Theta_D$ ) em função da temperatura [66]. O software CASTEP produz energia eletrônica total em zero Kelvin.

Os potenciais termodinâmicos são mostrados na Fig.3.17 (a), como entalpia (linha

### 3.5. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Figura 3.17: Propriedades termodinâmicas do cristal DNS-Cl, (a) entalpia (linha sólida azul), energia livre (linha sólida vermelha) e T\*entropia (linha verde sólida), (b) capacidade térmica (linha azul sólida) ( $C_V$ ) e (c) a temperatura de Debye (linha preta sólida) ( $\Theta_D$ ), em função da temperatura.



Fonte: própria

### 3.5. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

---

sólida azul), energia livre (linha vermelha sólida), T\*entropia (linha verde sólida) em função da temperatura (em K) para o cristal DNS-Cl ortorrômbico. Podemos observar na região correspondente a uma temperatura abaixo de 100 K, os valores de entalpia, energia livre e entropia T \* são quase nulos. Depois disso, os valores de entalpia têm um comportamento quase linear em função da temperatura, enquanto a energia livre diminui levemente até 400 K, assumindo um comportamento linear com o aumento da temperatura. À medida que a temperatura aumenta, podemos ver que a T\*entropia aumenta quase linearmente.

A capacidade térmica no volume constante ( $C_V$ ) em função da temperatura (em K) da estrutura cristalina DNS-Cl é mostrada na Fig. 3.17 (b). Podemos observar que a capacidade térmica aumenta com o aumento da temperatura, atingindo o limite clássico de Dulong-Petit, em torno de 600 K. Segundo a lei de Dulong-Petit, os átomos de um sólido cristalino vibram à temperatura ambiente em todas às três dimensões com uma energia de  $k_B T$  [88].

A temperatura de Debye ( $\Theta_D$ ) é um parâmetro fundamental para medir as propriedades físicas dos cristais, como calor específico, expansão térmica, ponto de fusão, etc. Na teoria de Debye,  $\Theta_D$  é a temperatura do modo de vibração normal mais alto de um cristal. Portanto, ( $\Theta_D$ ) é a temperatura mais alta que pode ser alcançada devido a uma única vibração normal da rede. Na Fig. 3.17 (c) mostramos a variação da temperatura de Debye (linha preta sólida) em função de T até 1000 K. Pode-se observar que apresenta uma maior variação nas temperaturas até 500 K, tornando-se menor para temperaturas superiores a isso.

---

---

## CAPÍTULO 4

---

### CONCLUSÕES

Neste trabalho, Investigamos a estrutura, propriedades eletrônicas, ópticas, vibracionais e termodinâmicas do cristal do cloreto de dansila. Usamos métodos ab initio com uma abordagem pseudopotencial nos cálculos da teoria do funcional da densidade com a aproximação do gradiente generalizado com correção de dispersão (GGA+TS) e a aproximação da densidade local (LDA).

Na estrutura de bandas do cristal do DNS-Cl para o funcional GGA + TS, foi encontrado um *gap* de 1,83 eV e no LDA foi observado um *gap* de 1,73 eV, ambos *gap* direto formado entre o ponto  $\Gamma$  da banda de valência e o Ponto  $\Gamma$  da banda de condução. Resultados que sugerem que o cristal tenha características de um material semiconductor de *gap* direto, tornando-se um candidato promissor para dispositivos optoeletrônicos. A DOS mostra os orbitais *p* tem contribuições para formação das bandas principalmente na região de alta energia na banda de valência e na região de menor energia na banda de condução.

Propriedades ópticas como função dielétrica, índice de refração, condutividade, absorção, refletividade e função perda de energia são determinadas e analisadas em detalhes. No entanto, não foram encontrados na literatura resultados experimentais de propriedades ópticas para o cristal DNS-Cl. Esperamos que os valores calculados para as propriedades ópticas possam motivar trabalhos experimentais para o estudo deste composto e forneça uma base teórica para experimentos e aplicações.



---

Os espectros IR e Raman obtidos foram apresentados e associados a representações irreduzíveis e seus respectivos modos de vibração, para os principais picos de absorção IR e espalhamento Raman. Todas as propriedades termodinâmicas fornecem informações úteis para um estudo mais aprofundado do cristal DNS-Cl ortorrômbico.

Na literatura, não há relatórios sobre as propriedades mencionadas acima com base nos cálculos DFT de cristal até o momento. Dado que investigamos os detalhes das propriedades físicas do cristal DNS-Cl ortorrômbico calculado pela primeira vez, a confirmação experimental das propriedades previstas é esperada no futuro. Esperamos que nossa investigação sobre o cristal possa motivar esforços para a possível síntese e caracterização deste cristal molecular.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 DESIRAJU, G. R. Crystal engineering: from molecule to crystal. Journal of the American Chemical Society, ACS Publications, v. 135, n. 27, p. 9952–9967, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 1, 2 e 7.
- 2 EVANS, O. R.; LIN, W. Crystal engineering of nlo materials based on metal- organic coordination networks. Accounts of chemical research, ACS Publications, v. 35, n. 7, p. 511–522, 2002. Citado na página 1.
- 3 DESIRAJU, G. R. Crystal engineering. from molecules to materials. Journal of molecular structure, Elsevier, v. 656, n. 1-3, p. 5–15, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 2.
- 4 BRAGG, W. H. The structure of organic crystals. Proceedings of the Physical Society of London (1874-1925), IOP Publishing, v. 34, n. 1, p. 33, 1921. Citado na página 1.
- 5 YU, P. et al. Crystal engineering of organic optoelectronic materials. Chem, Elsevier, v. 5, n. 11, p. 2814–2853, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 3.
- 6 HOJA, J. et al. Reliable and practical computational description of molecular crystal polymorphs. Science advances, American Association for the Advancement of Science, v. 5, n. 1, p. eaau3338, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 3.
- 7 MUSIL, F. et al. Machine learning for the structure–energy–property landscapes of molecular crystals. Chemical science, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 5, p. 1289–1300, 2018. Citado na página 2.
- 8 RIVERA, M.; STOJANOVIC, L.; CRESPO-OTERO, R. Role of conical intersections on the efficiency of fluorescent organic molecular crystals. The Journal of Physical Chemistry A, ACS Publications, v. 125, n. 4, p. 1012–1024, 2021. Citado na página 2.
- 9 NEUPANE, G. P. et al. 2d organic semiconductors, the future of green nanotechnology. Nano Materials Science, Elsevier, v. 1, n. 4, p. 246–259, 2019. Citado na página 4.
- 10 SHARMA, C. K. Crystal engineering- where do we go from here? Crystal Growth & Design, ACS Publications, v. 2, n. 6, p. 465–474, 2002. Citado na página 4.

- 11 CIVALLERI, B. et al. B3lyp augmented with an empirical dispersion term (b3lyp-d\*) as applied to molecular crystals. CrystEngComm, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 4, p. 405–410, 2008. Citado na página 4.
- 12 RIAHI, S. et al. Determination of the formation constant for the inclusion complex between lanthanide ions and dansyl chloride derivative by fluorescence spectroscopy: Theoretical and experimental investigation. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Elsevier, v. 74, n. 1, p. 253–258, 2009. Citado na página 5.
- 13 KARABACAK, M. et al. The spectroscopic (ft-ir, ft-raman, uv and nmr) first order hyperpolarizability and homo–lumo analysis of dansyl chloride. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Elsevier, v. 117, p. 234–244, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 5, 7 e 90.
- 14 RAN, Y.; FANUCCI, G. E. A dansyl fluorescence-based assay for monitoring kinetics of lipid extraction and transfer. Analytical biochemistry, Elsevier, v. 382, n. 2, p. 132–134, 2008. Citado na página 5.
- 15 AQUEEL, M. S.; PATHAK, V.; PATHAK, A. K. Concise assembly of linear  $\alpha$  (1→6)-linked octamannan fluorescent probe. Tetrahedron letters, Elsevier, v. 49, n. 50, p. 7157–7160, 2008. Citado na página 5.
- 16 LI, H. et al. A dansyl-based fluorescent film: Preparation and sensitive detection of nitroaromatics in aqueous phase. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Elsevier, v. 197, n. 2-3, p. 226–231, 2008. Citado na página 5.
- 17 LI, W.-S. et al. Synthesis and energy-transfer properties of poly (amidoamine) dendrons modified with naphthyl and dansyl groups. Tetrahedron Letters, Elsevier, v. 49, n. 12, p. 1988–1992, 2008. Citado na página 5.
- 18 PERNICA, M. et al. Determination of alkylphenols in water samples using liquid chromatography–tandem mass spectrometry after pre-column derivatization with dansyl chloride. Journal of Chromatography A, Elsevier, v. 1417, p. 49–56, 2015. Citado na página 5.
- 19 LAKOWICZ, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. [S.l.]: Springer science & business media, 2013. Citado na página 5.
- 20 BARTZATT, R. Dansylation of aromatic, aliphatic, and medicinal carboxylic acid compounds in 1 m na2co3 buffer. Analytica chimica acta, Elsevier, v. 488, n. 2, p. 203–209, 2003. Citado na página 5.
- 21 MIAO, R. et al. A c-linked peptidocalix [4] arene bearing four dansyl groups: a highly selective fluorescence chemosensor for fluoride ions. Tetrahedron letters, Elsevier, v. 45, n. 25, p. 4959–4962, 2004. Citado na página 5.
- 22 KIKUCHI, T.; NARITA, M.; HAMADA, F. Synthesis of bis dansyl-modified  $\beta$ -cyclodextrin liner trimer having multi-recognition sites and high hydrophobic environment. Tetrahedron, Elsevier, v. 57, n. 45, p. 9317–9324, 2001. Citado na página 5.
- 23 BARTZATT, R. Fluorescent labeling of drugs and simple organic compounds containing amine functional groups, utilizing dansyl chloride in na2co3 buffer. Journal of pharmacological and toxicological methods, Elsevier, v. 45, n. 3, p. 247–253, 2001. Citado na página 6.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 24 ZENG, X.; GUO, F.; OUYANG, D. A review of the pharmacology and toxicology of aucubin. Fitoterapia, Elsevier, v. 140, p. 104443, 2020. Citado na página 6.
- 25 INNOCENTE, N. et al. Determination of biogenic amines in cheese using hplc technique and direct derivatization of acid extract. Food Chemistry, Elsevier, v. 101, n. 3, p. 1285–1289, 2007. Citado na página 6.
- 26 SNYDER, C. R.; DELONGCHAMP, D. M. Glassy phases in organic semiconductors. Current Opinion in Solid State and Materials Science, Elsevier, v. 22, n. 2, p. 41–48, 2018. Citado na página 6.
- 27 TAKIMIYA, K.; OSAKA, I.; NAKANO, M.  $\pi$ -building blocks for organic electronics: reevaluation of "inductive" and "resonance" effects of  $\pi$ -electron deficient units. Chemistry of Materials, ACS Publications, v. 26, n. 1, p. 587–593, 2014. Citado na página 6.
- 28 CHEUNG, D. L.; TROISI, A. Modelling charge transport in organic semiconductors: from quantum dynamics to soft matter. Physical Chemistry Chemical Physics, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 39, p. 5941–5952, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 7.
- 29 KLUES, M.; WITTE, G. Crystalline packing in pentacene-like organic semiconductors. CrystEngComm, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 1, p. 63–74, 2018. Citado na página 6.
- 30 SURARU, S.-L. et al. Diketopyrrolopyrrole as a p-channel organic semiconductor for high performance offts. Chemical Communications, Royal Society of Chemistry, v. 47, n. 6, p. 1767–1769, 2011. Citado na página 6.
- 31 SANCHO-GARCÍA, J. et al. Molecular packing and charge transport parameters in crystalline organic semiconductors from first-principles calculations. Physical Chemistry Chemical Physics, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 32, p. 9381–9388, 2010. Citado na página 7.
- 32 ARAÚJO, R. L. et al. Dft calculations of the structural, electronic, optical and vibrational properties of anhydrous orthorhombic l-threonine crystals. Computational and Theoretical Chemistry, Elsevier, v. 1170, p. 112621, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 81.
- 33 KOHN, W. Nobel lecture: Electronic structure of matterwave functions and density functionals. Reviews of Modern Physics, APS, v. 71, n. 5, p. 1253, 1999. Citado na página 9.
- 34 OSTLUND, N. S.; SZABO, A. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. [S.l.]: Dover Publications, Inc. Mineola, New York, 1996. 39 p. Citado na página 10.
- 35 VENÂNCIO, J. R. C. Estudo da Estrutura Eletrônica da Nanofita de Grafeno Poltrona. Dissertação (Monografia) — Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, Julho 2016. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 11.
- 36 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der physik, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Citado na página 11.
- 37 VENÂNCIO, J. R. C. Estrutura, Estabilidade, Atividade Catalítica e Polarizabilidade de Aglomerados Pequenos de Iridio. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2018. Citado na página 14.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 38 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. Physical review, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 64.
- 39 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado 4 vezes nas páginas 15, 19, 28 e 64.
- 40 VIANNA, J.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria Quântica de Sólidos. [S.l.]: Editora Livraria da Física, Sao Paulo, 2004. Citado 8 vezes nas páginas 15, 20, 25, 36, 37, 42, 44 e 46.
- 41 MARTIN, R. Electronic structure: basic theory and practical methods cambridge university press. Cambridge Daw MS, Baskes MI (1984) Phys Rev B, v. 296443, 2004. Citado 4 vezes nas páginas 15, 42, 44 e 46.
- 42 FRAZAO, N. F. Estudo de Estrutura Eletrônica de Nanofitas de Nitreto de Boro utilizando Cálculos de Primeiros Princípios. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Maranhão, São Luís, Março 2009. Citado 4 vezes nas páginas 19, 25, 28 e 31.
- 43 TSUNEDA, T. Density functional theory in quantum chemistry. Springer, 2014. Citado na página 20.
- 44 GOMES, D. da S. Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas e Estruturais das Heteroestruturas Laterais 2D TMDC-TMDC via DFT. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, Fevereiro 2020. Citado 5 vezes nas páginas 27, 33, 36, 38 e 39.
- 45 CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. Brazilian journal of physics, SciELO Brasil, v. 36, n. 4A, p. 1318–1343, 2006. Citado na página 27.
- 46 LIMA, D. B. Variações do Grafeno - Uma Abordagem Ab-initio de Novas EStrutura Bidimensionais. Tese (Doutorado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Janeiro 2012. Citado na página 28.
- 47 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical Review Letters, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 64.
- 48 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, APS, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 64.
- 49 WIGNER, E. On the interaction of electrons in metals. Physical Review, APS, v. 46, n. 11, p. 1002, 1934. Citado na página 29.
- 50 WIGNER, E. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. Transactions of the Faraday Society, Royal Society of Chemistry, v. 34, p. 678–685, 1938. Citado na página 29.
- 51 ZHOU, S. et al. First direct observation of dirac fermions in graphite. Nature physics, Nature Publishing Group, v. 2, n. 9, p. 595–599, 2006. Citado na página 29.
- 52 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. Citado 4 vezes nas páginas 29, 30, 31 e 64.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 53 TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate molecular van der waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. Physical review letters, APS, v. 102, n. 7, p. 073005, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 64.
- 54 PROFT, F. D. et al. Atomic charges, dipole moments, and fukui functions using the hirshfeld partitioning of the electron density. Journal of computational chemistry, Wiley Online Library, v. 23, n. 12, p. 1198–1209, 2002. Citado na página 31.
- 55 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Física do estado sólido. [S.l.]: Cengage Learning, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 53.
- 56 KITTEL, C. Introdução à Física do Estado Sólido. Oitava Edição. [S.l.]: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 35.
- 57 DREKENER, C. A. S. R. L. Química e Ciência dos Materiais. [S.l.]: Editora e Distribuidora Educacional S.A, Londrina-PR, 2019. 111 p. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.
- 58 OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. D. Introdução à física do estado sólido. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.
- 59 HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystals. Physical Review, APS, v. 57, n. 12, p. 1169, 1940. Citado na página 43.
- 60 REZENDE, S. M. Materiais e dispositivos eletrônicos. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 57.
- 61 FOX, M. Optical properties of solids. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 2002. Citado na página 53.
- 62 TOMA, H. E. Nanotecnologia molecular: materiais e dispositivos. [S.l.]: Editora Blucher, 2016. v. 6. Citado 4 vezes nas páginas 59, 60, 61 e 62.
- 63 LARKIN, P. Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. [S.l.]: Elsevier, 2017. Citado na página 61.
- 64 MOREIRA, E. et al. Vibrational and thermodynamic properties of orthorhombic  $\text{CaSnO}_3$  from dft and dfpt calculations. Journal of Physics and Chemistry of Solids, Elsevier, v. 77, p. 85–91, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 62, 81 e 91.
- 65 CERVINKA, C. et al. Thermodynamic properties of molecular crystals calculated within the quasi-harmonic approximation. The Journal of Physical Chemistry A, ACS Publications, v. 120, n. 12, p. 2022–2034, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 91.
- 66 COUTINHO, S. et al. 3r and 2h polytypes of  $\text{MoS}_2$ : Dft and dfpt calculations of structural, optoelectronic, vibrational and thermodynamic properties. Journal of Physics and Chemistry of Solids, Elsevier, v. 111, p. 25–33, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 91.
- 67 ASHCROFT, N. W. Nd mermin solid state physics. Saunders College, Philadelphia, v. 120, 1976. Citado na página 63.
- 68 PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. Reviews of modern physics, APS, v. 64, n. 4, p. 1045, 1992. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 66.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 69 SEGALL, M. et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the castep code. Journal of Physics: Condensed Matter, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2717, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 66.
- 70 CLARK, S. J. et al. First principles methods using castep. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, De Gruyter Oldenbourg, v. 220, n. 5/6, p. 567–570, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 66.
- 71 LIN, J. et al. Optimized and transferable nonlocal separable ab initio pseudopotentials. Physical Review B, APS, v. 47, n. 8, p. 4174, 1993. Citado na página 64.
- 72 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. Physical review B, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 67.
- 73 RAHMAN, M. A.; RAHAMAN, M. Z.; SARKER, M. A. R. First principles investigation of structural, elastic, electronic and optical properties of hggeb2 (bp, as) chalcopyrite semiconductors. Computational Condensed Matter, Elsevier, v. 9, p. 19–26, 2016. Citado 5 vezes nas páginas 67, 73, 75, 76 e 79.
- 74 RIZWAN, M. et al. Structural, electronic and optical properties of copper-doped srtio3 perovskite: A dft study. Physica B: Condensed Matter, Elsevier, v. 552, p. 52–57, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 71.
- 75 RIZWAN, M. et al. Implementation of magnesium doping in srtio3 for correlating electronic, structural and optical properties: A dft study. Chinese Journal of Physics, Elsevier, v. 62, p. 388–394, 2019. Citado na página 69.
- 76 CHOWDHURY, U. K. et al. Ab initio study on structural, elastic, electronic and optical properties of cuprate based superconductor. Cogent Physics, Cogent OA, v. 3, n. 1, p. 1231361, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 71, 73, 75 e 76.
- 77 HOSSAIN, M. M. First-principles study on the structural, elastic, electronic and optical properties of linbo3. Heliyon, Elsevier, v. 5, n. 4, p. e01436, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 73, 75 e 78.
- 78 FANG, Y. et al. First principle calculations of electronic, band structural, and optical properties of bixsr1-xtio3 perovskite. Journal of Physics and Chemistry of Solids, Elsevier, v. 127, p. 107–114, 2019. Citado na página 73.
- 79 CHOWDHURY, U. K. et al. Ab-initio study on structural, elastic, electronic and optical properties of iron-based superconductor. Cogent Physics, Cogent OA, v. 3, n. 1, p. 1265779, 2016. Citado na página 73.
- 80 RAHMAN, A.; RAHMAN, A.; RAHAMAN, Z. First-principles calculations of structural, electronic and optical properties of hfzn2. Journal of Advanced Physics, American Scientific Publishers, v. 5, n. 4, p. 354–358, 2016. Citado na página 78.
- 81 RAHMAN, M. A.; RAHAMAN, M. Z.; RAHMAN, M. A. The structural, elastic, electronic and optical properties of mgcu under pressure: A first-principles study. International Journal of Modern Physics B, World Scientific, v. 30, n. 27, p. 1650199, 2016. Citado na página 79.

- 82 BOUHEMADOU, A.; KHENATA, R.; DJABI, F. Structural, elastic, electronic and optical properties of the cubic perovskite  $\text{BiAlO}_3$ . Solid state sciences, Elsevier, v. 11, n. 2, p. 556–561, 2009. Citado na página 79.
- 83 ARAÚJO, R. et al. Insights into solid-state properties of dopamine and l-dopa hydrochloride crystals through dft calculations. Chemical Physics Letters, Elsevier, v. 761, p. 138033, 2020. Citado na página 79.
- 84 LIANG, Y.; MIRANDA, C. R.; SCANDOLO, S. Infrared and raman spectra of silica polymorphs from an ab initio parametrized polarizable force field. The Journal of chemical physics, American Institute of Physics, v. 125, n. 19, p. 194524, 2006. Citado na página 81.
- 85 SOCRATES, G. Infrared characteristic group frequencies 3rd ed. [S.l.]: John Wiley and Sons, New York, 2004. Citado na página 89.
- 86 COLTHUP, N. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. [S.l.]: Elsevier, 2012. Citado na página 90.
- 87 LIN-VIEN, D. et al. The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules. [S.l.]: Elsevier, 1991. Citado na página 90.
- 88 STOFFEL, R. P. et al. Ab initio thermochemistry of solid-state materials. Angewandte Chemie International Edition, Wiley Online Library, v. 49, n. 31, p. 5242–5266, 2010. Citado na página 93.