



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ABAETETUBA
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE LICENCIATURA PLENA EM FÍSICA

JOHN EVERTON BASTISTA BARBOSA

CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DAS PROPRIEDADES HIPERFINAS
DO CdMoO_4 , ATRAVÉS DO WIEN2k.

Abaetetuba - Pará

2019

JOHN EVERTON BASTISTA BARBOSA

**CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DAS PROPRIEDADES HIPERFINAS
DO CdMoO_4 , ATRAVÉS DO WIEN2k.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Pará, campus Universitário de Abaetetuba, como requisito final para obtenção de grau de Licenciado Pleno em Física, sob orientação do Prof. Dr. Messias de Souza Costa.

Abaetetuba - PA

2019

JOHN EVERTON BASTISTA BARBOSA

**CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DAS PROPRIEDADES HIPERFINAS
DO CdMoO₄, ATRAVÉS DO WIEN2k.**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado e aprovado, para a obtenção do título de Licenciado Pleno em Física pelo corpo docente da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Abaetetuba.

Abaetetuba, 23 de dezembro de 2019.

Prof. Dr. Messias de Souza Costa

UFPA

Orientador

Prof. Dr. José Francisco da Silva Costa

UFPA

Examinador

Prof. Luciano José Barbosa Quaresma

UFPA

Examinador

*Este trabalho é dedicado à minha família,
a meus amigos, e a todas as pessoas
que no decorrer de minha história,
me motivaram a lutar por meus sonhos.*

Agradecimentos

A Deus por tudo.

Aos meus pais Jucelino Ferreira da Silva e Leonor Figueiredo Rodrigues por tudo.

A toda a minha família, em especial aos meus irmãos Everaldo Figueiredo dos Santos, Kátia Silene Rodrigues da Silva, Tatyane Rodrigues da Silva, Izaurino Júnior Rodrigues da Silva e Kelly Regina Rodrigues da Silva, por todo o carinho e cuidado que sempre me granjearam.

Ao Prof. Dr. Messias de Souza Costa pela orientação deste trabalho e por todos os ensinamentos que me repassou, os quais foram imprescindíveis para o meu desenvolvimento tanto acadêmico quanto profissional.

A Prof.^a Dr.^a Cleidilane Sena Costa por todos os ensinamentos repassados durante o curso, e por ter me incentivado a desenvolver o presente trabalho de pesquisa.

A Francenildo Baia Reis, pela grande ajuda durante todo o desenvolvimento desta pesquisa.

A turma de Física 2015, pelo aprendizado, pelas amizades e por toda a alegria, a qual cultivamos durante os quatro anos de existência da turma. Tal etapa da minha vida, ficará marcada para sempre.

A todos os meus amigos.

E a todas as pessoas que me ajudaram no decorrer de minha vida.

Obrigado!

*“Não importa o quanto a vida possa ser ruim,
sempre existe algo que você pode fazer e triunfar.*

Enquanto há vida, há esperança.”

Stephen Hawking

Resumo

Neste trabalho, apresenta-se a análise das propriedades estruturais, energéticas, hiperfinas e eletrônicas do composto (CdMoO_4), para o qual foi estudado uma célula unitária com 18 átomos. Este estudo foi realizado por meio da utilização de cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo da Teoria do Funcional Densidade (DFT – *Density Functional Theory*), empregando-se a ferramenta computacional FP-LAPW (*Full Potential Linear Augmented Plane Wave*), na qual é utilizado a Aproximação de Gradiente Generalizado. Todos os procedimentos de cálculos foram realizados através do código computacional do software WIEN2k. Diante desta premissa, a partir de dados experimentais aplicados nos cálculos de simulação computacional, foram obtidos a otimização da geometria cristalina, parâmetros de rede e volume da célula unitária. Verificou-se a partir do gráfico que descreve a variação da energia em relação ao volume, que a célula energeticamente mais estável foi acrescida percentualmente em um volume de 5% do experimental enquanto a razão entre os parâmetros de rede c e a (c/a) aumentou em 0,5%, o que corresponde a um acréscimo nos parâmetros de rede e distâncias interatômicas. Na estrutura cristalina otimizada, cada íon Cd é coordenado por oito íons O a uma distância de 2,45 e 2,44 Å, enquanto cada íon Mo é coordenado por quatro íons O a uma distância interatômica de 1,79 Å, assim como os parâmetros de rede obtidos foram $a = b = 5,23183$ Å e $c = 11,41747$ Å, o que corresponde a um volume total de $312,520192 \text{ Bohr}^3$. Os resultados teóricos foram comparados com os dados experimentais, e de acordo com essa abordagem, foi constatado que ambos se encontram aproximadamente equivalentes, demonstrando a boa precisão da DFT em obter a otimização da célula. As propriedades elétricas do composto CdMoO_4 foram analisadas com base nos resultados teóricos obtidos para o Gradiente de Campo Elétrico (EFG – *Electric Gradient Field*) no sítio Mo, os quais foram equiparados com dados experimentais. Na simulação obtivemos $7,28 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ que é um resultado mais alto que o valor experimental encontrado na literatura, no qual o EFG obtido foi de $5,73 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$. Para o EFG no sítio do Cd foi obtido o valor de $1,90 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$. Também foram obtidos os gráficos de Densidade de Estados (DOS – *Density of States*), no qual obteve-se um gap de 2,28 eV, inferior ao da literatura em torno de $\sim 3,8$ eV, o que pode ser justificado pela subestimação do gap da banda eletrônica pela DFT para óxidos de metais de transição o que pode ser corrigido utilizando a DFT+U. Apesar disto as propriedades hiperfinas são bem representadas.

Palavras chaves: Molibdato de Cádmio, Teoria do Funcional da Densidade, WIEN2k.

Abstract

In this work, we present the analysis of the structural, energetic, hyperfine and electronic properties of the compound (CdMoO_4), for which a unitary cell with 18 atoms was studied. This study was performed by using first-principle calculations within the Density Functional Theory (DFT) formalism, using the Full Potential Linear Augmented Plane Wave (FP-LAPW) computational tool. We used the Generalized Gradient Approximation. All calculation procedures were performed using the computer code of the WIEN2k software. Given this premise, from experimental data applied in computational simulation calculations, the optimization of crystalline geometry, network parameters and unit cell volume were obtained. It was found from the graph depicting the change in energy relative to volume that the most energy-stable cell was increased by a percentage of 5% of the experimental as the ratio between cea network parameters (c/a) increased 0,5%, which corresponds to an increase in network parameters and interatomic distances. In the optimized crystal structure, each Cd ion is coordinated by eight O ions at a distance of 2,45 and 2,44 Å, while each Mo ion is coordinated by four O ions at an interatomic distance of 1,79 Å, as well as the ions. network parameters obtained were $a = b = 5,23183$ Å and $c = 11,41747$ Å, which corresponds to a total volume of $312,520192 \text{ Bohr}^3$. The theoretical results were compared with the experimental data, and according to this approach, it was found that both are approximately equivalent, demonstrating the good accuracy of DFT in obtaining cell optimization. The electrical properties of the CdMoO_4 compound were analyzed based on the theoretical results obtained for the Electric Gradient Field (EFG) at the Mo site, which were compared with experimental data. In the simulation we obtained $7,28 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ which is a higher result than the experimental value found in the literature, in which the obtained EFG was $5,73 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$. For the EFG at the Cd site, a value of $1,90 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ was obtained. The Density of States (DOS) graphs were also obtained, in which a gap of 2,28 eV was obtained, lower than the literature around $\sim 3,8$ eV, which may be justified by the underestimation. DFT electron band gap for transition metal oxides which can be corrected using DFT + U. Despite this the hyperfine properties are well represented. Keywords:

Cadmium Molybdate, Density Functional Theory, WIEN2k.

Lista de Figuras

Figura 1: Partição do espaço nas esferas atômicas (II) e região intersticial (I).....	26
Figura 2: Processo autoconsistente no pacote WIEN2k, no método <i>Full Potential Linear Augmented Plane Wave</i> (FP-LAPW).....	32
Figura 3: Estrutura cristalina da célula unitária do composto CdMoO ₄	37
Figura 4: Captura de tela da interface gráfica w2web do WIEN2k.....	40
Figura 5: Interface do WIEN2k.....	40
Figura 6: Variação da energia com relação aos pontos-k.....	42
Figura 7: Variação da energia com relação ao produto $R_{MT} \times K_{máx}$	43
Figura 8: Gráfico da variação do volume da célula CdMoO ₄ tetragonal em função da energia, considerando todos os c/a	46
Figura 9: DOS total do CdMoO ₄	50
Figura 10: DOS parcial do composto CdMoO ₄	50
Figura 11: DOS parcial encontrado no trabalho de Abraham et al [30], no qual utilizou-se a versão do WIEN97.....	51

Lista de abreviações

DFT	<i>Density Functional Theory</i>
FP-LAPW	<i>Full Potential Linearized Augmented Plane Wave</i>
LAPW	<i>Linearized Augmented Plane Wave</i>
APW	<i>Augmented Plane Wave</i>
LO	<i>Local Orbitals</i>
EFG	<i>Electric Field Gradient</i>
DOS	<i>Density of States</i>
PDOS	<i>Partial Density of States</i>
TDOS	<i>Total Density of States</i>
SE	<i>Semi-empíricos</i>
BO	<i>Born-Oppenheimer</i>
HK	<i>Hohenberg-Kohn</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
KS	<i>Kohn-Sham</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
PBE	<i>Perdew Burke Ernzerhof</i>
MT	<i>Muffin-tin</i>
BZ	<i>Brillouin Zone</i>
IBZ	<i>Irreducible Brillouin Zone</i>
BV	<i>Banda de Valência</i>
BC	<i>Banda de Condução</i>

Sumário

Introdução.....	12
1 - Referencial teórico.....	15
1.1 - O Problema Quântico de muitos corpos.....	15
1.2 - Aproximação de Born-Oppenheimer.....	16
1.3 - Teoria do Funcional da Densidade.....	17
1.3.1 - Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	18
1.3.2 - Equações de Kohn-Sham.....	20
1.4 - Funcionais de Troca e Correlação.....	23
1.4.1 - Aproximação da densidade local.....	24
1.4.2 - Aproximação de Gradiente Generalizado.....	24
2 - Software WIEN2k.....	26
2.1 - Propriedades de Optimização Estrutural e Eletrônica efetuada pelo pacote computacional WIEN2k.....	27
2.1.1 - Optimização da Estrutura Cristalina e Densidade de estados.....	27
2.1.2 - Procedimento autoconsistente no FP-LAPW.....	29
2.2 - Interações Hiperfínas.....	33
2.2.1 - Gradiente de Campo Elétrico.....	33
3 - Características estruturais e eletrônicas do CdMoO ₄	35
3.1 - Molibdatos.....	35
3.2 - Molibdato de Cádmiio.....	35
4 – Metodologia e Resultados.....	39
4.1 - Células iniciais utilizadas no cálculo da estrutura do CdMoO ₄	39
4.2 - Resultados e discussões: variação dos pontos-k.....	41
4.3 - Variação do produto $R_{MT} \times Kmáx$	43
4.4 - Variação do volume e relação c/a.....	44
4.5 - Propriedades Hiperfínas.....	47
4.6 - Densidade de estados.....	49
Considerações e perspectivas.....	53
Referências bibliográficas.....	55

Introdução

O avanço da tecnologia nas últimas décadas ocasionou em um constante aperfeiçoamento nos computadores, tornando-os cada vez mais úteis em diversos tipos de atividades do cotidiano, tais como projetos de pesquisa científica, investimentos financeiros, administração de empresas, escolas, faculdades, dentre outros. Consequentemente, a contínua evolução tecnológica acarretou numa modificação na forma de se fazer ciência. Praticamente em todas as áreas das ciências têm-se intensificado o número de ferramentas computacionais, desenvolvidas com o intuito de facilitar tanto o trabalho quanto a pesquisa, aprimorando assim, as formas de se abordar os mais variados tipos de problemas, sejam de teor administrativo, ensino, pesquisa, empresarial etc. Desta maneira, o desenvolvimento científico é potencializado de modo altamente consistente.

Diante desta premissa, simulação e modelagem computacionais adquirem cada vez mais espaço no âmbito da pesquisa e desenvolvimento científico. Algumas das áreas beneficiadas, são a física e química do estado sólido, principalmente no que diz respeito a elaboração de novos materiais [1].

Uma das grandes contribuições ocasionada pelo avanço científico tecnológico, foi o estabelecimento de métodos teóricos computacionais, o que proporcionou e facilitou a abordagem de problemas relacionados a sistemas grandes e complexos, tais como átomos, moléculas e sólidos. Algumas áreas particulares são grandemente beneficiadas devido a implementação destes métodos, pois buscam descrever problemas de alta de complexidade, e que requerem um acentuado rigor matemático para serem solucionados. Um exemplo bastante conhecido, é o problema quântico de muitos corpos [2], o qual será a priori retratado neste trabalho.

A partir da implementação de métodos científicos em códigos de simulação computacionais, diversos sistemas relativamente complexos puderam ser analisados e descritos, de maneira precisa. Diante deste aspecto, têm-se realizado o aperfeiçoamento dessa metodologia de pesquisa, pois, o avanço tecnológico trouxe a implementação de ferramentas capazes de promover a investigação estrutural de forma mais consistente. Assim, os resultados que os métodos computacionais realiza-se a análise das características e propriedades de diversos problemas de nível atômico, pois, estes necessitam da utilização de fundamentos quânticos.

Atualmente, existem vários métodos de cálculos computacionais. Portanto, existem algumas classificações para estes métodos, os quais são, os semi-empíricos (SE) [3], e os métodos *ab initio* [4]. No entanto, escolher um método de resolução de um problema quântico se torna uma tarefa bastante complexa, haja vista que, devem-se ser analisados a precisão agregada ao método, memória e velocidade computacional, ou seja, avaliar a princípio o quanto acarretará o custo do cálculo. Diante deste aspecto, é perceptível compreender que não existe uma metodologia singular a ser executada. Portanto, novos métodos de estruturas eletrônicas continuam sendo desenvolvidos, devido a busca por melhorias na capacidade de predição das propriedades físicas e químicas de determinados sistemas moleculares [5].

Outrossim, os métodos de cálculos computacionais são usualmente empregados no estudo de materiais tecnologicamente importantes, com o intuito de obter novas aplicações ou melhoras em suas propriedades. Desta forma, é possível contribuir com a demanda de novas tecnologias e até mesmo ampliar a eficiência de equipamentos e dispositivos tecnológicos, os quais tanto têm contribuído para o desenvolvimento da ciência e tecnologia.

Dentre os diversos materiais com aplicações tecnológicas, os molibdatos possuem um extenso histórico de aplicações práticas voltadas para a tecnologia, tais como dispositivos ópticos, lasers, baterias de íon de lítio, dentre outros. Neste sentido, este material é amplamente estudado pela comunidade científica nos últimos anos. De maneira geral, o interesse nesses compostos, fundamenta-se em suas excelentes propriedades físico-químicas. Diante desta perspectiva, o presente trabalho busca realizar um estudo de primeiros princípios no composto molibdato de cádmio (CdMoO_4), por meio da Teoria do Funcional da Densidade, DFT (da sigla inglesa *Density Functional Theory*) [6].

Desta maneira, utilizou-se o programa de simulação computacional WIEN2k, o qual se fundamenta no formalismo da DFT, para efetuar os cálculos *ab initio*. Assim sendo, no presente trabalho foram investigadas as propriedades físicas resultantes das interações hiperfinas, com o intuito de assimilar a estrutura eletrônica do cristal CdMoO_4 . Portanto, realizou-se procedimentos de relaxação estrutural no cristal CdMoO_4 , com o objetivo de determinar a estrutura otimizada, na qual a energia encontra-se minimizada e conseqüentemente mais estável.

De maneira inicial, efetuou-se a modelagem computacional em diversas células elementares de CdMoO_4 com intenção de realizar cálculos de convergência. A partir desses cálculos, é possível determinar os parâmetros estruturais aprimorados, os quais se adequam a uma célula energeticamente estável. Por conseguinte, efetuou-se a análise dos resultados relacionados ao Gradiente de Campo Elétrico e Densidade de Estados referente à célula

otimizada. Todos os resultados obtidos por intermédio da DFT no presente trabalho, foram comparados com dados experimentais encontrados na literatura.

O presente trabalho foi desenvolvido e organizado em 4 capítulos. O primeiro capítulo descreve o Referencial teórico, no qual é descrito a fundamentação teórica, indispensável para a elaboração deste trabalho, onde abordou-se o formalismo da DFT. No segundo capítulo, realiza-se a descrição do pacote computacional WIEN2k. No capítulo 3 encontram-se algumas propriedades e características estruturais do composto CdMoO_4 . O capítulo 4 aborda a metodologia utilizada no trabalho, onde é retratado a montagem das células iniciais do composto CdMoO_4 , além dos resultados e discussões. Enfim, o trabalho é finalizado com as considerações finais.

OBJETIVOS

- GERAL

O presente trabalho visa realizar cálculos *ab initio*, com base na DFT, na estrutura cristalina do molibdato de cádmio, com o intuito de obter a célula otimizada, a qual é energeticamente mais estável e propriedades hiperfinas, como Gradiente de Campo Elétrico e parâmetros de assimetria, para contribuir com trabalhos teóricos e/ou experimentais futuros.

- ESPECÍFICOS

- Obter parâmetros otimizados como pontos-k (*k-mesh*), $R_{MT} \times K_{\text{máx}}$ e volume da célula unitária.
- Obter os parâmetros estruturais da célula otimizada.
- Investigar os parâmetros hiperfinos e eletrônico da célula minimizada a partir do Gradiente de Campo Elétrico, parâmetro de simetria e Densidade de Estados.
- Aprender a trabalhar com algumas das diversas funções que o pacote de simulação computacional WIEN2k proporciona, para o estudo de estruturas eletrônicas.

1 – Referencial teórico

Neste capítulo é apresentado de maneira sintetizada a formulação teórica, na qual se fundamenta todo este trabalho, onde apresenta-se o problema que a DFT busca solucionar.

1.1 - O Problema Quântico de muitos corpos

A Mecânica Quântica, em seus primórdios, teve como base a equação de Schrödinger [7]. Através da formulação matemática desta equação, é possível determinar a função de onda quântica de um sistema microscópico de muitos corpos. Tal função, contém todas as informações necessárias para determinar o estado de um sistema. Entretanto, poucos são os sistemas físicos que possuem solução analítica, ou seja, em sua maioria trata-se de sistemas, nos quais, é praticamente inviável de se obter respostas em termos de funções matemáticas; nesses casos, até mesmo a solução numérica aproximada pode ser impraticável por meio de métodos computacionais, por se tratar de sistemas muito grandes.

Diante deste pressuposto, ao considerar um sistema quântico de muitos corpos [6], verifica-se que para se obter as propriedades e características dele, é preciso determinar a solução da equação de Schrödinger, descrita como

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N). \quad (1)$$

Esta equação é conhecida como equação de autovalor, onde, \hat{H} representa o operador hamiltoniano do sistema, E é a energia total e $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$ é a função de onda. O hamiltoniano carrega consigo todas as especificidades relacionadas a energia total do sistema. A função de onda para este sistema específico é dependente de duas variáveis que representam, respectivamente, coordenadas de posição dos elétrons (\vec{r}_i) e núcleos (\vec{R}_i).

O hamiltoniano não relativístico exato para um sistema de muitas partículas (sólido, moléculas e átomos) é descrito na seguinte equação

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad (2)$$

O primeiro termo da equação (2), é o operador energia cinética para os núcleos, enquanto o segundo é o operador energia cinética para os elétrons. Os três últimos termos retratam a interação de Coulomb entre elétrons e núcleos, entre elétrons e outros elétrons, e entre núcleos e outros núcleos, respectivamente.

A junção do movimento eletrônico com o movimento nuclear e as interações de repulsão entre os elétrons dificultam a resolução deste problema, tornando-se inviável a determinação de uma solução exata para o mesmo devido a sua intrínseca complexidade, haja vista, que as equações que compõem este tipo de problema se tornam excessivamente difíceis. Neste sentido, para encontrar uma forma de solucionar o problema quântico de muitos corpos, recorre-se ao uso de algumas aproximações. A primeira delas a ser descrita é conhecida como a Aproximação de Born-Oppenheimer, na qual efetua-se o desacoplamento entre o movimento eletrônico e o nuclear, tratada na seção seguinte.

1.2 - Aproximação de Born-Oppenheimer

Esta seção foi escrita com base nas referências [6] e [8].

O operador hamiltoniano descrito na equação (2) pode ser reescrito considerando-se que seus termos sejam representados por uma soma de operadores. Então, têm-se

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (3)$$

onde cada termo está relacionado à Equação (2) pelas relações listadas como: energia cinética

de todos os núcleos $\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i}$, energia cinética de todos os elétrons $\hat{T}_e = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}$, energia potencial elétron-núcleo $\hat{V}_{Ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$, energia potencial entre os elétrons $\hat{V}_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ e energia potencial entre os núcleos: $\hat{V}_{NN} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$.

Os núcleos dispõem de uma massa maior que a dos elétrons (a massa do núcleo é em torno de 1836 vezes a massa do elétron); isso implica que o seu movimento se torna muito mais demorado do que o dos elétrons. Isto infere que, ao movimentarem-se, os elétrons possuem velocidade sobremodo maior que a velocidade dos núcleos. Esta análise implica que, os elétrons respondem aproximadamente de forma instantânea ao movimento dos núcleos. Desta maneira, pode-se impor que o termo do hamiltoniano que representa a energia cinética nuclear é estimado

como sendo menor, se este for equiparado com o termo da energia cinética dos elétrons. Então, é viável considerar o núcleo parado.

Como cada núcleo apresenta-se como uma carga positiva externa envolta por uma nuvem eletrônica, é consistente adotar que estes estão em repouso ou em estado de inatividade. Como resultado, o termo da energia cinética nuclear tende a ser nulo ($\hat{T}_N = 0$) e o termo de energia potencial núcleo-núcleo se torna uma constante ($\hat{V}_{NN} = \text{constante}$) e, como tal, pode ser omitido da equação (3) por uma redefinição na escala de energia. Vale ressaltar ainda, que os elétrons estão expostos às energias potenciais elétron-elétron e elétron-núcleo, sendo este último agora entendido como um potencial externo \hat{V}_{ext} . Portanto, a parte eletrônica pode ser resolvida separadamente da parte nuclear. Assim, o hamiltoniano eletrônico pode ser escrito como:

$$\hat{H}_{BO} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (4)$$

em que,

$$\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{Ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} = \sum_i v_{ext}(\vec{r}_i) \quad (5)$$

De forma generalizada, a Aproximação de Born-Oppenheimer (BO) (ou aproximação adiabática) conceitua que, ao buscar-se uma solução para a equação de Schrödinger com relação a elétrons, os núcleos atômicos podem ser considerados fixos. Desta forma, o termo referente a energia cinética nuclear é desconsiderado e conseqüentemente, a energia potencial se torna constante, pois está relacionada a repulsão coulombiana núcleo-núcleo.

1.3 - Teoria do Funcional Densidade

Até então, no método descrito anteriormente, as propriedades do problema de muitos corpos são analisadas considerando apenas soluções obtidas a partir da função de onda da equação de Schrödinger, ou seja, todas as informações correspondentes ao estado do sistema encontram-se inseridas na referida função. Assim, por se tratar de sistemas com um número muito grande de corpos (átomos, moléculas e sólidos), faz-se necessário ter um custo

computacional muito alto para se obter resultados mais precisos. Uma forma de reverter esta situação, ou seja, uma redução no custo computacional pode ser implementada por meio da diminuição do número de coordenadas de integração que compõem o problema, a qual é feita a partir de aproximações. Diante desta análise, verifica-se que a função de onda de N elétrons, depende de $3N$ coordenadas para ser descrita (x , y e z para cada elétron), enquanto a densidade eletrônica ρ é uma função real descrita em três dimensões, ou seja, dependente apenas de três variáveis (x , y e z). Logo, a densidade eletrônica é independente do número de elétrons envolvidos.

A Teoria do Funcional Densidade, tem como base, o artigo de Hohenberg e Kohn (1964) [9], no qual demonstrou-se, que a energia do estado fundamental é determinada como funcional da densidade eletrônica do sistema, tal trabalho rendeu a Kohn, o prêmio Nobel de Química no ano de 1998. Desta forma, a informação do sistema, que estava na função de onda de muitos elétrons, é transferida para a densidade eletrônica. Portanto, o teorema de Hohenberg e Kohn estabelece que as características do estado fundamental são determinadas a partir da densidade eletrônica do sistema.

1.3.1 - Teoremas de Hohenberg-Kohn

Para retratar a DFT, é imprescindível ressaltar que existem 2 teoremas iniciais, conhecidos como teoremas de Hohenberg-John, os quais são a base dessa teoria. O primeiro teorema é:

Primeiro teorema: Existe uma correspondência um-para-um entre a densidade do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ de um sistema de muitos elétrons (átomo, molécula, sólido) e o potencial externo v_{ext} , o que implica que o potencial externo é um funcional que depende unicamente da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, além de uma constante aditiva. Desta forma, o valor esperado para o estado fundamental de um operador observável, seja qual for, é uma função exclusiva da densidade eletrônica exata do estado fundamental [6].

De acordo com o postulado do primeiro teorema, o valor medido médio de um observável \hat{A} , é dependente da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, que é representado matematicamente como,

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = A[\rho(\vec{r})] \quad (6)$$

Conforme descrito, o teorema inicial de Hohenberg-Kohn (HK) postula que a partir da densidade eletrônica $\rho(r)$, é totalmente possível estabelecer o potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ e o número de elétrons de um determinado sistema,

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (7)$$

e de modo consequente, é possível ainda obter o hamiltoniano (\hat{H}) do sistema, que carrega consigo todas as informações da energia. Essas são as variáveis essenciais da DFT.

Conforme a formulação do primeiro teorema, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ propicia a determinação do hamiltoniano da aproximação de Born-Oppenheimer, \hat{H}_{BO} . Desta forma, o valor esperado do hamiltoniano eletrônico de BO, especificado na equação (4), deve satisfazer a condição imposta na equação (6), de modo que

$$\langle \psi | \hat{H}_{BO} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (8)$$

Pela equação de autovalor de Schrödinger, na qual o hamiltoniano \hat{H}_{BO} é aplicado, é possível obter a energia de um certo sistema, conforme especificado na expressão abaixo.

$$\hat{H}_{BO} \psi_{ele} = E \psi_{ele} \quad (9)$$

No entanto, o teorema de HK afirma que há apenas um único funcional, que é exclusivo da densidade eletrônica. Logo, a energia total pode ser representada como:

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (10)$$

logo, fica explicitamente mostrado que a energia é funcional da densidade eletrônica do sistema.

Segundo teorema: $E[\rho(\vec{r})]$ atinge seu valor mínimo (igual à energia total no estado fundamental) para a densidade no estado fundamental correspondente a $v_{ext}(\vec{r})$ [6] [9].

Conforme a descrição deste teorema, sendo conhecida alguma densidade eletrônica particular de um sistema, a energia total será maior ou igual à energia exata. Isto implica que o funcional da energia $E[\rho(\vec{r})]$, alcança seu valor mínimo para a densidade eletrônica no estado fundamental, correspondente a um dado potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$. Neste sentido, a densidade eletrônica satisfaz o teorema variacional, de tal forma que é possível representar a energia conforme mostrado na equação (11), especificada a seguir:

$$E = E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (11)$$

onde, $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ é chamado funcional universal de $\rho(\vec{r})$. Este funcional não depende do potencial externo, conforme descrito na equação abaixo,

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle = T[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] \quad (12)$$

em que, $T[\rho(\vec{r})]$ e $V[\rho(\vec{r})]$ são chamados, respectivamente, funcionais de energia cinética e repulsão elétron-elétron.

De modo geral, o segundo teorema de HK afirma que o funcional $E[\rho(\vec{r})]$ é mínimo quando a densidade $\rho(\vec{r})$ é a do estado fundamental, a qual é caracterizada pelo potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$.

1.3.2 - Equações de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham [10] desenvolveram um método de resolução fundamentado nos teoremas de HK, no qual recorre-se a um sistema de equações monoelétrônicas autoconsistentes. De maneira geral, estas equações são descritas levando-se em consideração um sistema de partículas não interagentes, que de forma análoga ao método de Hartree-Fock (HF) [11] [12], podem ser solucionadas a partir da utilização de métodos iterativos. Assim, as equações de Kohn-Sham (KS) proporcionam efetuar os cálculos com base nos postulados de HK.

A premissa básica utilizada por Kohn e Sham, foi propor que a energia total de um sistema pode ser determinada, considerando-se que o funcional da energia seja representado pela seguinte equação:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_c[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (13)$$

onde o termo inicial é chamado de funcional de energia cinética de um sistema não interagente de elétrons fictícios. É importante frisar que, ao considerar um sistema de referência fictício, onde as partículas não interagem entre si, a densidade dos elétrons fictícios é a mesma densidade de elétrons interagentes, que são legítimos.

O segundo termo da equação (13), $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$, é denominado como funcional de troca e correlação ou energia não clássica de troca e correlação. Este termo é bastante extenso, pois ele carrega consigo todas as informações e condições do sistema não fictício, além disso, inclui-se igualmente o segmento excedente da energia cinética e os termos de troca e correlação (interação não clássica elétron-elétron). Desta forma, o funcional de energia é reescrito a partir da implementação de uma nova função universal, que explica a repulsão elétron-elétron Coulombiana. O terceiro termo, é conhecido como a energia de Hartree [13] (interação elétron-elétron clássica), enquanto o último termo representa o funcional de energia de interação elétron-núcleo ou energia cinética residual. Os três primeiros termos da equação (13) representam o funcional universal de HK, $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, o qual é universal para todo problema de muitos elétrons.

A partir dessas considerações, é possível escrever o Hamiltoniano de Kohn-Sham (\hat{H}_{KS}), que descreve um sistema com N elétrons não interagentes, como mostrado abaixo na equação (14),

$$\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + v_{ef}(\vec{r}_i) \right] = \sum \hat{h}_{KS} \quad (14)$$

onde $v_{ef}(\vec{r})$ é conhecido na literatura como potencial particular permanente ou potencial local efetivo.

O funcional da energia cinética de um sistema não interagente $T_c[\rho(\vec{r})]$, especificado na equação (13), pode ser determinado por meio de um processo de cálculo autoconsistente. intitulada como “campo autoconsistente de Kohn-Sham” (KS - SCF), do inglês *Kohn-Sham Self Consistent Field*. Para isso, faz-se necessário utilizar orbitais de um elétron, ψ_i , conhecidos como orbitais de KS. Os orbitais de KS, ψ_i , não apresentam nenhum significado físico, porém são significativamente expressivos no cálculo da densidade. Além disso, os orbitais de KS não são a função de onda $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$. Os orbitais são obtidos a partir da resolução equação de autovalor de Schrödinger para uma única partícula, onde o hamiltoniano de KS opera na função de onda ψ_i , conforme descrito na equação (15).

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i = E_i \psi_i \quad (15)$$

É importante deixar claro, que os autovalores de KS (E_i), mostrado na equação (15), não representam as auto energias do hamiltoniano não relativístico da equação (2).

Como descrito anteriormente, a partir da metodologia autoconsistente, é viável determinar a energia cinética do sistema. Além de proporcionar resultados bastante precisos, daí o nome autoconsistente, este procedimento de cálculo mostra que potencial efetivo é dependente da densidade eletrônica, como especificado na equação (16), a seguir:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}(\vec{r}) \quad (16)$$

na qual $v_{XC}(\vec{r})$ é conhecido como o potencial de troca e correlação, que é determinado a partir da equação (17).

$$v_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (17)$$

Como foi relatado, neste método é considerado um sistema hipotético de elétrons não interagentes que possuem densidade equivalente a densidade de um sistema real de elétrons interagentes. Diante deste aspecto, faz-se necessário realizar uma interligação entre estes sistemas, e para tal faz-se uma conexão entre o sistema hipotético e o sistema real por meio da escolha do potencial efetivo. Desta forma, todas as densidades eletrônicas do sistema físico de elétrons não interagentes, admissíveis fisicamente, são descritas conforme especificado na equação (18).

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = \sum_{i=1}^N \psi_i \psi_i^* \quad (18)$$

As equações (15) e (18), são conhecidas como equações de KS, as quais são a base das aplicações práticas na DFT.

Para obter uma solução da equação de KS, pode-se recorrer ao formalismo da Mecânica Quântica, a partir da qual pode-se retratar este quesito como um problema de determinação de

autovalores e autovetores. Assim, a equação de autovalor que representa o problema de KS, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\hat{h}_{KS}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle \quad (19)$$

onde o \hat{h}_{KS} é o operador hamiltoniano de KS para uma única partícula.

Resolver a equação de autovalor, indicada na equação (20), significa diagonalizar a matriz que representa o hamiltoniano de KS.

A energia total de KS é definida conforme a seguinte equação:

$$E = E_{ext}[\rho(\vec{r})] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int v_{XC}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (20)$$

As equações de KS, são na verdade equações de Schrödinger para uma partícula, o que implica que o problema de N partículas é transformado em N aproximações de problemas de uma única partícula, o que é bastante vantajoso, pois é muito mais viável solucionar a equação de Schrödinger para uma única partícula.

A princípio, as equações de KS são exatas [10]. Porém, o primeiro teorema de HK assegura a presença de um funcional da densidade eletrônica que seja exato. Além do mais, é demonstrado empiricamente que a energia de troca e correlação E_{XC} não possui uma forma exata, de maneira que as aproximações de E_{XC} tornam-se incoerentes. Se desconsiderarmos E_{XC} , o significado físico da DFT retorna similarmente à aproximação de HF [12], o que não resolve o problema. Neste sentido, para descrever as funções de onda de um elétron e consequentemente solucionar a equação de Schrödinger, é preciso fazer uso de funcionais.

O que diferencia a DFT de outros métodos, é que seus resultados são obtidos a partir da escolha do tipo de potencial de troca e correlação v_{XC} , que é criado de modo empírico, tendo como base as aproximações realizadas na densidade, conforme será descrito na seção seguinte.

1.4 - Funcionais de Troca e Correlação

Os funcionais de troca e correlação são aproximações para o potencial de troca e correlação $v_{XC}[\rho(\vec{r})]$. Diversos são os funcionais que foram desenvolvidos. No entanto, neste trabalho abordaremos dois destes funcionais, os quais serão descritos nas próximas subseções.

1.4.1 - Aproximação da densidade local

No mesmo artigo publicado em 1965, Kohn e Sham propõem a aproximação da densidade local (LDA - *Local Density Approximation*) [10], que é a aproximação mais usual para o potencial de troca e correlação. A LDA está fundamentada no modelo do gás homogêneo de elétrons, sendo este, o exemplo mais empregado na Física do Estado Sólido.

O funcional LDA trata-se de um método de cálculo aproximado para o potencial de troca e correlação v_{XC} , onde a densidade eletrônica é considerada constante em todos os pontos fixos do sistema. Desta maneira, o funcional de troca e correlação pode ser representado como:

$$v_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (21)$$

onde, $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica dependente do ponto indicado pelo vetor \vec{r} e $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ é a energia de troca e correlação por partícula para um gás homogêneo de elétrons e densidade $\rho(\vec{r})$.

De forma geral, o funcional LDA é um modelo de aproximação que é excêntrico, pois, este é o único sistema no qual é possível conhecer a forma dos potenciais de troca e correlação. Por este motivo, a LDA é usualmente empregada na DFT.

Em contrapartida, quando aplicado em sistemas reais, o funcional LDA demonstra falhar significativamente, pois, estes sistemas possuem características distintivas com relação ao modelo do gás homogêneo. Diante disso, foi necessário desenvolver novos modelos de aproximações como veremos a seguir neste trabalho.

1.4.2 - Aproximação de Gradiente Generalizado

Uma outra aproximação foi proposta por Kohn e Sham, a qual ficou conhecida como Aproximação da Expansão do Gradiente (GEA) [10], onde foi realizada uma expansão em série de Taylor [14] (considerando o primeiro termo da expansão) no termo que representa o funcional de troca e correlação. Todavia, esta aproximação não apresentou resultados satisfatórios e mais tarde foi substituída por outra aproximação, conhecida como Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*).

A partir do cálculo do gradiente de um sistema finito pode-se mensurar a inhomogeneidade da densidade eletrônica real. De modo geral, é possível utilizar informações

suplementares, além da densidade eletrônica. Portanto, a utilização do gradiente da densidade eletrônica ($\nabla\rho(\vec{r})$) complementa o conhecimento sobre a própria densidade eletrônica. É neste princípio que a GGA e outras aproximações da LDA são fundamentadas.

Na aproximação GGA é considerado duas variáveis independentes, que são a densidade eletrônica e o gradiente da densidade eletrônica. Nesta aproximação, ε_{XC} é dependente da densidade eletrônica e do gradiente da densidade, ou seja:

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (22)$$

A aproximação GGA apresenta alguns aspectos mais consistentes quando comparada com a aproximação LDA, principalmente pelo fato de que os cálculos realizados na GGA melhoram consideravelmente a acurácia dos resultados da DFT para moléculas, haja vista que a informação adicional contida no gradiente da densidade proporciona uma melhor descrição do problema. Outro fator relevante, é que na GGA os valores dos parâmetros de rede teóricos, de alguns metais, são mais próximos dos valores experimentais.

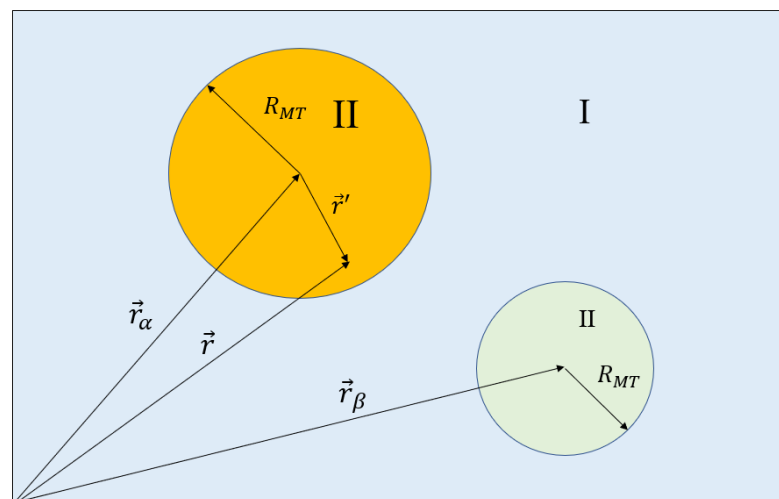
A versão mais atualizada que compõe a aproximação GGA foi criada por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [15], na qual considera-se todos os parâmetros como constantes fundamentais. A aproximação PBE é utilizada nos procedimentos de simulação computacional efetuados neste trabalho. Nessa aproximação, o potencial de troca e correlação é acrescido do gradiente da densidade, proporcionando maior flexibilidade nos valores obtidos.

2 – Software WIEN2k

O software WIEN2k foi elaborado pelo Grupo de Teoria Quântica e Computacional da Universidade de Viena [16], o qual mantém o pacote computacional até os dias atuais. O WIEN2k realiza cálculos quânticos usando a DFT, através da utilização do método Potencial Total de Onda Plana Linear Ampliada (FP-LAPW - *Full-Potential Linear Augmented Plane Wave*) [17], o qual utiliza um esquema semelhante ao procedimento usado no método Onda Plana Linear Ampliada (LAPW - *Linearized Augmented Plane Wave*) [6, 18], onde as funções de onda são expandidas.

A premissa básica do referido método FP-LAPW, consiste no fato de que a rede cristalina é dividida em duas regiões, conforme especificado na Figura 1, demonstrada a seguir:

Figura 1 – Partição do espaço nas esferas atômicas (II) e região intersticial (I).



Fonte: autoria própria.

onde as regiões II, as quais são circunscritas por esferas de raio de muffin-tin (R_{MT}) justapostas e centradas nas posições atômicas, são conhecidas como esferas de muffin-tin (MT), enquanto a região denotada por I é a região intersticial entre as esferas de MT.

De maneira generalizada, o método FP-LAPW têm como fundamento, o princípio de que em regiões distantes do núcleo o potencial eletrônico raramente passa por uma grande quantidade de oscilações, o que possibilita realizar a representação das funções de base a partir da utilização de ondas planas. Em contrapartida, em áreas próximas aos núcleos, é necessário utilizar uma quantidade muito alta de ondas planas para descrever as funções de base, pois, nessas regiões o potencial sofre altas oscilações. Isto implica, que a solução final requer a

utilização de ondas parciais, as quais são combinações lineares das soluções da equação radial de Schrödinger.

No método FP-LAPW o potencial efetivo (v_{efe}) é expandido, o que proporciona determinar o potencial de interação elétron-elétron na rede cristalina. Diante deste pressuposto, no software WIEN2k o potencial efetivo é descrito matematicamente como:

$$v_{ef}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}}^I \cdot e^{i(\vec{k}+\vec{K})} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} V_{l,m}^{MT} Y_{l,m}(\hat{r}_i) & \vec{r} \in MT \end{cases} \quad (25)$$

em que $V_{\vec{K}}^I$ e $V_{l,m}^{MT}$ são os chamados de coeficientes de reparo, os quais são responsáveis por realizar os ajustes nas regiões intersticial e MT, nesta ordem. O termo $Y_{l,m}(\hat{r}_i)$ representa os harmônicos esféricos, enquanto $e^{i(\vec{k}+\vec{K})}$ caracteriza as ondas planas, \vec{k} e \vec{K} são vetores da rede cristalina e rede recíproca, respectivamente. Além disso, o WIEN2k descreve os orbitais de KS, a partir da utilização da base LAPW+LO [19] (LO - *Local Orbitals*) e APW+lo [6] (APW – do inglês *Augmented Plane Wave*; a sigla “lo” indica que é implementada ao APW um tipo de orbital local).

2.1 - Propriedades de Otimização Estrutural e Eletrônica efetuada pelo pacote computacional WIEN2k

Nesta seção são descritas algumas das ferramentas utilizadas pelo pacote computacional WIEN2k, para o estudo das propriedades físico-química em estruturas cristalinas.

2.1.1 - Otimização da Estrutura Cristalina e Densidade de estados

As características microscópicas dos elementos cristalinos encontram-se sujeitas, essencialmente, das posições dos átomos integrantes em cada célula unitária. Assim sendo, é imprescindível determinar as posições atômicas e os parâmetros de rede, os quais caracterizam o ponto de menor energia do sistema. Em vista disso, as ferramentas de otimização utilizadas na simulação computacional, buscam aprimorar as posições atômicas no interior da célula unitária.

Em um sistema eletrônico, fica subentendido que a energia total é uma função implícita das posições dos núcleos, $E_{tot}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$. Neste sentido, se a energia total é conhecida, logo é possível determinar a força de interação entre cada átomo integrante do sistema, por meio da seguinte relação:

$$\vec{F}_i = -\nabla E_{tot} = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_i} E_{tot} \quad (24)$$

O pacote computacional WIEN2k, disponibiliza de um recurso denominado PORT [20], o qual tem fundamental importância para o desenvolvimento dos cálculos, haja vista que nesta etapa é possível identificar qualquer tipo de falha ou impureza contida no material analisado. Além disso, o supracitado método é responsável pela otimização e aprimoramento das posições atômicas que são efetuadas dentro da estrutura cristalina.

A premissa básica de procedimento do método PORT consiste no fato de que no interior da célula as posições dos núcleos são variadas, porém, a direção e o sentido da força são mantidos fixos, de maneira que se torna viável solucionar a equação (24), determinando assim as forças de interação no i -ésimo átomo. De modo conseguinte, são efetuadas as operações autoconsistentes, as quais atuam de modo subsequente em cada um dos grupos de novas posições atômicas. Este processo é realizado até que se encontre a estrutura aproximada do equilíbrio, ou seja, aquela que caracteriza o sistema de maneira mais apropriada.

Uma das principais propriedades a serem determinadas durante os procedimentos de cálculo de simulação computacional, é a densidade de estados eletrônicos (DOS - *Density of States*). Tal propriedade, possui informações sobre a constituição eletrônica do sistema, haja vista que a densidade é uma particularidade característica dos sólidos. Diante desta perspectiva, a função de densidade de estados eletrônicos é representada de maneira geral, pela seguinte expressão:

$$g(E) = \frac{2}{V_{BZ}} \sum_n \int \delta(E - E_{\vec{k}}^n) d\vec{k} \quad (25)$$

na qual V_{BZ} representa o volume da primeira zona de Brillouin (BZ – do inglês *Brillouin Zone*) [21], $\delta(E - E_{\vec{k}}^n)$ é a função Delta de Dirac em função das energias E e $E_{\vec{k}}^n$, e a integral agrega a soma com relação a todos os vetores \vec{k} , na BZ. O produto com o fator 2 é realizado considerando-se degenerescência de estados eletrônicos relacionados com o spin. É importante

ainda enfatizar, que a partir da equação (27) é possível descrever adequadamente o número de estados, em uma determinada faixa de energia.

O software WIEN2k determina a densidade de estados total (TDOS – *Total Density of States*) por meio da implementação do programa TETRA [22]. Desta forma, o programa faz uso do método dos tetraedros, que basicamente consiste em dividir a BZ, e conseqüentemente a parte irredutível da primeira zona de Brillouin (IBZ – do inglês *Irreducible Brillouin Zone*) [21], em tetraedros, sendo que os pontos-k selecionados situam-se em cada vértice. A energia $E_{\vec{k}}^n$ é confinada dentro dos tetraedros por meio de seus valores originais, de forma a suspender qualquer variação ou desenvolvimento desta. Ainda é possível determinar a densidade de estados eletrônicos parcial (PDOS - *Partial Density of States*), a qual é obtida por meio de cálculos antecipados da densidade de estados a respeito de determinado nível inferior 1, de algum átomo integrante do composto pesquisado.

Como citado anteriormente nessa seção, a densidade de estados é uma propriedade fundamental a ser calculada, pois, por meio desta é possível identificar as características elétricas de um sólido, ou seja, pode-se analisar se o sólido é um condutor, semicondutor ou isolante. Além disso, a densidade de estados proporciona investigar propriedades e características ópticas em um sólido.

2.1.2 - Procedimento autoconsistente no FP-LAPW

A caracterização da metodologia autoconsistente, efetuada na presente seção, busca explicar de forma resumida, os principais procedimentos de cálculos utilizados no código computacional WIEN2k. As palavras escritas em maiúsculo e itálico indicam os principais programas que integram o pacote WIEN2k.

O método FP-LAPW é um método de primeiros princípios empregado na DFT. Assim, para adentrar nos procedimentos de cálculos realizados neste modelo, é necessário apenas conhecer as informações de entrada, que são o número de átomos e as posições de todos os elementos do sistema a ser investigado. A partir destes dados é possível construir a célula unitária, na qual o espaço é separado em esferas, que por sua vez encontram-se centradas em locais específicos na rede cristalina, conforme demonstrado anteriormente na Figura 1.

A princípio, deve-se constatar que as esferas não se justapõem, por meio do programa *X NN*. Para isto, exige-se que a definição dos raios das esferas seja feita de maneira adequada. Habitualmente, o raio da esfera é definido como a metade da longitude entre a esfera e sua

vizinhança, de maneira que as esferas se encontram tangentes umas às outras. Desta forma, o espaço intersticial torna-se muito pequeno, o que ocasiona a redução da quantidade de ondas planas necessárias para retratar o sistema de modo apropriado. É importante destacar, que se o objetivo é minimizar o sistema, conseqüentemente o parâmetro de rede deverá ser aprimorado, o que provavelmente acarretará a sobreposição das esferas. Para que tal inconveniente não ocorra, faz-se necessário definir que o raio da esfera seja um valor inferior a metade da distância entre a esfera e a vizinhança mais próxima. Concomitantemente, mesmo que as esferas não se choquem (condição esta que é essencial), o resultado jamais deve depender da designação do raio.

De modo conseguinte, o programa *XSGROUP* é executado, a partir do qual é possível determinar o grupo espacial e pontual na estrutura. Em seguida, determina-se a energia total e a densidade eletrônica de todos os átomos que compõem o sistema, a partir da execução de um dos programas que constituem o software WIEN2k, conhecido como *XLSTART*, o qual é responsável por efetuar cálculos atômicos. Além do mais, nesta etapa define-se a forma como os distintos orbitais serão ajustados no cálculo.

Sucessivamente, desenvolve-se as operações de simetria, por meio do programa *XYMMETRY*, o qual também proporciona a elaboração das matrizes de rotação locais e os harmônicos de rede. Subseqüentemente, utiliza-se o *XKGEN*, o qual é responsável por determinar o número de pontos-k na BZ e conseqüentemente na IBZ. A IBZ é representada pelo menor volume possível que compõe a BZ.

Em cálculos de estrutura eletrônica efetuados na DFT, os parâmetros de otimização da estrutura são realizados unicamente na IBZ, na qual é imprescindível realizar a definição do número de pontos-k indispensáveis para executar as integrações referentes ao espaço recíproco. Como descrito na seção anterior, este procedimento é realizado por meio da divisão da IBZ em tetraedros, onde os pontos nos vértices destes tetraedros especificam os pontos-k.

Posteriormente, o programa *DSTART* é executado com a finalidade de determinar a densidade eletrônica inicial, que é obtida a partir da sobreposição das densidades eletrônicas de todos os átomos.

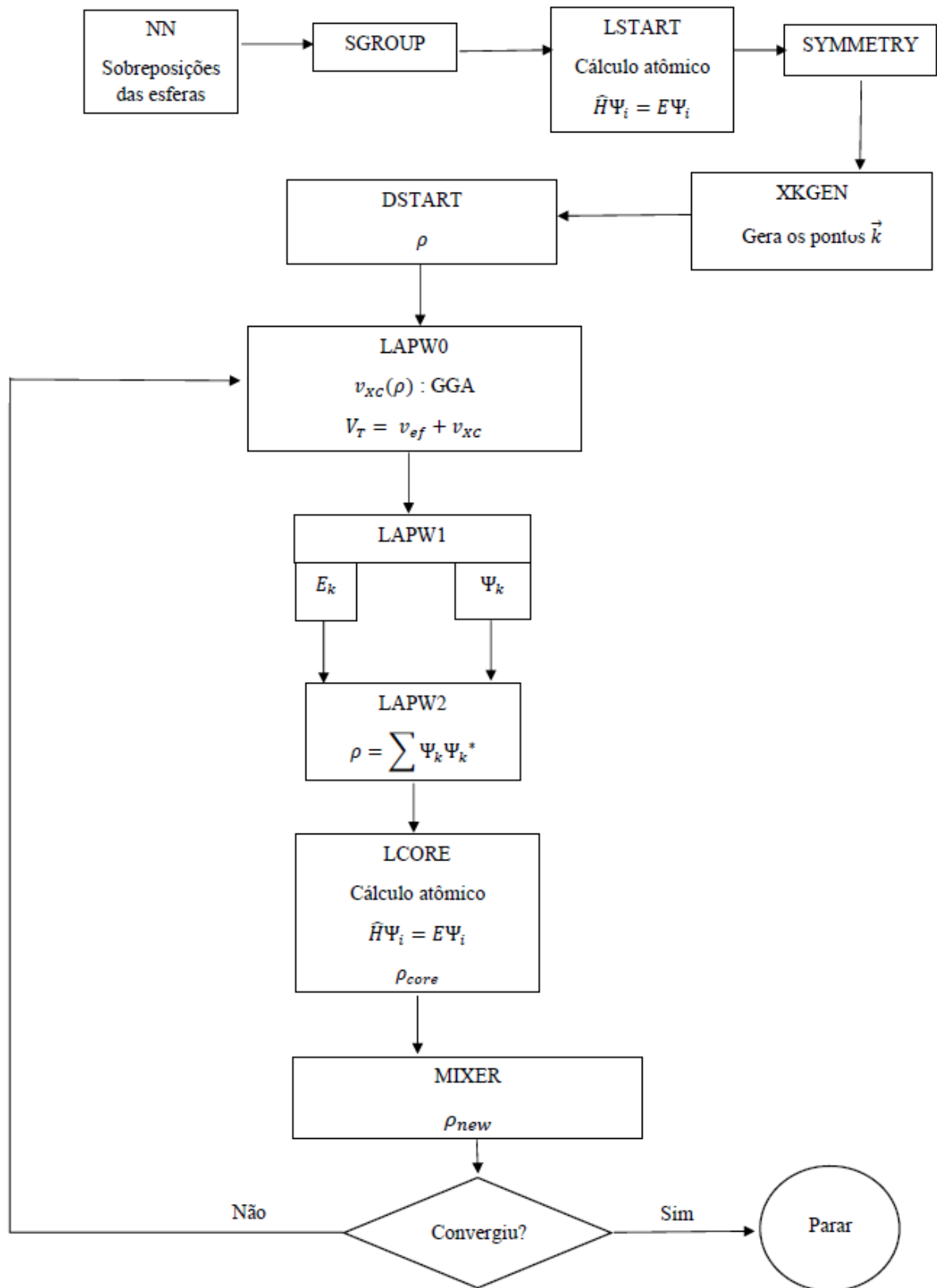
No *LAPWO* busca-se determinar os elementos da matriz hamiltoniana que será diagonalizada a partir da solução da equação de KS. Neste programa utiliza-se a densidade eletrônica para determinar o potencial total. Tal processo é efetivado a partir da soma do potencial de troca e correlação, e o potencial de Coulomb. Neste sentido, um potencial é criado a partir da densidade eletrônica inicial.

O potencial obtido anteriormente, é utilizado no programa *LAPWI*, com o objetivo de formar os elementos de matriz que irão compor a matriz do hamiltoniano que descreve o sistema. Seguidamente, efetua-se a resolução das equações de KS, o que proporciona a diagonalização da pressuposta matriz hamiltoniana. Desta maneira, os cálculos na banda de valência são efetuados, proporcionando os autovalores e autovetores da equação de autovalor.

O programa *LAPW2*, têm a finalidade de definir a densidade eletrônica dos estados de valência específicos em todos os pontos-k, que é efetuado a partir do somatório com relação a todos os estados ocupados do sistema, que são calculados até a energia de Fermi. De modo generalizado, a densidade eletrônica de valência é obtida a partir dos autovetores. Em seguida, cálculos atômicos são efetuados, determinando a densidade dos estados de caroço, por meio do programa *LCORE*.

Finalmente, realiza-se o somatório entre os estados de valência e de caroço, para então conseguir a nova densidade eletrônica do sistema. Nesta etapa final, denominada como *MIXER*, efetua-se a comparação entre as densidades obtidas no processo. Se os critérios estabelecidos anteriormente forem cumpridos, o cálculo convergiu, ainda que as densidades de entrada e saída sejam diferentes. Porém, se o contrário ocorrer, e os parâmetros pré-estabelecidos forem quebrados, implica que o cálculo não convergiu. Diante deste impasse, realiza-se uma mesclagem entre as densidades determinadas no decorrer do cálculo, com o objetivo de estabilizar a convergência. De maneira que os procedimentos são reiniciados até que o ciclo autoconsistente (*SCF - Self consistent cycle*) seja alcançado. Tal esquema é especificado no fluxograma representado na figura 2.

Figura 2 – Processo autoconsistente no pacote WIEN2k, no método *Full Potential Linear Augmented Plane Wave* (FP-LAPW).



Fonte: autoria própria.

2.2 - Interações Hiperfinas

O Gradiente de Campo Elétrico (EFG – *Electric Field Gradient*) é uma grandeza bastante significativa no estudo da estrutura eletrônica em sítios cristalinos. Todavia, é muito difícil de determinar o EFG, pois qualquer variação nas posições atômicas ou no estado de carga do material resulta em alterações de teor significativo. Desta maneira, o EFG demonstra ser uma grandeza caracterizada por sua ampla sensibilidade, daí o nome hiperfino. No entanto, o EFG é uma excelente propriedade hiperfina, a partir da qual é possível investigar diversas características locais da estrutura eletrônica. Diante deste pressuposto, as análises teóricas são notavelmente importantes no esclarecimento dos resultados experimentais.

No sistema analisado neste trabalho, não se efetuou cálculos de polarização de spin, pois de modo geral, os sistemas aqui analisados não apresentam interações magnéticas. Neste sentido, nesta seção é exposto a abordagem matemática da interação elétrica, aplicada nesta pesquisa. Para descrever esta seção, foi utilizado a referência [23].

2.2.1 - Gradiente de Campo Elétrico

As Interações Hiperfinas elétricas e magnéticas decorrem das interações dos momentos de multipolos elétricos e magnéticos dos núcleos com os campos elétricos e magnéticos no interior ou exterior da matéria. Portanto, a interação hiperfina elétrica resulta especificamente do processo de interação entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear (Q) com EFG das cargas eletrônicas na vizinhança do núcleo.

O EFG resulta de cargas nucleares e eletrônicas locais e estendidas, o qual é descrito por um tensor simétrico. O tensor EFG não tem rastreio, ou seja, seus valores próprios (V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}) obedecem a seguinte relação,

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0. \quad (26)$$

Diante de modelos com simetrias axiais, a direção da componente V_{zz} ajusta-se perfeitamente ao eixo de simetria. Assim, em seu sistema de eixos principais, o EFG é diagonal, sendo descrito por dois parâmetros: a maior componente principal, V_{zz} , e o parâmetro de assimetria η , o qual é representado matematicamente como:

$$\eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \quad (27)$$

com a convenção de que $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, haja vista que todas as componentes do tensor EFG devem satisfazer a equação de Laplace, a qual afirma que a segunda derivada do potencial eletrostático é nula ($\nabla^2 \varphi = 0$). Isto implica que o valor do parâmetro de assimetria varia entre zero e um, $0 \leq \eta \leq 1$. Quando η é nulo, entende-se que a distribuição de carga em volta do ponto de análise é axialmente simétrica no eixo V_{zz} . No entanto, se η for igual a 1, significa que não existe nenhuma simetria no eixo principal V_{zz} .

A componente que representa o EFG de maneira consistente é descrita como:

$$V_{zz} = \frac{hv_Q}{eQ} \quad (28)$$

em que v_Q é a constante de acoplamento quadrupolar, e é a carga do próton e h é a constante de Planck.

No WIEN2k, a maior componente do tensor EFG, V_{zz} , é determinado a partir das informações decorrentes da densidade de carga eletrônica, a partir do método desenvolvido por Blaha [24], conforme descrito na equação (29),

$$V_{zz} = \int \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (29)$$

em que, $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga de um certo orbital, r representa a extensão entre ponto analisado até a densidade de carga, e θ é o ângulo que é formado entre coordenada espacial z e o raio vetor \vec{r} . Usualmente, o limite de integração adotado é o raio da esfera de MT.

3 – Características estruturais e eletrônicas do CdMoO_4

Neste capítulo é abordado as características estruturais e eletrônicas do composto estudado neste trabalho. Também é retratado algumas de suas aplicações tecnológicas, assim como alguns estudos científicos realizados neste composto.

3.1 - Molibdatos

O molibdênio (Mo) é um metal de transição, do qual derivam dois óxidos binários elementares, a saber, o trióxido de molibdênio (MoO_3) e dióxido de molibdênio (MoO_2). Em geral, os óxidos de molibdênio têm sido amplamente utilizados em processos de catálise e oxidação. Além disso, estes óxidos são reconhecidos como materiais aptos para serem utilizados no desenvolvimento de portas lógicas mecânicas, sensores de gás, fibras sintéticas e dispositivos fotocrômicos ou eletrocromicos. Além de possuir diversas aplicações em técnicas de dessulfuração e hidrocraqueamento, os óxidos de molibdênio são atestados como materiais anódicos para baterias de íons de lítio [25].

Em todo caso, o molibdênio é um elemento que constitui a composição química dos molibdatos, os quais são materiais promissores para a elaboração de dispositivos ópticos eletrônicos. De acordo com os estudos apresentados por Longo et al [26], os molibdatos possuem diversas aplicações tecnológicas, sendo largamente utilizados em detectores de cintilação criogênica, lâmpadas fluorescentes, cintiladores, eletrodos negativos em baterias de íon lítio, lasers de estado sólido, dentre outros.

Os molibdatos possuem uma formulação química geral, a qual é identificada como AMoO_4 , em que o cátion A pode ser algum metal de transição ($A = \text{Zn, Fe, Mn, Co, Cd e Ni}$) ou bivalentes iônicos ($A = \text{Ca, Ba, Pb e Sr}$). Assim, os molibdatos se distribuem em duas classes estruturais, a saber a wolframita (monoclínica) e sheelita (tetragonal), nos quais o cátion A realiza alterações na rede enquanto o cátion Mo é o criador da rede cristalina [26].

3.2 - Molibdato de Cádmio

Recentemente, o molibdato de cádmio (CdMoO_4) tem despertado maior crédito na comunidade científica, devido às excelentes propriedades ópticas, químicas e eletrônicas, as

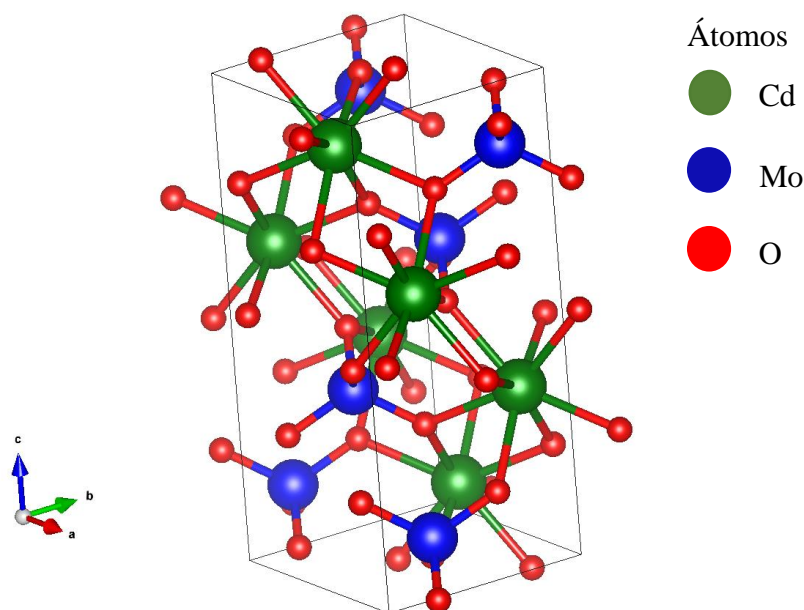
quais são características primordiais deste composto [27]. Além disso, o cristal CdMoO_4 é candidato a material de cintilação criogênica [28]. No entanto, as propriedades hiperfinas do CdMoO_4 têm sido ainda muito pouco investigadas.

O cristal CdMoO_4 é um composto que possui estrutura cristalina idêntica à do PbMoO_4 , PbWO_4 , CdWO_4 e CaWO_4 [29]. Estes compostos são bastante relatados em diversas literaturas, no entanto uma retratação muito consistente sobre suas estruturas eletrônicas pode ser encontrada na referência [30].

O CdMoO_4 faz parte do grupo das scheelitas e é especificado pelo grupo espacial de $I4_1/a \equiv C_{4h}^6$, que é o número 88 nas Tabelas Internacionais [31]. O cristal CdMoO_4 é tetragonal e, por conseguinte, ele é opticamente uniaxial [27].

Os cristais uniaxiais são definidos como elementos ópticos transmissivos, os quais são caracterizados pelo fato de que um dos eixos do cristal possui características desiguais com relação aos outros dois eixos, devido a uma diferença no índice de refração. Esse eixo específico é denominado de eixo óptico, mais também é conhecido como eixo extraordinário [32]. No CdMoO_4 , o eixo óptico é correspondente ao eixo cristalográfico c , ao passo que os eixos a e b são equivalentes entre si [27].

Nos cristais de CdMoO_4 , um íon cádmio é oito vezes coordenado por íons oxigênio a partir de comprimentos de ligação de 2,44 Å e 2,40 Å em simetria aproximadamente octaédrica. Cada íon Mo é envolvido por quatro íons oxigênio (O) equivalentes através de uma distância de ligação de 1,75 Å, com simetria aproximadamente tetraédrica em relação a esse sítio [29]. A célula unitária do cristal de CdMoO_4 é ilustrada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura cristalina da célula unitária do composto CdMoO_4 .

Fonte: autoria própria.

Conforme demonstrado na figura 3, os parâmetros de rede são representados pelos eixos a, b e c, indicados a esquerda na figura, especificando a simetria do cristal. Porém não nenhuma relação na cor destes em relação as cores dos átomos.

Na literatura é possível encontrar alguns estudos sobre o molibdato de cádmio, os quais enfatizam diversas propriedades desse material, obtidos a partir de resultados experimentais e teóricos. Tais como encontrado na referência [27], onde realizou-se um estudo sobre as propriedades de luminescência dos cristais de CdMoO_4 em determinada faixa de temperatura, em que examinou-se os espectros de excitação de luminescência a partir da radiação síncrotron e de um laser, os quais foram utilizados com a finalidade de realizar as medições. Os resultados obtidos elucidaram a natureza dos estados excitados por luminescência, haja vista que algumas evidências sobre a localização de éxcitons livres em cristais de CdMoO_4 foram apresentadas. Além do mais, esses resultados demonstraram estar em conformidade com os referenciais teóricos abordados.

Em um artigo citado na referência [33], as curvas de dispersão de energia, densidades parciais de estados eletrônicos e distribuições espaciais de densidades eletrônicas, para as estruturas eletrônicas de CdMoO_4 , $\text{CdMoO}_4:\text{F}$ e CdMoO_3F_2 . Os cálculos de primeiros princípios, no âmbito da teoria do funcional de densidade, foram efetuados no pacote

computacional WIEN2k, onde utilizou-se o método FP-LAPW para a relaxação e otimização das estruturas. Os estados de menor energia foram determinados e comparados com os dados experimentais, os quais demonstraram estar bem próximos. Além disso, os cálculos sugeriram uma estrutura mais complexa dos centros de luminescência no CdMoO_3F_2 em comparação com o CdMoO_4 .

4 – Metodologia e Resultados

Neste capítulo, é retratado a metodologia utilizada no desenvolvimento desta pesquisa. De modo conseguinte, é efetuado a análise dos resultados obtidos.

4.1 - Células iniciais utilizadas no cálculo da estrutura do CdMoO_4

Os cálculos foram realizados nos computadores do Grupo de Interações Hiperfinas IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas) através do software WIEN2k.

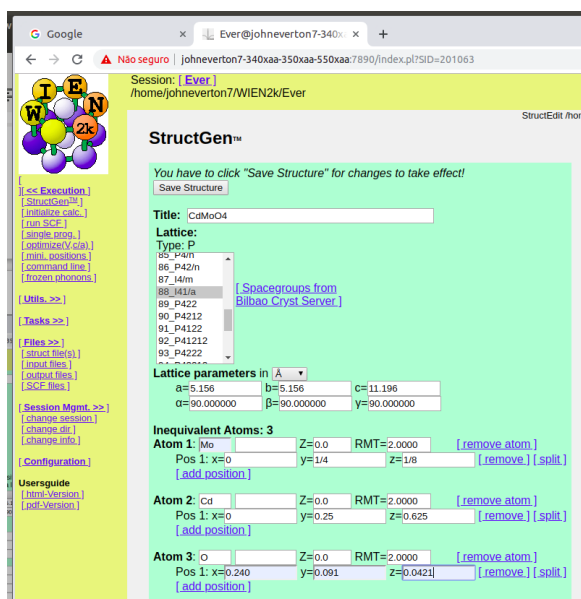
A princípio, realizou-se a construção da estrutura cristalina na interface gráfica do WIEN2k, que pode ser acessada por meio do terminal de comando do sistema através do comando w2web, como mostrado na Figura 4. Neste sentido, a partir dos dados cristalográficos obtidos na base de estruturas cristalinas DotLib [34], pôde-se definir os parâmetros de rede da célula (a , b , c), grupo espacial, ângulos (α , β e γ), número atômico (Z), R_{MT} e as respectivas coordenadas de posições dos átomos (x , y , z) do composto. Os parâmetros de cristal usados no presente trabalho foram retirados das medições de Daturi et al [35], listadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados cristalográficos específicos para construção da estrutura cristalina do composto CdMoO_4 .

Composto	CdMoO_4
Tipo de rede	Tetragonal
Parâmetros de rede	$a = b = 5,156 \text{ \AA}$ e $c = 11,196 \text{ \AA}$
Ângulos	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Grupo espacial	I41/a (88)
Átomo 1	Mo (0, 0.25, 0.125)
Átomo 2	Cd (0, 0.25, 0.625)
Átomo 3	O (0.240, 0.091, 0.0421)

Fonte: autoria própria.

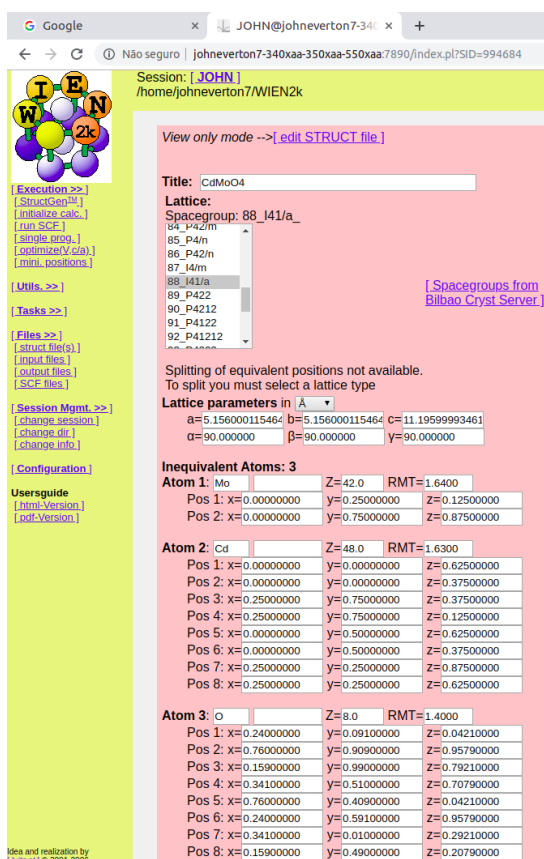
Figura 4 – Captura de tela da interface gráfica w2web do WIEN2k.



Fonte: autoria própria.

Seguidamente, os valores de Z e R_{MT} foram modificados, conforme parâmetros definidos pelo próprio programa, como demonstrado na Figura 5.

Figura 5- Interface do WIEN2k.



Fonte: autoria própria.

Após a criação da estrutura cristalina do molibdato de cádmio no software WIEN2k, inicializou-se o processo de estudo *ab initio* do cristal, a partir da criação o arquivo inicial “CdMoO4.struct” na interface gráfica w2web. Em seguida, deu-se continuação aos cálculos de primeiros princípios, por meio da utilização do terminal de comando do sistema operacional.

Neste sentido, iniciou-se o cálculo FP-LAPW por meio do *script* de inicialização “init_lapw”, onde após efetuar algumas verificações especificadas, selecionou-se a opção de cálculos usando a Aproximação do Gradiente Generalizado, PBE-GGA (Perdew-Burke-Ernzerhof) [15], para o potencial de troca e correlação. A energia de separação entre os estados central e de valência foi escolhida como -8.0 Ry, por ser um valor viável, o qual se encontra em conformidade com os parâmetros da estrutura cristalina. Seguidamente, definiu-se a magnitude do maior vetor $\vec{G}_{m\acute{a}x}$ como sendo 20, considerando que o valor deste deve ser maior ou igual a duas vezes o valor vetor do $\vec{G}_{m\acute{i}n}$ ($\vec{G}_{m\acute{i}n} \sim 9,8$). O método de tetraedro modificado foi utilizado para a integração da IBZ.

Verificou-se a partir das configurações do laptop (informações do computador), que o processador do computador utilizado nas simulações possui 4 núcleos, sendo 2 físicos e dois virtuais, sendo assim, fica bem mais prático efetuar os cálculos distribuindo os pontos entre os 4 núcleos do processador, reduzindo assim o tempo de cálculo e conseqüentemente os custos computacionais. Para isto, implementou-se nos cálculos a ferramenta “.machines”, a qual possui a funcionalidade de distribuir o número de pontos de maneira proporcional em cada núcleo do processador. Em seguida efetuou-se os procedimentos do *XKGEN*, que será descrito na próxima seção.

4.2 - Resultados e discussões: variação dos pontos-k

Dando continuidade nos procedimentos de cálculo, utilizou-se o programa *XKGEN*, o qual possui a finalidade de efetuar a variação dos pontos-k, condição esta que é essencial para definir o gráfico que descreve a variação da energia. Nesta seção e na próxima o critério de convergência adotado foi em carga de 10^{-6} , ou seja, $cc = 0,000001$.

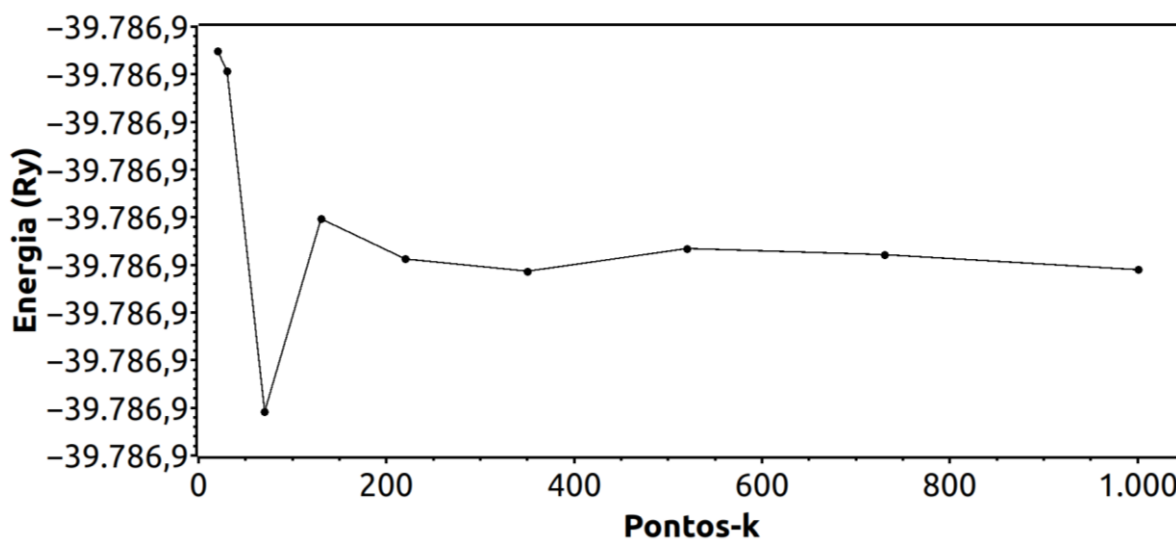
Os valores de pontos-k designam o número total de funções de base a serem utilizados nos cálculos de aperfeiçoamento do FP-LAPW. Desta forma, pode-se providenciar a variação destes pontos na BZ e de modo conseqüente, na IBZ. Desta maneira, é possível realizar uma variação nas proporções do espaço recíproco, promovendo a determinação do mesmo número

de pontos em cada coordenada. De maneira generalizada, desenvolve-se na rede cristalina, uma certa malha de pontos-k.

Nesta etapa, para que os cálculos fossem efetuados de maneira mais intensificada, implementou-se a distribuição dos pontos-k, entre os 4 núcleos do processador conforme mencionado na seção 4.1.

Seguidamente, após o término desta etapa do cálculo, efetuou-se a plotagem do gráfico que retrata o comportamento da energia com relação a cada ponto-k distinto, como demonstrado na Figura 6.

Figura 6 - Variação da energia com relação aos pontos-k.



Fonte: autoria própria.

Cada ponto específico, destacado em negrito no gráfico da Figura 6, representa um determinado ponto-k. A partir do gráfico da figura 6, pode-se verificar que a energia encontra-se instável em pontos-k anteriores ao 130, no entanto a partir desse ponto a energia tende a se estabilizar. Desta forma, é possível escolher um ponto onde a energia está em condições ideais para que a continuação dos cálculos seja realizada de maneira consistente.

Com base no comportamento apresentado no gráfico de energia, especificado na figura 6, realizou-se a análise de qual ponto-k encontra-se em situação viável e que possa ser definido como ponto fixo no decorrer dos próximos procedimentos de cálculo.

Para encontrar o ponto no qual a energia é mínima, verifica-se que a variação de energia em quaisquer dois pontos distintos analisados é menor que 1 mRy (1 Mili Rydberg). Diante disto, verificou-se que o ponto-k 125, o que fornece 4 k-mesh, (*k-mesh* - 5x5x5) satisfaz as condições impostas, pois este é o menor ponto a partir do qual a energia passa a se estabilizar,

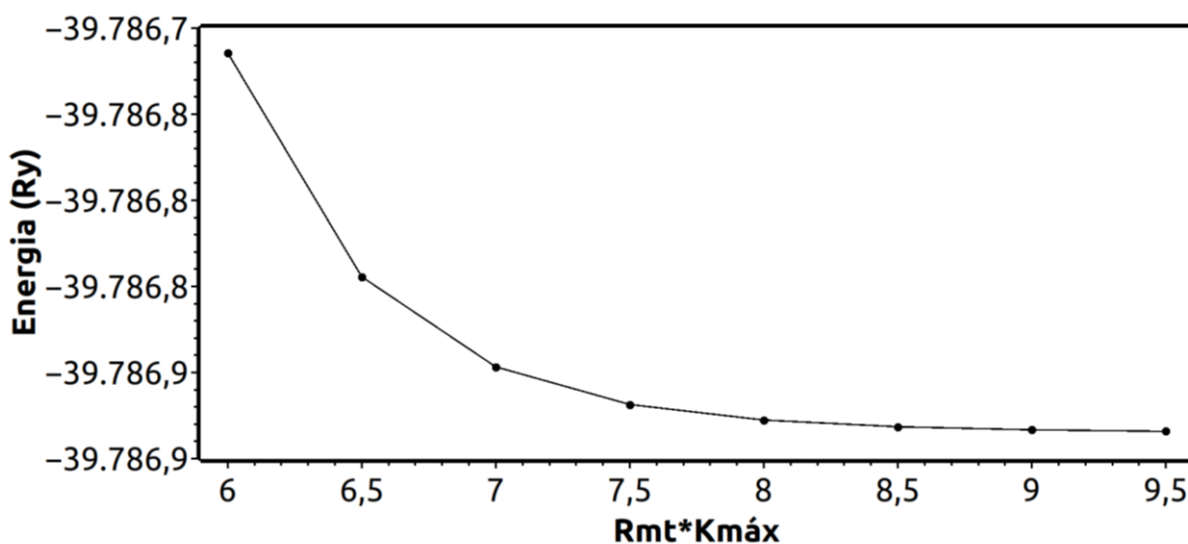
conforme descrito no gráfico da figura 6. Assim, o conjunto total de bandas de energia pode ser caracterizado por toda a zona estendida com 125 pontos. Este detalhe é importante para que os cálculos sejam mais eficientes e que demandem menos tempo de duração.

4.3 - Variação do produto $R_{MT} \times Kmáx$

Um dos parâmetros imprescindíveis é o produto $R_{MT} \times Kmáx$, responsável por definir a região de execução das funções de base. Assim, define-se o $R_{MT} \times Kmáx$ como sendo o produto do menor raio da esfera de Muffin-Tin (R_{MT}) e o maior vetor \vec{K} da rede ($Kmáx$).

Ainda com o critério de convergência em carga de 10^{-6} , deu-se continuidade nos procedimentos computacionais de cálculo, com a variação dos pontos $R_{MT} \times Kmáx$ a partir do ponto-k fixo 125. Neste cálculo, fixou-se o valor de R_{MT} como sendo 1.64, 1.63 e 1.40 para os átomos de Cd, Mo e O, respectivamente. Tais valores foram escolhidos a partir da condição de “quase tocar” as esferas de MT. Realizou-se esta variação em 8 pontos distintos e suas respectivas energias, conforme especificado no gráfico da Figura 7.

Figura 7 - Variação da energia com relação ao produto $R_{MT} \times Kmáx$.



Fonte: autoria própria.

Analisando o comportamento na energia, no gráfico da figura 7, pode-se identificar que esta tende a se estabilizar conforme o produto $R_{MT} \times Kmáx$ aumenta. No entanto, pode-se escolher apenas um ponto, o qual não seja tão alto e que a energia esteja menor, para que os cálculos possam ser concluídos num período mais curto e com mais eficiência, reduzindo

também o esforço do computador. Diante desta análise, pode-se verificar que as variações demonstradas no gráfico, denotam que a partir do ponto 7.5 os valores de energia são padrões adequados a serem escolhidos como fixos, pois a energia se encontra mais estabilizada conforme o produto $R_{MT} \times Kmáx$ se eleva. Neste sentido, decidiu-se fixar o melhor ponto como sendo o valor 7.5, o qual será utilizado como parâmetro fixo para os cálculos da variação do volume e razão entre os parâmetros de rede c e a (c/a) que serão descritos na seção 5.3.

Em vista disso, nos cálculos de convergência efetuados no presente trabalho optou-se por escolher os valores mínimos satisfatórios como sendo 125 pontos-k na BZ e $R_{MT} \times Kmáx$ igual a 7.5, para os cálculos em todas as células estudadas. No entanto, poder-se fazer uso de valores maiores, tanto para o k -mesh quanto para o produto $R_{MT} \times Kmáx$. Todavia, existe uma dependência entre acurácia e tempo de cálculo, os quais estão diretamente relacionados com o custo computacional. Neste sentido, ao considerar os recursos computacionais disponíveis, verifica-se que ao adotar valores maiores, o tempo de cálculo é proporcionalmente aumentado, tal fator pode prejudicar a integridade do computador. Escolher valores maiores, significa determinar uma matriz de ordem elevada, a qual deve ser diagonalizada, tal tarefa de cálculo torna-se inviável.

4.4 - Variação do volume e relação c/a

Os dados cristalográficos experimentais usados na construção da célula inicial, esporadicamente são os responsáveis pela minimização teórica da energia. Portanto, é indispensável realizar a minimização das forças juntamente com a otimização do volume, os quais são descritos no presente tópico.

Após definir o parâmetro de corte de onda plana $R_{MT} \times Kmáx$ como sendo o 7.5, deu-se continuação nos cálculos com a variação do volume e a relação dos c/a , através da utilização do programa de minimização “x optimize”, que é um mecanismo do WIEN2k onde realiza-se os ajustes dos parâmetros prévios para os cálculos de otimização de volume e da relação c/a . Nesta etapa, realiza-se a variação do posicionamento de cada átomo que compõe a célula cristalina com a finalidade de alcançar o valor mínimo de energia, no qual a estrutura encontra-se morfologicamente reduzida, de maneira que suas propriedades assemelham-se com as características do estado fundamental.

A alteração do volume é feita simultaneamente com a variação percentual da taxa de c/a . Desta forma, a posição dos átomos pode ser ajustada de maneira mais precisa, o que

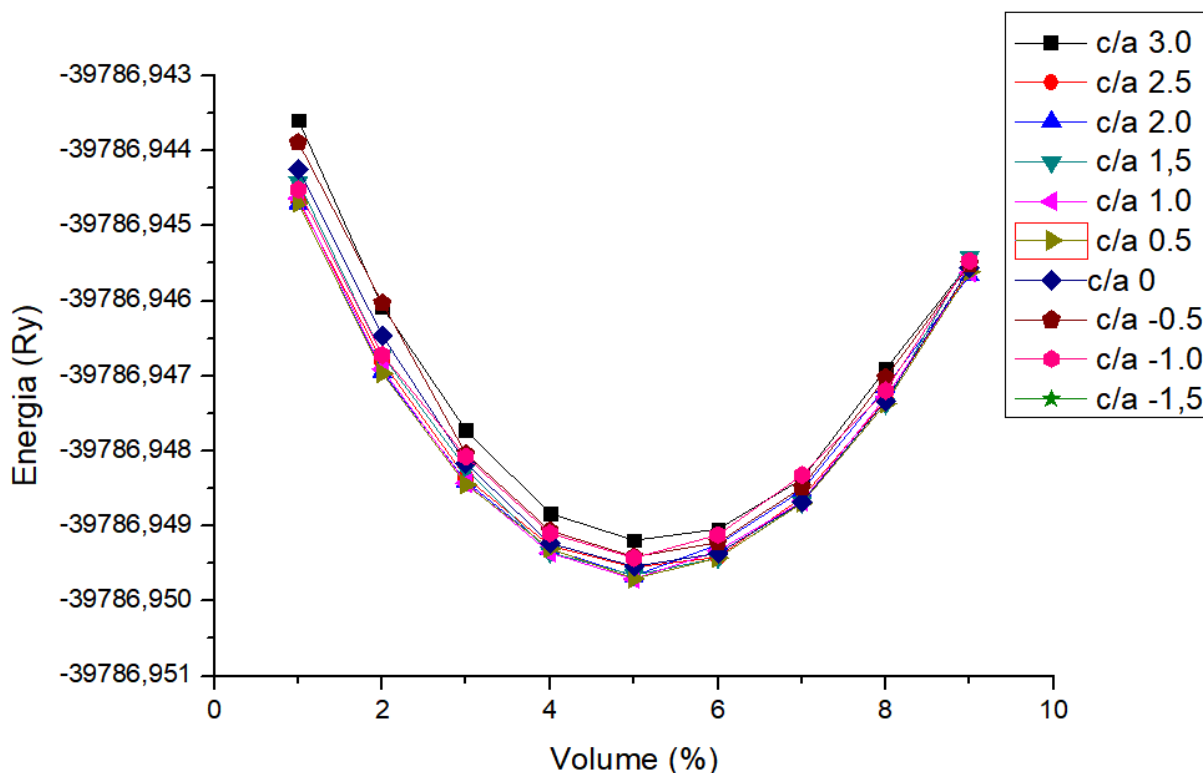
possibilita a obtenção de resultados para a energia. Isto implica que, a partir da variação dos parâmetros de volume e relação c/a , realizadas nesta etapa do cálculo, é possível determinar um valor de energia da célula que esteja em condições semelhantes à do estado fundamental do sistema, onde a energia é mínima.

De maneira sintetizada, variar volume e alterar a relação c/a , significa que, durante cada modificação que ocorre no volume da célula, atribui-se certa quantidade de variações da relação c/a . Este processo ocorre de maneira percentual (%), pois a alteração do volume resulta da variação da distância entre os átomos da célula. Logo, para se obter resultados mais promissores é preciso que este procedimento seja feito de forma gradual. Então, ao atribuir variações no volume, modificam-se diversos valores de c/a . Assim, ocorre uma pequena variação na distância entre os átomos dentro desse volume, o que resulta na mudança dos valores de energia. O mesmo procedimento é usado em todas as outras variações de volume durante esta etapa do cálculo.

Vale ressaltar, que o cristal simulado no presente trabalho possui estrutura tetragonal, por conseguinte o seu volume é dependente de todos os parâmetros de rede. Diante desta análise, devem ser realizadas variações em todos os parâmetros, para que a energia total do sistema seja determinada em função do volume. Desta forma, obtêm-se também os parâmetros de rede otimizados.

Com o intuito de preservar as propriedades fundamentais e características particulares da célula tetragonal, conservou-se os parâmetros de rede ($a = b = 5,156 \text{ \AA}$ e $c = 11,196 \text{ \AA}$) e os ângulos como sendo ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Nesta etapa, o cristal foi submetido a um processo de relaxamento estrutural, com o critério para relaxamento da estrutura com forças totais inferiores a 1mRy/a.u. , neste caso fixou-se o valor de convergência em força entre ciclos subsequentes em 0.5, ou seja, $fc = 0.5$. A realização da convergência em força simultaneamente efetua a convergência em carga. Assim, realizou-se na célula tetragonal tanto a variação do volume quanto da relação c/a , como demonstrado graficamente na figura 8.

Figura 8 – Gráfico da variação do volume da célula CdMoO_4 tetragonal em função da energia, considerando todos os c/a .



Fonte: autoria própria.

Na figura 8, o gráfico descreve o comportamento da energia em função do volume levando em conta todas as variações da relação c/a , indicada na caixa localizada no canto superior direito da imagem. Neste processo de aprimoramento estrutural, o volume do cristal passou por alterações em proporção percentual, a qual é efetuada por meio da diminuição ou ampliação dos parâmetros de rede. Desta maneira, a energia total é calculada em volume definido no percentual de 1% a 9%. Verifica-se então, que o ponto onde a energia é mínima é representado pelo ponto em que o percentual de volume se encontra em 5% a partir do volume inicial (experimental) e a relação c/a está definida em 0.5. Logo, as outras curvas que representam as outras variações de c/a podem ser desconsideradas, haja vista que nesses pontos a energia é maior e conseqüentemente menos estável. Portanto, a variação percentual do volume que aferiu a menor energia, a qual melhor se assemelha ao estado fundamental, para o cristal CdMoO_4 mais estável foi de 5%, no qual o acréscimo do valor percentual da taxa c/a foi de 0,5%.

Observa-se então, que o volume de 0%, o qual é classificado como valor experimental, foi ampliado em 5% do inicial, o qual é equivalente a um volume de menor energia em torno de $312,520192 \text{ Bohr}$ e constantes de rede $a = b = 5,23183 \text{ \AA}$ e $c = 11,41747 \text{ \AA}$. Comprovando deste modo, que ao fazer uso da aproximação PBE, na qual é aplicado o funcional GGA, os parâmetros de rede e volume foram acrescidos percentualmente com relação ao valor experimental.

Na estrutura otimizada do CdMoO_4 , um íon cádmio é oito vezes coordenado por íons oxigênio a partir de comprimentos de ligação de $2,45 \text{ \AA}$ e $2,44 \text{ \AA}$ em simetria aproximadamente octaédrica. Cada íon Mo é envolvido por quatro íons oxigênio (O) equivalentes através de uma distância de ligação de $1,79 \text{ \AA}$, com simetria aproximadamente tetraédrica em relação a esse sítio. Os valores das distâncias interatômicas são muito próximos aos valores experimentais da literatura, relatados no capítulo 3, na seção 3.2.

É relevante destacar, que os valores dos parâmetros estruturais obtidos para a célula otimizada são muito próximos dos valores experimentais demonstrados no trabalho de Daturi et al [35], no qual realizou-se a sintetização das estruturas do tipo sheelita, para o composto CdMoO_4 , onde soluções sólidas foram sintetizadas a partir das técnicas de síntese hidrotérmica e co-precipitação. Posteriormente, suas estruturas foram determinadas a partir de refinamentos pó, por meio de Difração de Raios X (DRX).

4.5 - Propriedades Hiperfinas

As interações hiperfinas são uma ótima ferramenta para estudar um sítio específico e obter informações importantes sobre o sistema analisado. Desta forma, um dos objetivos anteriormente relatados no presente trabalho é a obtenção de resultados relacionados aos parâmetros hiperfinos do cristal CdMoO_4 . Portanto, nesta seção é apresentado o valor do EFG, teórico, referente a célula CdMoO_4 otimizada, ou seja, a que se encontra energeticamente estável. Neste trabalho optou-se em não realizar a simulação de cálculos no composto com polarização spin, devido o composto estudado não apresentar interações magnéticas.

Os dados teóricos obtidos neste trabalho são comparados com os resultados experimentais obtidos através do trabalho de Forgeron et al [36] os quais foram analisados a partir da perspectiva de medições de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), considerando o isótopo ^{95}Mo para o estudo do EFG.

A tabela 2, contém os valores do EFG determinados nesta simulação computacional após a otimização da estrutura cristalina do composto, além do valor experimental encontrado na literatura [36]. Os resultados do EFG teórico e experimental são demonstrados e conseqüentemente confrontados na análise subsequente do texto. O valor de EFG especificamente para o método FP-LAPW é referente aos sítios dos átomos Cd e Mo. Entretanto, vale ressaltar que não foi encontrado na literatura alguma referência que realize um estudo experimental sobre o EFG no sítio do Cd no composto CdMoO_4 .

Tabela 2 - Valores teóricos do EFG obtido por meio da simulação computacional na célula CdMoO_4 para os sítios do Cd e Mo, juntamente com o valor experimental para o isótopo ^{95}Mo .

	EFG (10^{21} V/m ²)
Cd (FP-LAPW)	1,90
Mo (FP-LAPW)	7,28
^{95}Mo (Valor experimental, Forgeron [36])	5,73 ($\nu_Q = 3,05$ MHz)

Fonte: autoria própria.

Ao lado do valor do EFG experimental encontra-se o respectivo valor da frequência quadrupolar, a partir da qual é possível calcular o valor do EFG utilizando a equação (28), especificada na seção 2.2.1, haja vista que as outras constantes que compõem a equação são conhecidas e podem ser encontradas na literatura. Assim, pode-se obter informações sobre a configuração eletrônica do material analisado.

O valor $\text{EFG} = 7,28 \times 10^{21}$ V/m², no sítio do Mo, obtido em nossos cálculos é maior do que o valor experimental relatado na literatura [36], $\text{EFG} = 5,73 \times 10^{21}$ V/m² ($\nu_Q = 3,05$; $\eta = 0$). Entretanto, essa diferença era esperada, pois no WIEN2k o ambiente é modelado de forma perfeita, sem falhas estruturais, e a temperatura é definida como 0 K, logo é conhecido que o EFG aumenta quando a temperatura diminui. Isso mostra a consistência do resultado teórico para o EFG obtido neste trabalho.

É importante ressaltar que o valor teórico, determinado pela simulação computacional, para o parâmetro de assimetria η , foi nulo ($\eta = 0$), o mesmo valor para esta grandeza foi obtido no trabalho experimental de Forgeron [36].

De modo geral, ao analisar e comparar os resultados teóricos com os dados experimentais, verifica-se a existência de algumas divergências. Entretanto, é imprescindível considerar que a natureza é constituída por condições imperfeitas. Logo, é inviável encontrar sistemas (físico-

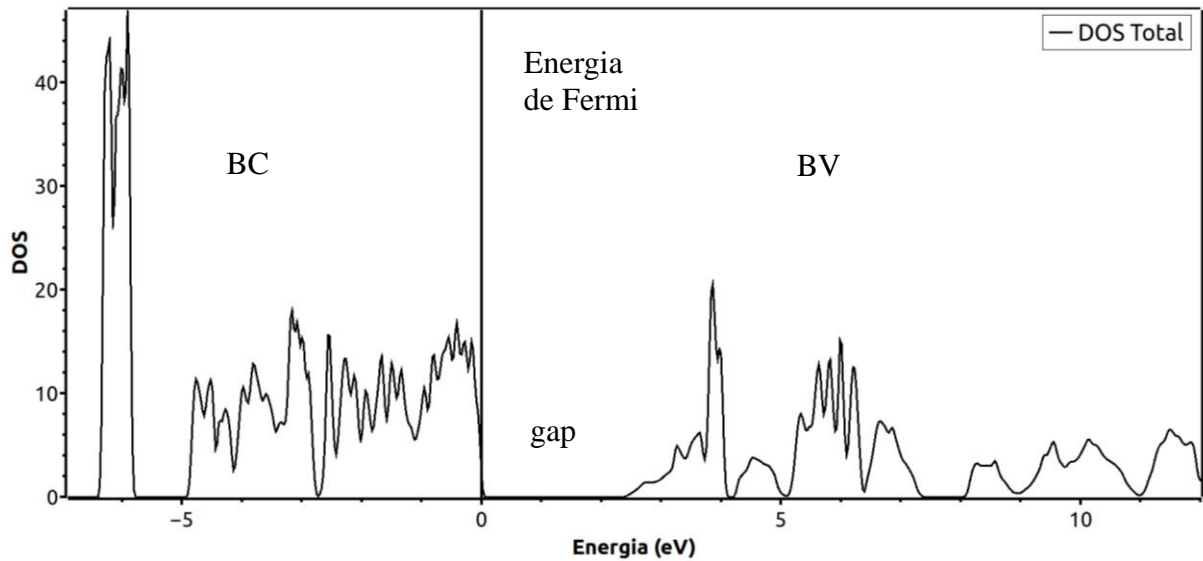
químicos, biológicos etc.) que se encontrem em circunstâncias ideais. Em contrapartida, no caso das modelagens computacionais (que é o caso do código WIEN2k) os cálculos são efetuados considerando-se que o sistema esteja em condições precisas.

Neste trabalho, onde utilizou-se a parametrização PBE-GGA, o composto CdMoO_4 foi estudado considerando que ele possua uma estrutura cristalina significativamente exata, ou seja, trata-se de um sistema com características bastante precisas. Além do mais, como foi mencionado anteriormente, o ambiente computacional é modelado de maneira a simular todos os cálculos à uma temperatura de 0 K, ou seja, na escala absoluta de temperatura. Assim, é de conhecimento que o EFG tende a aumentar a baixíssimas temperaturas, como ocorreu no valor de EFG deste trabalho. Diante deste aspecto, os resultados apresentados na perspectiva do presente trabalho corroboram de maneira consistente com o desenvolvimento de pesquisas científicas, podendo prever diversas características e propriedades físico-químicas apresentadas em diferentes métodos experimentais.

4.6 - Densidade de estados

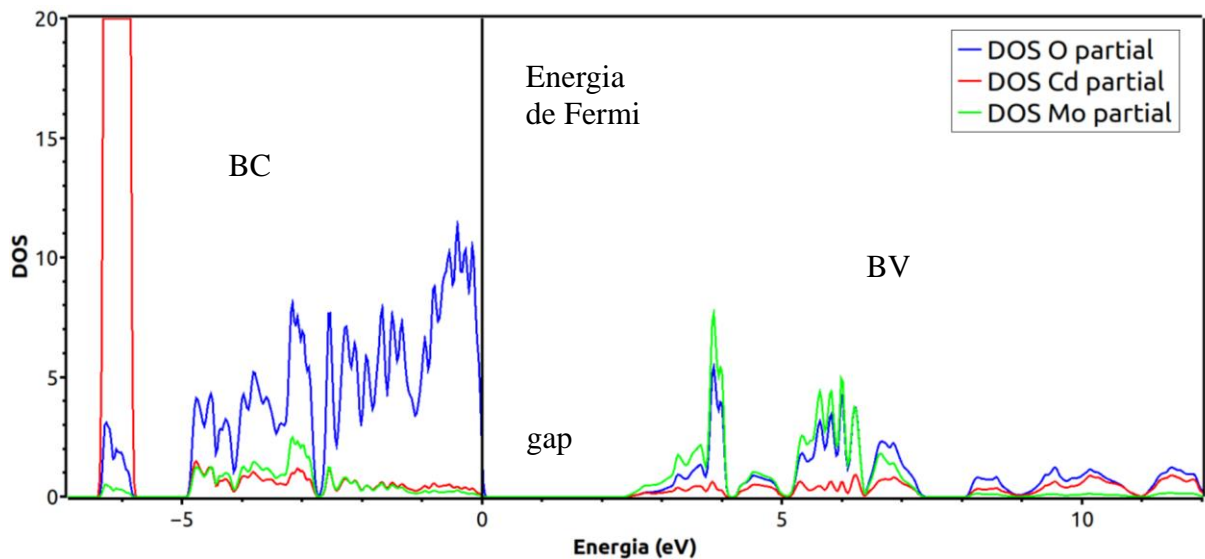
Antes de retratar as distribuições do DOS, é importante enfatizar que os valores de energia de gap (E_{gap}) foram subestimados, devido ao fato de que os cálculos efetuados no presente trabalho foram baseados no formalismo da DFT, no qual impõe-se que todos os procedimentos de cálculos são efetuados em uma temperatura absoluta, na temperatura de 0 K, como foi retratado na seção anterior. Sabe-se que em trabalhos experimentais, as temperaturas utilizadas são diferentes de 0 K, devido às limitações das técnicas experimentais. Diante deste aspecto, é inviável efetuar experimentos na escala de temperatura absoluta. Todavia, os resultados teóricos, se equiparados aos experimentais, ainda são bastante consistentes.

Com o intuito de elucidar as propriedades eletrônicas implícitas do CdMoO_4 , foi calculada o DOS total e parcial (para cada átomo constituinte) do composto, em função da energia, utilizando o potencial PBE, como demonstrado nas Figuras 9, 10, respectivamente. O estado energético preenchido de maior energia é chamado de nível de Fermi, o qual é indicado pela linha na vertical, é definido como zero. Desta maneira, a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) encontram-se situadas no intervalo de energia negativa e positiva, respectivamente.

Figura 9 – DOS total do CdMoO₄.

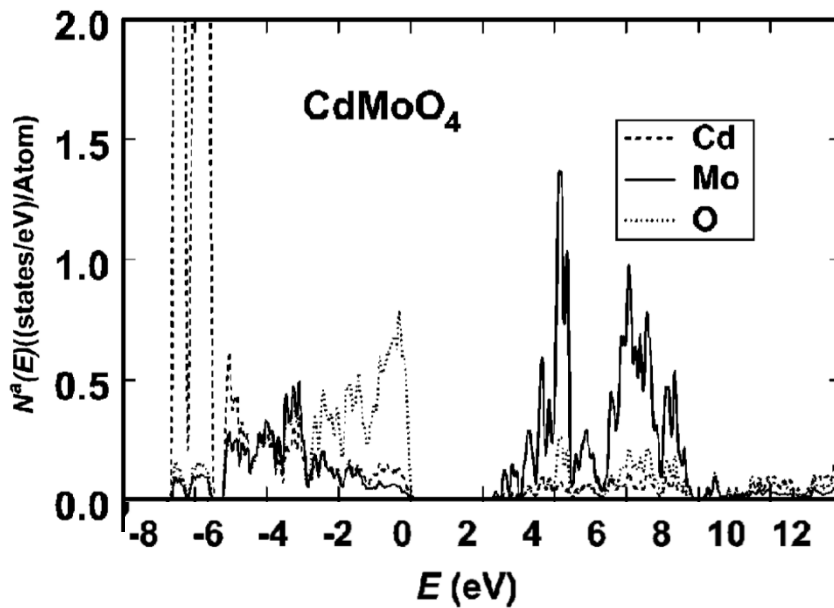
Fonte: autoria própria.

Na figura 9 é demonstrado graficamente a soma de todas as densidades parciais, resultando no DOS total. A partir deste gráfico, é possível analisar quais são os estados que possuem as maiores contribuições eletrônicas no composto estudado.

Figura 10 – DOS parcial do composto CdMoO₄, as linhas azul, verde e vermelha representam o DOS parcial dos átomos O, Mo e Cd, respectivamente, como indicado no canto superior direito da figura.

Fonte: autoria própria.

Figura 11 - DOS parcial encontrado no trabalho de Abraham et al [29], no qual utilizou-se a versão do WIEN97.



Fonte: referência [29].

Comparando os gráficos da figura 10 com o gráfico da figura 11, verifica-se que ambos apresentam configuração e comportamento semelhantes. Além disso, com base nos resultados apresentados na referência [29], onde é relatado que os picos de energia mais altos representam os níveis orbitais moleculares ocupados, os quais são compostos por orbitais O 2p, enquanto que os picos mais baixos são constituídos por orbitais Mo 4d. Conforme este pressuposto, verifica-se que o DOS total do CdMoO_4 mostra que a BV (estados ocupados) e a BC (estados vazios) são constituídas principalmente pelos estados de O 2p e Mo 4d, respectivamente. Outrossim, compreende-se que as contribuições do Cd 4d estão concentradas nas bandas de valência. Desta forma, o resultado demonstrado nas figuras 9 e 10 está em acordo com os supramencionados resultados encontrados na literatura (figura 11), tanto para contribuição do DOS total quanto parcial dos átomos.

A discrepância em alguns pontos dos gráficos da figura 10 pode ser resultado da diferença entre as versões do programa WIEN, utilizados em ambos os trabalhos. Neste trabalho, utilizou-se a versão WIEN2k, enquanto no trabalho da referência [29] foi utilizado uma versão mais antiga, o WIEN97.

Diante do comportamento apresentado no gráfico de DOS total (figura 9), demonstra-se que, para o cristal CdMoO_4 , os cálculos teóricos proporcionam o valor para o gap de energia $E_{gap} = 2,28 \text{ eV}$, entre BV e a BC. Este valor para energia de gap é menor que os valores experimentais, devido à supramencionada limitação do cálculo da DFT, pois na literatura, é

encontrado que o valor experimental da energia de gap é de $\sim 3,8$ eV [29], tal característica demonstra que o CdMoO_4 é um material semiconductor. Então, verifica-se que a subestimação possível do valor da energia de gap no composto CdMoO_4 é de $\pm 1,52$ eV, entretanto esta falha pode ser corrigida por meio da DFT corrigida para interações de Coulomb no local, DFT+U. Esta discrepância entre o valor teórico e experimental é decorrente da limitação da DFT quando aplicada a óxidos de metais de transição, conforme retratado na referência [37]. Outrossim, entende-se que para temperaturas distintas do zero absoluto, que é o caso dos trabalhos experimentais, os elétrons da BV possuem uma energia consideravelmente satisfatória para que ocorra a transição destes para a BC. Quando isto ocorre, gera-se um portador de carga oposta à dos elétrons [38].

Nos materiais isolantes, a BV é a banda de energia mais alta, a qual encontra-se totalmente preenchida. Em seguida, encontra-se a BC, a qual é delimitada por uma lacuna de energia proibida, um vazio, conhecido como gap fundamental. Considerando que um elétron seja excitado da banda de valência para a banda de condução, é preciso ceder uma energia que tenha um valor maior do que o da energia proibida. No entanto, em materiais semicondutores o gap fundamental é muito limitado.

Diante desta análise, e com base nos resultados teóricos demonstrados nos gráficos de DOS total, constata-se que CdMoO_4 apresenta uma energia de gap ($E_{gap} = 2,28$ eV). Diante deste resultado, ao buscar informações sobre as propriedades eletrônicas do composto CdMoO_4 na literatura, além do supracitado trabalho de Abraham et al [29], encontrou-se o trabalho experimental de Leihong et al [39], o qual retrata a análise eletrônica do CdMoO_4 , enfatizando que este material é um semiconductor de intervalo de banda indireto, com uma banda de condução alta. Tais perspectivas corroboram positivamente com os resultados obtidos no presente trabalho.

6 – Considerações e perspectivas

Neste trabalho, empregou-se o método FP-LAPW, o qual é um método de primeiros princípios fundamentado na Teoria do Funcional da Densidade, onde realizou-se a simulação computacional de cálculos de estrutura eletrônica dentro do esquema de Kohn-Sham, além da implementação de aproximações por meio do potencial PBE-GGA. A premissa básica de desenvolvimento deste trabalho teve como meta determinar as propriedades eletrônicas e estruturais do composto CdMoO_4 puro e a obtenção da célula energeticamente mais estável. Para tal procedimento, fez-se uso do funcional de troca e correlação GGA. Após a obtenção dos resultados estruturais otimizados, verificou-se que os parâmetros de rede $a = b = 5,23183 \text{ \AA}$ e $c = 11,41747 \text{ \AA}$, posições atômicas e distâncias interatômicas os onde cada íon cádmio é oito vezes coordenado por íons O a partir de comprimentos de ligação de $2,45 \text{ \AA}$ e $2,44$ e cada íon Mo é coordenado por quatro íons O equivalentes através de uma distância de ligação de $1,79 \text{ \AA}$. Todos os resultados teóricos com relação a estrutura otimizada estão em conformidade com os dados experimentais encontrados na literatura científica, onde constatou-se que a célula energeticamente mais estável (resultado teórico) possui características estruturais muito semelhantes a do composto sintetizado experimentalmente por Daturi et al [35].

O parâmetro hiperfino EFG do sítio Mo foi determinado e corroborado com a literatura [36], constatando uma diferença no resultado teórico em relação ao valor experimental. No entanto, a pequena diferença entre os valores esse foi justificada a partir da consideração de que o ambiente computacional modelado simula os cálculos na temperatura absoluta (0 K), o que é inviável de realizar experimentalmente. Neste sentido era esperado um resultado maior para o EFG nos cálculos de simulação computacional, haja vista que esta grandeza tende a aumentar em baixíssimas temperaturas.

O DOS total foi considerado e analisado em nosso trabalho, onde verificou-se que a energia de gap do CdMoO_4 é de $2,28 \text{ eV}$, esse valor foi subestimado pois na literatura é encontrado experimentalmente que a energia de gap é de $\sim 3,8 \text{ eV}$, no entanto essa falha é uma limitação conhecida da DFT. Devido a isto, a parametrização PBE-GGA aplicada neste trabalho não é recomendada para o estudo de DOS. As descrições gráficas do DOS total do composto e DOS total de cada átomo constituinte do composto, foram estudadas na perspectiva do trabalho experimental encontrado na literatura [29]. As maiores contribuições do átomo Cd encontra-se

na BV, na qual também se encontram as contribuições do átomo O, este átomo apresenta a maior contribuição energética para o DOS. Na BC, a maior contribuição é dada pelos átomos Mo. Com base nos resultados apresentados pelo DOS total encontrados na literatura [39], verifica-se que o cristal CdMoO_4 é considerado como um material semicondutor.

Apresenta-se como proposta de prosseguimento nesta pesquisa, a realização de cálculos de primeiros princípios utilizando DFT+U e estudos experimentais de EFG no sítio do Cd.

Referências bibliográficas:

- [1] CATLOW, C. Richard A. et al. Zinc oxide: A case study in contemporary computational solid state chemistry. **Journal of computational chemistry**, v. 29, n. 13, p. 2234-2249, 2008.
- [2] ATKINS, Peter W.; FRIEDMAN, Ronald S. **Molecular quantum mechanics**. Oxford university press, 2011.
- [3] CHEN, Zhongfang; THIEL, Walter. Performance of semiempirical methods in fullerene chemistry: relative energies and nucleus-independent chemical shifts. **Chemical physics letters**, v. 367, n. 1-2, p. 15-25, 2003.
- [4] KLYMKO, T.; SLUITER, M. H. F. Computing solubility products using ab initio methods. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 21, p. 7601-7614, 2012.
- [5] ATKINS, Peter; DE PAULA, Julio. **Elements of physical chemistry**. Macmillan, 2009.
- [6] COTTENIER, Stefaan. Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction. **Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium**, v. 4, n. 0, p. 41, 2002.
- [7] GRIFFITHS, David J.; SCHROETER, Darrell F. **Introduction to quantum mechanics**. Cambridge University Press, 2018.
- [8] BORN, Max; OPPENHEIMER, Robert. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der physik**, v. 389, n. 20, p. 457-484, 1927.
- [9] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136. **B864**, 1964.
- [10] KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

- [11] HARTREE, Douglas R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In: **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. Cambridge University Press, 1928. p. 89-110.
- [12] FOCK, Vladimir. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, v. 61, n. 1-2, p. 126-148, 1930.
- [13] Darwin, Charles Galton. Douglas Rayner Hartree, 1897-1958. 1958
- [14] THOMAS, George B. Calculus and analytic geometry. 1968.
- [15] PERDEW, John P .; Burke, Kieron; Wang, Yue. Aproximação de gradiente generalizada para o orifício de troca-correlação de um sistema com muitos elétrons. **Revisão Física B** , v. 54, n. 23, p. 16533, 1996.
- [16] SCHWARZ, Karlheinz; BLAHA, Peter; MADSEN, Georg KH. Cálculos de estrutura eletrônica de sólidos usando o pacote WIEN2k para ciências dos materiais. **Computer Physics Communications** , v. 147, n. 1-2, p. 71-76, 2002.
- [17] WIMMER, Erich et al. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule. **Physical Review B**, v. 24, n. 2, p. 864, 1981.
- [18] SINGH, David J .; Norstrom, Lars. **Ondas planas, pseudopotenciais e o método LAPW** . Springer Science & Business Media, 2006.
- [19] SINGH, David. Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. **Physical Review B**, v. 43, n. 8, p. 6388, 1991.
- [20] COUTINHO, Waldeck Sotero et al. Um estudo de primeiros princípios sobre a origem e os mecanismos da ferroeletricidade nos compostos multiferróicos RMnO₃ (R= Y, Lu). 2016.
- [21] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Física do Estado Sólido. Sao Paulo: **Cengage Learning**, 2011.

- [22] BLÖCHL, Peter E.; JEPSEN, Ove; ANDERSEN, Ole Krogh. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 49, n. 23, p. 16223, 1994.
- [23] PEREIRA, LUCIANO FD. Estudo do gradiente de campo elétrico e da estrutura eletrônica do ZnO dopado com Co e Cd e do HfO₂ dopado com Ta por cálculos de primeiros princípios.
- [24] BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; HERZIG, P. First-principles calculation of the electric field gradient of Li₃N. **Physical Review Letters**, v. 54, n. 11, p. 1192, 1985.
- [25] SCANLON, David O. et al. Theoretical and experimental study of the electronic structures of MoO₃ and MoO₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 10, p. 4636-4645, 2010.
- [26] ALMEIDA, Cláudio Romero Rodrigues de. Síntese e caracterização das propriedades fotoluminescentes do CaMoO₄ com terras raras obtidos pela técnica de spray pirólise ultrassônica. 2017.
- [27] ITOH, Minoru. Luminescence study of self-trapped excitons in CdMoO₄. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 3, p. 645-651, 2012.
- [28] GRÓN, T. et al. Dielectric and magnetic properties of CdMoO₄: Gd³⁺ single crystal. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 593, p. 230-234, 2014.
- [29] ABRAHAM, Yonas; HOLZWARTH, NAW; WILLIAMS, RT Estrutura eletrônica e propriedades ópticas de CdMoO₄ e CdWO₄. **Physical Review B**, v. 62, n. 3, p. 1733, 2000.
- [30] ZHANG, Y.; HOLZWARTH, N. A. W.; WILLIAMS, R. T. Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO₄, CaWO₄, PbMoO₄, and PbWO₄. **Physical Review B**, v. 57, n. 20, p. 12738, 1998.
- [31] HAHN, Theo; SHMUELI, Uri; ARTHUR, JC Wilson (Ed.). **International tables for crystallography**. Dordrecht: Reidel, 1983.

[32] https://en.wikipedia.org/wiki/Uniaxial_crystal

[33] HIZHNYI, Yu A. et al. Structure of the fluorine states in cadmium molybdate host studied by the electronic band structure calculations of CdMoO₄, CdMoO₄: F and CdMoO₃F₂ crystals. **Computational Materials Science**, v. 87, p. 12-18, 2014.

[34] <http://bdec.dotlib.com.br/cliente/login>

[35] DATURI, Marco et al. Vibrational and XRD study of the system CdWO₄– CdMoO₄. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 22, p. 4358-4369, 1997.

[36] FORGERON, Michelle AM; WASYLISHEN, Roderick E. Molybdenum magnetic shielding and quadrupolar tensors for a series of molybdate salts: a solid-state ⁹⁵Mo NMR study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 4, p. 574-581, 2008.

[37] MARQUES, MIGUEL AL; BOTTI, SILVANA. O que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade. **Gazeta de física**, v. 29, n. 4, p. 10-15, 2006.

[38] CHAVES, Alaor S. Física. 4. Rio de Janeiro: Reichmann & Affonso. p. 105. ISBN 85-87148-53-2, (2001).

[39] ZHAO, Leihong et al. Fabrication and characterization of hollow CdMoO₄ coupled g-C₃N₄ heterojunction with enhanced photocatalytic activity. **Journal of hazardous materials**, v. 299, p. 333-342, 2015.