

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO MECÂNICO-QUÂNTICO *AB INITIO*
DA PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE EM COMPOSTOS $PbWO_4$,
 $BaWO_4$, $SrWO_4$
E DOS PROCESSOS DE INTERCALAÇÃO E DIFUSÃO DE Li NO
COMPOSTO $Li_{1+x}Ti_2O_4$

Marcos Anicete dos Santos

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de
concentração: FÍSICO QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela

São Carlos - SP
2008

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar

S237em

Santos, Marcos Anicete dos.

Estudo mecânico-quântico *ab initio* da propriedade fotoluminescente em compostos PbWO_4 , BaWO_4 , SrWO_4 e dos processos de intercalação e difusão de Li no composto $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ / Marcos Anicete dos Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

104 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Cerâmica (Tecnologia). 2. Modelagem mecânico - quântica. 3. Fotoluminescência. 4. Baterias de lítio. I. Título.

CDD: 620.14 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Marcos Anicete dos Santos** realizado em 18 de abril de 2008:*



Prof. Dr. José Arana Varela



Prof. Dr. Juan Manuel Andrés Bort



Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno



Prof. Dr. Mario Cilense



Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa

À minha família,
à Rosa Maria Valdovinos.

A Ciência ensina ao homem o amor e o respeito
pela verdade, a idéia do dever e a necessidade
do trabalho, não como um castigo mas
como o mais elevado meio de
empregar sua atividade.

Marcelin Berthelot.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Elson Longo e ao Prof. Dr. José Arana Varela pela orientação.

Aos pesquisadores que contribuíram diretamente e indiretamente para o desenvolvimento desta tese:

Profa. Dra. Emmanuelle Orhan.

Prof. Dr. Armando Beltrán.

Prof. Dr. Juan Andrés.

Profa. Dra. Maria Aldeiza Meireles Almeida Maurera.

Dra. Renata Cristina Lima.

Dra. Lourdes Gracia.

Ms. Francini Cristiani Picon.

Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani.

Prof. Dr. Mario Cilense.

Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos.

Profa. Dra. Margarete Soares da Silva.

Ms. Laécio Santos Cavalcante.

Profa. Dra. Márcia Tsuyama Escote.

Dra. Miryan Rincon Joya.

Dr. Marcio de Souza Góes.

À CNPq pela bolsa concedida.

Lista de Tabelas

Tabela 5.1: Parâmetros de rede e coordenadas atômicas fracionárias de oxigênios dos compostos PbWO_4 , BaWO_4 e SrWO_4 na fase sheelita.	52
Tabela 6.1: Evolução da rugosidade e do diâmetro médio de grãos com a temperatura de tratamento nos filmes do PbWO_4 .	58
Tabela 6.2: Evolução da fração verde FL com o aumento do grau de ordem estrutural nos filmes PbWO_4 .	60
Tabela 6.3: Cargas de clusters nos modelos periódicos do composto PbWO_4 e as respectivas energias de gap destes modelos.	63
Tabela 6.4: Evolução da fração verde FL com o aumento do grau de ordem estrutural no composto BaWO_4 .	69
Tabela 6.5: Evolução da fração verde FL com o aumento do grau de ordem estrutural no composto SrWO_4 .	70
Tabela 6.6: Cargas de clusters nos modelos periódicos do composto BaWO_4 e as respectivas energias de gap destes modelos.	72
Tabela 6.7: Cargas de clusters nos modelos periódicos do composto SrWO_4 e as respectivas energias de gap destes modelos.	74
Tabela 6.8: Valores de energia total e relativa ΔE por célula unitária da estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ para o arranjo mais estável de cada configuração.	77
Tabela 6.9: Valores de energia de intercalação E_{int} por célula unitária da estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ para os arranjos mais estáveis das diferentes configurações, calculado pela equação 5.1. Os valores de energia para um Li é -0.274 eV.	81

Lista de Figuras

Figura 1.1: Diagrama qualitativo da estrutura eletrônica de um semiconductor hipotético durante a absorção (excitação de elétrons) e emissão de fótons.	3
Figura 1.2: Diagrama esquemático de uma bateria de Li.	4
Figura 1.3: Figura esquemático da estrutura espinélia LiTi_2O_4 .	5
Figura 3.1: Diferença entre dy e δy .	9
Figura 3.2: Fluxograma para resolver as equações de HFR usando $P = [P_{rs}]$.	39
Figura 5.1: Modelos periódicos (a) PWO-c, (b) PWO-p e (c) PWO-pw da estrutura PbWO_4 . As setas ilustram o sentido de deslocamento do átomo de chumbo rotulado como Pb2.	52
Figura 5.2: Modelos periódicos (a) BWO-c, (b) BWO-b e (c) BWO-bw da estrutura BaWO_4 . As setas ilustram o sentido de deslocamento do átomo de bário rotulado como Ba2.	52
Figura 5.3: Modelos periódicos (a) SWO-c, (b) SWO-s e (c) SWO-sw da estrutura SrWO_4 . As setas ilustram o sentido de deslocamento do átomo de estrôncio rotulado como Sr2.	53
Figura 6.1: Medidas de DRX à temperatura ambiente de filmes do composto PbWO_4 tratados termicamente a (a) 200, (b) 300, (c) 400 e (d) 500 °C durante 4 horas em ar atmosférico.	57
Figura 6.2: Medidas de MFA à temperatura ambiente nos filmes do PbWO_4 tratados termicamente a (a) 200, (b) 300, (c) 400 e (d) 500 °C.	57
Figura 6.3: Dependência espectral de absorbância a temperatura ambiente dos filmes do PbWO_4 tratados termicamente a (a) 300, (b) 400 e (c) 500 °C.	58
Figura 6.4: Espectro fotoluminescente a temperatura ambiente dos filmes do PbWO_4 tratados termicamente a (a) 200, (b) 300, (c) 400 e (d) 500 °C.	59
Figura 6.5: Diagrama da zona primitiva de Brillouin tetragonal de corpo centrado.	60
Figura 6.6: Estrutura de banda para os modelos periódicos (a) PWO-c, (b) PWO-p e (c) PWO-pw. A energia zero em cada modelo é o nível de Fermi (E_F).	61
Figura 6.7: Diagrama dos orbitais predominantes na região de fronteira para os modelos periódicos (a) PWO-c, (b) PWO-p e (c) PWO-pw.	62
Figura 6.8: Difratoograma medida a temperatura ambiente de pós do BaWO_4 tratados termicamente a (a) 500, (b) 600 e (c) 700 °C durante 2 horas em ar atmosférico.	65
Figura 6.9: Difratoograma medida a temperatura ambiente de pós do SrWO_4 tratados termicamente a (a) 500, (b) 600 e (c) 700 °C durante 2 horas em ar atmosférico.	65
Figura 6.10: Espectros Raman a temperatura ambiente dos pós de BaWO_4 tratados termicamente a (a) 500, (b) 600 e (c) 700 °C.	66

- Figura 6.11: Espectros Raman a temperatura ambiente dos pós de SrWO_4 tratados termicamente a (a) 500, (b) 600 e (c) 700 °C. 67
- Figura 6.12: Dependência espectral de absorbância a temperatura ambiente dos pós de BaWO_4 tratados termicamente a (a) 600 e (b) 700 °C. 67
- Figura 6.13: Dependência espectral de absorbância a temperatura ambiente dos pós de SrWO_4 tratados termicamente a (a) 600 e (b) 700 °C. 68
- Figura 6.14: (a) Espectros fotoluminescente a temperatura ambiente dos pós de BaWO_4 tratados termicamente a i) 500, ii) 600 e iii) 700 °C. (b) Banda experimental FL e seu ajuste numérico (*fit*) seguido de suas duas bandas decompostas para a estrutura tratada a 600 °C. (c) Banda experimental FL e seu ajuste seguido de suas duas bandas decompostas para a estrutura tratada a 700 °C. 69
- Figura 6.15: (a) Espectros FL a temperatura ambiente dos pós de SrWO_4 tratados termicamente a i) 500, ii) 600 e iii) 700 °C. (b) Banda experimental FL e seu ajuste numérico seguido de suas duas bandas decompostas para a estrutura tratada a 600 °C. (c) Banda experimental FL e seu ajuste seguido de duas bandas decompostas para a estrutura tratada a 700 °C. 70
- Figura 6.16: DOS atômicos e total dos modelos periódicos (a) BWO-c, (b) BWO-b e (c) BWO-bw da estrutura BaWO_4 . 71
- Figura 6.17: DOS atômicos e total dos modelos periódicos (a) SWO-c, (b) SWO-s e (c) SWO-sw da estrutura SrWO_4 . 73
- Figura 6.18: Diagrama qualitativo de distribuição de momentos de dipolos elétricos locais em função do grau de ordem na rede. 76
- Figura 6.19: Ilustração para cada arranjo de Li mais estável de uma das configurações a) 7-1, b) 6-2, c) 8-1, d) 7-2, e) 6-3. Os círculos são sítios octaédricos $16c$ e os quadrados são sítios tetraédricos $8a$. Os círculos e os quadrados negros são sítios ocupados por Li, enquanto os círculos e os quadrados cinza são sítios vazios. 77
- Figura 6.20: (a) Arranjos de Li da configuração 8-2, (b) arranjos de Li da configuração 7-3 e (c) o arranjo mais estável da configuração 6-4 na estrutura $\text{Li}_{1.250}\text{Ti}_2\text{O}_4$. Os círculos são sítios octaédricos $16c$ e os quadrados são sítios tetraédricos $8a$. Os círculos e os quadrados negros são sítios ocupados por Li, enquanto os círculos e os quadrados cinza são sítios vazios. Os valores de energia por célula unitária da estrutura $\text{Li}_{1.250}\text{Ti}_2\text{O}_4$ são apresentados. 78
- Figura 6.21: Diagrama dos valores de energia relativa por célula unitária $\text{Li}_{1.250}\text{Ti}_2\text{O}_4$ contendo os arranjos de Li não equivalentes das configurações (a) 8-2 e (b) 7-3. As diferenças de energia foram com relação ao arranjo E_{17-3} (-462.092 eV). 79
- Figura 6.22: Diagrama dos valores de energia relativa por célula unitária $\text{Li}_{1.375}\text{Ti}_2\text{O}_4$ contendo os arranjos de Li não equivalentes das configurações (a) 8-3 e (b) 7-4. As diferenças de energia foram com relação ao arranjo E_{17-4} (-464.503 eV). 80

- Figura 6.23: Perfil de energia dos caminhos de migração de Li na classe 1) para a estrutura $\text{Li}_{1.250}\text{Ti}_2\text{O}_4$: (a) *Caminho 1.1a* envolvendo duas migrações do arranjo E_{18-2} para o E_{17-3} ; (b) *Caminho 1.1b* envolvendo outras duas migrações do E_{18-2} para o E_{17-3} ; (c) *Caminho 1.1c*; superfície de energia descrevendo diversas possibilidades de caminhos simultâneos de Li. 83
- Figura 6.24: Perfil de energia dos caminhos de migração de Li na classe 3) para a estrutura $\text{Li}_{1.250}\text{Ti}_2\text{O}_4$: (a) *Caminho 3.1a* envolvendo duas migrações do arranjo E_{28-2} para o E_{17-3} ; (b) *Caminho 3.1b* envolvendo outras duas migrações do E_{28-2} para o E_{17-3} ; (c) *Caminho 3.1c*; superfície de energia descrevendo diversas possibilidades de caminhos simultâneos de Li. 85
- Figura 6.25: Perfil de energia de um segmento do *Caminho 1.2a* (caminho da classe 1) na estrutura $\text{Li}_{1.375}\text{Ti}_2\text{O}_4$ envolvendo migração de Li num sítio octaédrico do arranjo E_{18-3} para outro sítio octaédrico, e conseqüentemente, formando o arranjo E_{48-3} . 87
- Figura 6.26: a) Ilustração do *Caminho 2.2* da classe 2) na estrutura $\text{Li}_{1.375}\text{Ti}_2\text{O}_4$, na qual envolve três migrações entre sítios *8a* e *16c* iniciando do arranjo E_{18-3} até a formação do arranjo E_{37-4} . b) Perfil de energia do *Caminho 2.2a* (quadrados negros) e do *Caminho 2.2b* (quadrados brancos). 88
- Figura 6.27: Perfil de energia de caminhos de difusão das classes 3) e 4) para a concentração de Li $x = 0.375$: (a) *Caminho 3.2a* envolvendo migração de Li num sítio tetraédrico *8a* do arranjo E_{88-3} para um sítio octaédrico *16c* formando o arranjo E_{17-4} . (b) *Caminho 4.2a* envolvendo migração de Li num sítio *8a* do arranjo E_{48-3} para um sítio *16c* formando o arranjo E_{27-4} . 89

Resumo

Com os grandes avanços no desempenho de computadores e no desenvolvimento de algoritmos cada vez mais eficientes, a simulação computacional por meio de cálculos mecânico-quânticos vem se tornando uma ferramenta cada vez mais importante na pesquisa científica de materiais, proporcionando um entendimento mais profundo de mecanismos microscópicos, que muitas vezes não podem ser detectados diretamente por medidas experimentais. O desenvolvimento de materiais com eficientes propriedades óticas é de grande interesse industrial. A fotoluminescência (FL), uma das principais propriedades óticas, vem sendo explorada intensivamente tanto em pesquisas científicas quanto em aplicações tecnológicas. São evidenciados na literatura que a desordem estrutural nos compostos PbWO_4 , BaWO_4 e SrWO_4 favorecem as mais intensas emissões FL. Nesta tese foram apresentados resultados de simulações computacionais das estruturas desordenadas dos compostos PbWO_4 , BaWO_4 e SrWO_4 por meio de cálculos mecânico-quânticos *ab initio*, com o objetivo de interpretar o porquê estas estruturas favorecem as mais intensas emissões FL. Os cálculos apontaram que estes compostos desordenados estruturalmente favorecem intensas emissões FL porque suas redes contêm distribuição não homogênea de cargas que provocam a geração de buracos eletrônicos armadilhados, proporcionando assim, recombinações elétron-buraco para a emissão FL. O avanço da pesquisa em baterias à base de íon de lítio (baterias de Li) também é de grande importância tecnológica devido principalmente o crescimento na demanda de dispositivos portáteis. Em particular o composto $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) é um perspectiva material para aplicação em baterias de Li devido a sua alta razão de armazenagem energia/peso. Neste trabalho também foram apresentados resultados de simulações computacionais por meio de cálculos mecânico-quânticos *ab initio* de processos de intercalação e difusão de Li na estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.375$), com o objetivo de identificar os caminhos de migrações mais favoráveis nas diferentes concentrações consideradas, sendo que atualmente tal identificação não é possível experimentalmente. Os cálculos dos processos de intercalação e difusão de Li na estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ apontaram que a inserção de Li é favorável energeticamente para todo o intervalo de concentração x estudado e as migrações de Li são favoráveis somente a partir de $x \geq 0.25$. Cálculos mecânico-quânticos também indicaram os caminhos de migrações mais favoráveis para cada concentração x considerada, e que migrações de lítios são mais favoráveis em arranjos locais de Li menos estáveis, porque o custo energético de migrar lítios de arranjos mais estáveis é maior do que migrar lítios de arranjos menos estáveis.

Abstract

Computational simulation by means of quantum-mechanical calculations is becoming an increasingly important tool in scientific research of materials due the great advances in the performance of computers and in the development of more efficient algorithms, providing a deeper understanding of nanoscale mechanisms which often cannot be detected directly by the experimental measures. The development of materials with efficient optical properties is of great industrial interest. The photoluminescence (PL), one important optical property, has been intensively explored in scientific optical research and in technological applications. The literature presents that the most intense PL emissions of the compounds PbWO_4 , BaWO_4 and SrWO_4 is favored by structural disorder in its lattice. Results of computer simulations of structurally disordered compounds PbWO_4 , BaWO_4 and SrWO_4 by means of quantum-mechanical *ab initio* calculations were presented in this thesis, in order to interpret why these disordered structures favor the most intense PL emissions. The calculations indicated that these structurally disordered compounds favor intense PL emissions because contain non-homogeneous distribution of charges in its lattice causing the generation of trapped electronic holes, thus, providing electron-hole recombinations to intense and broad PL emissions. The progress of research in batteries based on lithium-ion (Li batteries) has also great technological importance due the commercial demand of portable devices. In particular the compound $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) is a perspective material for application in Li batteries due to its high ratio energy storage/weight. Results of computational simulations using quantum-mechanical *ab initio* calculations in processes of Li intercalation and diffusion in the structure $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.375$) were also presented in this work, in order to identify the most favorable migration paths of considered different concentrations, and that such identification is not experimentally possible. The calculations of the processes of Li intercalation and diffusion in the structure $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ indicate that the Li insertion is energetically favorable in all range of concentration x studied and the Li migration are favorable only for $x \geq 0.25$. Quantum-mechanical calculations also indicate the more favorable migration paths for each concentration x considered, and that migration of lithium is more favorable in less stable local Li arrangements because the energy cost for lithium migrating in more stable arrangements is greater than the energy cost for lithium migrating in less stable arrangements.

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 - Fotoluminescência em tungstatos PbWO_4 , BaWO_4 e SrWO_4	1
1.2 - Inserção e difusão de Li na estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$	4
Capítulo 2 - Objetivos	6
2.1 - Fotoluminescência nos tungstatos PbWO_4 , BaWO_4 e SrWO_4	6
2.2 - Processos de intercalação e difusão de Li na estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$	7
Capítulo 3 - Fundamentos Teóricos	8
3.1 - Equação de Schrödinger	8
3.1.1 - Cálculo Variacional	8
3.1.2 - Equação de Euler-Lagrange	11
3.1.3 - Equação de Hamilton	14
3.1.4 - Problema de Heisenberg	17
3.1.5 - Equação de Schrödinger	18
3.1.5.1 - Notação de Dirac	20
3.1.5.2 - Estados Estacionários	21
3.2 - Teoria do Orbital Molecular	22
3.2.1 - O Funcional Energia Eletrônica	22
3.2.2 - Método de Hartree-Fock	29
3.2.2.1 - Sistemas de Camadas Fechadas	29
3.2.2.2 - Combinação Linear de Orbitais Atômicos ou Método de Hartree-Fock-Roothaan	33
3.3 - Teoria do Funcional da Densidade	39
3.3.1 - Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade	40
3.4 - Sistemas Periódicos	42
3.4.1 - Potenciais Periódicos	42
3.4.1.1 - Teorema de Bloch	43
3.4.2 - Rede Recíproca e Zona de Brillouin	45
3.4.3 - Condição de Contorno Cíclico	46
Capítulo 4 - Programas	49
4.1 - Crystal	49
4.2 - Vasp	50
Capítulo 5 - Metodologias	51
5.1 - Fotoluminescência nos tungstatos PbWO_4 , BaWO_4 e SrWO_4	51
5.1.1 - Métodos Computacionais	51
5.1.2 - Estrutura Cristalina e Modelos Periódicos	51
5.2 - Processos de intercalação e difusão de Li na estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$	54
5.2.1 - Métodos Computacionais e Modelos Periódicos	54
Capítulo 6 - Resultados e Discussão	56
6.1 - Fotoluminescência nos tungstatos PbWO_4 , BaWO_4 e SrWO_4	56
6.1.1 - PbWO_4	56
6.1.2 - BaWO_4 e SrWO_4	64
6.2 - Processos de intercalação e difusão de Li na estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$	75
6.2.1 - Processo de Intercalação	75

6.2.2 - Caminhos de difusão	81
6.2.2.1 - Caminhos de difusão na estrutura $\text{Li}_{1.250}\text{Ti}_2\text{O}_4$	81
6.2.2.1.1 - Caminhos $1_{(+ \rightarrow +)}$	82
6.2.2.1.2 - Caminhos $2_{(+ \rightarrow -)}$ e $4_{(- \rightarrow -)}$	84
6.2.2.1.3 - Caminhos $3_{(- \rightarrow +)}$	84
a) <i>Caminhos 3.1</i>	84
b) <i>Caminhos 3.3</i>	86
6.2.2.2 - Caminhos de difusão na estrutura $\text{Li}_{1.375}\text{Ti}_2\text{O}_4$	86
6.2.2.2.1 - Caminhos $1_{(+ \rightarrow +)}$	86
6.2.2.2.2 - Caminhos $2_{(+ \rightarrow -)}$	87
a) <i>Caminho 2.2a</i>	87
b) <i>Caminho 2.2b</i>	87
6.2.2.2.3 - Caminhos $3_{(- \rightarrow +)}$	88
6.2.2.2.4 - Caminhos $4_{(- \rightarrow -)}$	88
Capítulo 7 - Conclusões	91
7.1 - Fotoluminescência nos tungstatos PbWO_4 , BaWO_4 e SrWO_4	91
7.2 - Intercalação e difusão de Li na estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$	91
Capítulo 8 - Sugestões para futuros trabalhos	93
Referências Bibliográficas	94
A - Principais publicações	104
A.1 - Artigos publicados	104
A.2 - Trabalho submetido	104

Capítulo 1

Introdução

Nos dias de hoje sabemos que os físicos, químicos e biólogos moleculares têm usado as mesmas ferramentas computacionais para compreensão e solução de muitos de seus problemas, o que torna difícil definir uma fronteira dessas áreas que cada vez mais estão sobrepostas.

Desde a última década, o interesse pela Nanociência, por exemplo, vem recebendo uma atenção especial em várias áreas do conhecimento destacando a física, a química, a biologia e a engenharia de materiais. Os sistemas físicos quando manipulados em escala nanométrica apresentam tantos comportamentos novos que, hoje é possível afirmar tratar-se de uma nova subárea do conhecimento com provavelmente muito impacto na engenharia de materiais e na medicina do futuro, por exemplo. A simulação computacional é um instrumento de pesquisa aplicável a materiais conhecidos, proporcionando um entendimento microscópico mais profundo, sendo também aplicável a projetos de materiais virtuais capazes de serem fabricados para um uso específico.¹ Em consequência, os avanços obtidos em simulação de materiais tornam-se cada vez mais importantes. Este fato associado ao rápido crescimento do desempenho dos computadores e aos desenvolvimentos de novos algoritmos, tem tornado a física e a química computacional, bem como a física de materiais teóricas disciplinas de grande capacidade de prever e com *status* diferente daqueles que ocupavam no passado.

Nas principais áreas em estado sólido na física, química e engenharia de materiais a simulação computacional constitui atualmente uma ferramenta fundamental empregando uma gama de métodos de cálculo. Entre estes métodos encontram-se os métodos mecânico-quânticos os que vêm sendo uma parte integral na pesquisa científica e no desenvolvimento à indústria química por mais de 20 anos, tal como na indústria farmacêutica. Os métodos computacionais baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*)²⁻⁶ podem ser aplicados em sistemas moleculares cada vez maiores, devido a desenvolvimento de algoritmos e desempenho de computadores que tem melhorado a eficiência e a precisão dos cálculos. Os métodos computacionais mecânico-quânticos podem ser utilizados não somente para compreender os resultados experimentais com maior profundidade, mas também para guiar-los.

1.1 - Fotoluminescência em tungstatos PbWO_4 , BaWO_4 e SrWO_4

A Fotoluminescência (FL) é uma das importantes propriedades óticas para aplicações tecnológicas e que vem sendo intensivamente pesquisada. A propriedade FL

de um material se caracteriza pelo fato de tal material apresentar capacidade de emitir luz durante a excitação de elétrons por absorção de radiação eletromagnética. Particularmente, em um material sólido semiconductor, elétrons na banda de valência podem ser excitados para a banda de condução por meio de uma fonte externa de radiação eletromagnética monocromática, se a energia dos fótons desta radiação de excitação for maior, ou no mínimo igual, à energia de *gap* deste material.

Considerando, inicialmente, um semiconductor hipotético isolado em temperatura ambiente possuindo uma energia de *gap* muito maior que $K_B \cdot T$ (≈ 0.026 eV), então, os elétrons estão em seus estados fundamentais, na banda de valência. Em seguida, considerando uma fonte externa de radiação eletromagnética monocromática agindo sobre o semiconductor, sendo que fótons desta radiação de excitação são absorvidos e possuem energia maior que a energia de *gap* do material. Então, elétrons são excitados para a banda de condução. Parte dos elétrons excitados pode decair diretamente para a banda de valência emitindo luz (decaimento radiativo), e depois, podendo decair em outros estados menos energéticos na banda de valência produzindo geralmente energia térmica (decaimento não radiativo). E a outra parte dos elétrons excitados pode, inicialmente, decair não radiativamente em outros estados menos energéticos na própria banda de condução e, em seguida, decair radiativamente para a banda de valência, e por último, podendo até decair em outros estados menos energéticos na banda de valência. E no final, após a retirada da fonte de radiação sobre o semiconductor, a configuração eletrônica do material retorna para a configuração de estado fundamental.

A Figura 1.1 ilustra qualitativamente as bandas de valência e de condução de um semiconductor hipotético, e ilustra também alguns níveis de energia destas bandas que envolvam possíveis emissões radiativas e não radiativas. As setas para cima representam a excitação de elétrons por fótons de mesma energia (radiação monocromática), as setas negras para baixo representam decaimentos radiativos (emissão de luz), e as setas vermelhas representam decaimentos não radiativos. Observe que existem várias possibilidades de caminhos nos decaimentos radiativos, podendo emitir fótons com diferentes energias, e conseqüentemente, podendo formar uma banda larga de emissão FL.

Propriedades óticas dos tungstatos no estado sólido são intensivamente pesquisadas experimentalmente. Os tungstatos de bário BaWO_4 e de estrôncio SrWO_4 da estrutura scheelita (grupo espacial I_4/a) são perspectivas materiais para aplicação de conversores Raman, lasers e amplificadores.⁷⁻¹⁴

Entre os tungstatos scheelitas, o tungstato de chumbo PbWO_4 é um dos materiais mais estudados por várias décadas,¹⁵⁻²⁴ o PbWO_4 não dopado é amplamente pesquisado para a aplicação como cintiladores, e os estudos foram intensificados na década de 90 quando este material foi selecionado como um cintilador para aplicações de detectores de calorimetria eletromagnética em experimentos na física de alta energia.²⁵⁻³³ Embora o cristal PbWO_4 vem sendo pesquisado por várias décadas, vários mecanismos espectrais ainda estão em questão.³⁴⁻³⁷ Por exemplo, existem vários trabalhos experimentais na literatura direcionados a identificar tipos de defeitos na rede cristalina, que também relacionam às suas propriedades óticas com tais supostos defeitos.^{34,36,38-43}

Uma das propriedades óticas mais importante tecnologicamente, a FL, vem sendo investigada intensivamente em tungstatos PbWO_4 cristalinos.^{16,18-23,28-31} Existem discussões^{44,45} sobre defeitos como centros emissores de cores que contribuem para regiões da banda de emissão FL, principalmente para a região de emissão verde. Groenink *et al.*¹⁶ e o grupo de Korzhik^{28,31,46,47} concluem que a emissão verde é originada do centro ($\text{WO}_3 + \text{F}$) em um cristal PbWO_4 não dopado, onde F é um elétron ligante em uma vacância de oxigênio. Sokolenko *et al.*⁴⁸ atribuem a emissão verde-vermelha para o centro deficiente

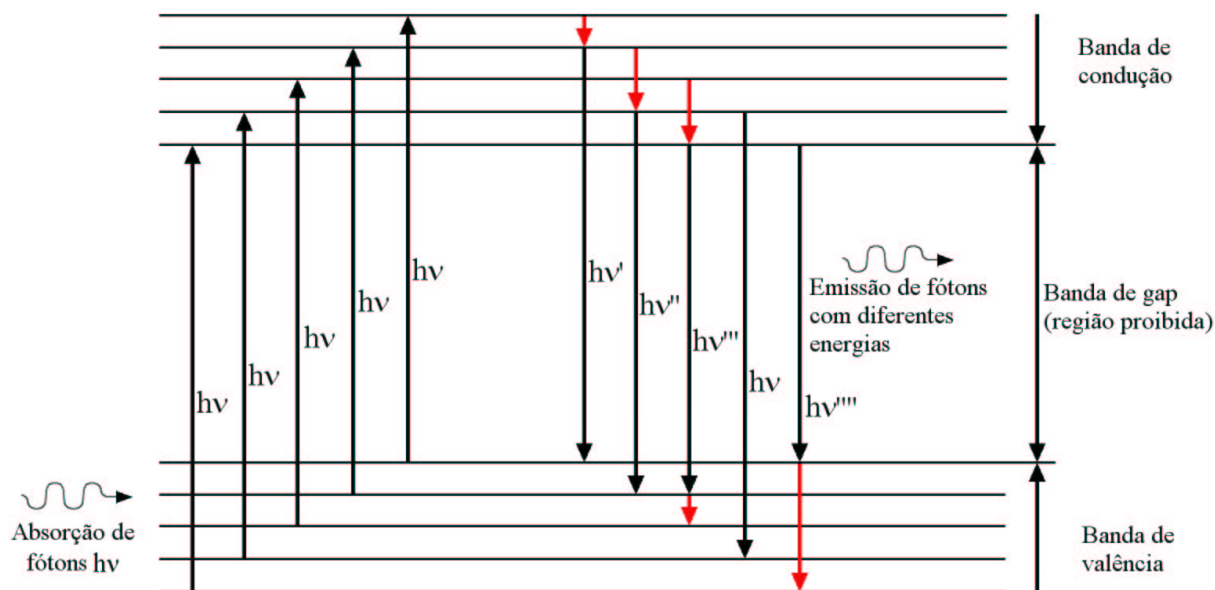


Figura 1.1: Diagrama qualitativo da estrutura eletrônica de um semicondutor hipotético durante a absorção (excitação de elétrons) e emissão de fótons.

de oxigênio ($\text{WO}_3 \cdot V_o^-$), e Sinelnikov *et al.*⁴⁹ sugerem que o tetraedro WO_4 distorcido devido à formação de vacância de oxigênio V_o^- é responsável pela emissão verde. Por outro lado, Shi *et al.*^{44,45,50} sugerem que o centro ($\text{WO}_4 + O_i$) como centro FL verde, enquanto Huang *et al.*⁵¹ concluem que o oxigênio intersticial O_i intensifica a emissão FL verde.

Atualmente, há um aumento na demanda tecnológica de dispositivos emissores de luz, como mostradores digitais (displays) e na área da comunicação. A obtenção da visível e intensa emissão FL à temperatura ambiente de um composto processado por um método de baixo custo é de interesse para a aplicação de dispositivos optoeletrônicos. Entre muitos dispositivos optoeletrônicos, semicondutores com desordem estrutural podem substituir semicondutores altamente cristalinos, principalmente quando apresentam melhores propriedades óticas.

Pizani *et al.*⁵²⁻⁵⁴ foram os pioneiros no estudo da fotoluminescência de titanatos perovskitas ATiO_3 ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Pb) com estruturas desordenadas. Estes materiais apresentaram, à temperatura ambiente, uma intensa banda larga de emissão FL. Estes resultados associados com mecanismos observados em outros trabalhos na literatura indicam que a presença de desordem estrutural é importante para a propriedade FL.

No laboratório na qual desenvolvi esta Tese (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC), os seguintes tungstatos PbWO_4 , SrWO_4 , BaWO_4 e CaWO_4 foram recentemente sintetizados⁵⁵⁻⁵⁸ pelos pesquisadores experimentais por meio da técnica do Método de Precursores Poliméricos (Pechini).⁵⁹⁻⁶² No LIEC, os pesquisadores teóricos têm como principal objetivo interpretar com maior profundidade os resultados experimentais ou os mecanismos envolvidos por meio de simulações computacionais. As simulações computacionais consistem principalmente no desenvolvimento de modelos fortemente baseados em dados experimentais obtidos tanto no LIEC quanto na literatura.

A intensa propriedade FL dos tungstatos PbWO_4 , SrWO_4 , BaWO_4 e CaWO_4 na forma desordenada ainda não tinha sido evidenciada na literatura até serem publicados os nossos (grupo LIEC) recentes trabalhos.⁶³⁻⁶⁷ Nestes artigos foram associados os

resultados experimentais e teóricos por meio de cálculos *ab initio* com base na teoria DFT visando identificar condições favoráveis para a intensa emissão FL. Alguns destes artigos foram resultados de parte do projeto desta Tese, desenvolvida em parceria com pesquisadores experimentais.

1.2 - Inserção e difusão de Li na estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$

O crescimento na demanda de dispositivos portáteis tais como notebooks, telefones celulares e câmaras tem levado a um intenso desenvolvimento de baterias secundárias. Em particular, baterias à base de íon de lítio (baterias de Li) são muito promissoras devido à sua alta razão de armazenagem energia/peso,⁶⁸ e, atualmente, o avanço da pesquisa nesta área é de grande importância tecnológica para um melhor desempenho na potência de dispositivos portáteis e não portáteis.⁶⁹⁻⁷¹

Em geral, nas baterias de Li comerciais é usado um composto de lítio-carbono (Li_xC_6) como anodo, e óxido de cobalto e lítio (LiCoO_2) como catodo. Quando a célula é carregada, os íons de Li são extraídos do catodo e inseridos no anodo, e na descarga, os Li são liberados pelo anodo e levados novamente para o catodo,⁷² veja a Figura 1.2.

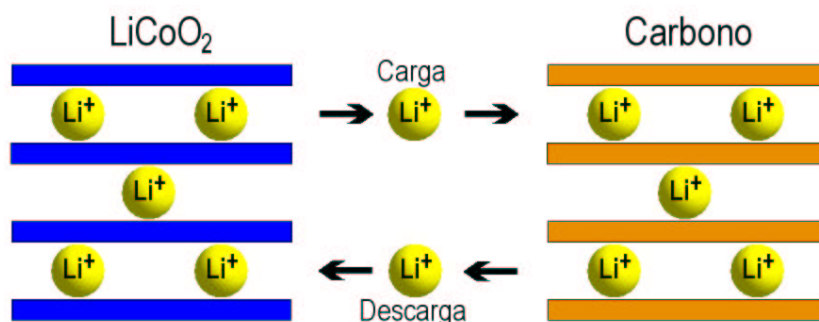


Figura 1.2: Diagrama esquemático de uma bateria de Li.

Durante a última década, óxidos de metais de transição com estrutura espinélio têm surgido como uma classe muito promissora para materiais eletrodos à base de Li. A concentração de Li em óxidos do tipo espinélio Li-Ti-O é restrito a um intervalo limitado pelas duas composições LiTi_2O_4 e $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^{73,74}, originalmente sintetizados e caracterizados no sistema de solução sólida $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1/3$).⁷⁵ Estes materiais apresentam reversibilidade no processo de inserção e extração de Li sem significativa variação no volume da célula unitária (menos que 2%), e também apresentam boa capacidade de retenção de Li.^{73,76-78} A combinação destas propriedades com as de alta mobilidade de Li e tensão nula de inserção^{77,79,80} faz este sistema como perspectiva material anodo para aplicações em baterias de Li, sendo mais atrativo que os atuais anodos de lítio-carbono.⁷⁶

O uso do espinélio LiTi_2O_4 como material eletrodo é devido a sua habilidade como matriz conduzir para a composição $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ durante a inserção de Li.⁸¹ A inserção de Li no espinélio LiTi_2O_4 foi primeiro reportado por Murphy *et al.* no início da década de 80.^{81,82} Colbow *et al.* realizaram os ciclos de carga e descarga entre 1 e 3 Volts, conduzindo o anodo para as composições entre $x = -0.2$ e 1.0 para $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$. Entre $x = 0$ e 1 o potencial é praticamente constante em torno de 1.34 V *vs* Li/Li⁺, e os ciclos de Li podem ser realizados reversivelmente com pequena perda de capacidade.⁷³ Muita atenção

tem sido focalizada na composição do LiTi_2O_4 pois este foi o primeiro supercondutor descoberto, possuindo uma temperatura de transição de $T_c \simeq 11$ K.^{74,83}

O espinélio LiTi_2O_4 é caracterizado pela estrutura cúbica (grupo espacial $Fd\bar{3}m$) com oito unidades LiTi_2O_4 por célula unitária (Figura 1.3), na qual os íons de lítio estão ocupando todos os sítios tetraédricos $8a$, os íons de titânio todos os sítios octaédricos $16d$ e os oxigênios todos os sítios $32e$. Durante as reações eletroquímicas no composto $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), os íons de Li inseridos vão ocupando os sítios octaédricos vazios $16c$, enquanto os íons Li já existentes nos sítios tetraédricos $8a$ migram também para os sítios $16c$ devido às forças repulsivas dos Li inseridos. Estes processos de inserção e difusão causam uma transformação da estrutura espinélio para a estrutura do tipo *rock salt* do $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$, que continua sendo uma estrutura cúbica e pode também ser indexado no grupo espacial $Fd\bar{3}m$.^{82,84,85}

Bateria de Li recarregável é ainda um intenso desafio na pesquisa para maior eficiência em suas propriedades e características. Alguns estudos teóricos mecânico-quânticos do composto $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) ($Fd\bar{3}m$) já foram reportados,⁸⁵⁻⁸⁷ entretanto, a análise da difusão de Li nesta estrutura não foi ainda relatada na literatura. Nesta Tese é apresentada a investigação de inserção e difusão de Li para diferentes concentrações e arranjos na estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$. Cálculos de barreiras de potencial para vários caminhos de migração de Li foram desenvolvidos para identificar os estágios mais favoráveis na difusão durante os processos de inserção ou extração de Li neste composto.

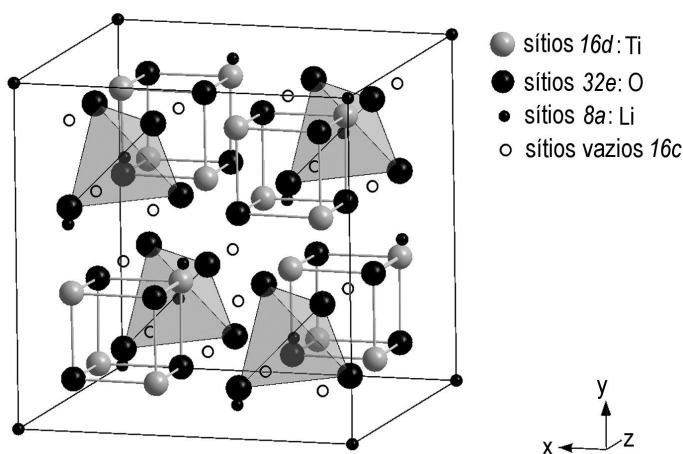


Figura 1.3: Figura esquemático da estrutura espinélio LiTi_2O_4 .

Este material é atrativo não somente para ser usado em propósitos práticos, mas também para ser empregado como material modelo no estudo fundamental do processo de intercalação e difusão de Li na matéria condensada. Os resultados experimentais oferecem numerosas e valiosas informações para cada material de interesse, mas não provam diretamente aspectos atômicos do cristal e da estrutura eletrônica ao longo dos processos de intercalação e difusão. A teoria pode complementar estas informações e a simulação computacional por meio de cálculos *ab initio* pode servir como uma importante ferramenta complementar para auxiliar na compreensão e estabelecer distinções da natureza do processo de intercalação e de difusão com o aumento da concentração de Li nos sólidos.

Capítulo 2

Objetivos

Esta Tese está dividida em duas partes distintas de investigação. Uma associada com o estudo teórico relacionado ao fenômeno de FL nos sólidos BaWO₄, SrWO₄ e PbWO₄, e a outra associada com estudo teórico dos processos de intercalação e difusão de Li no sólido Li_{1+x}Ti₂O₄.

2.1 - Fotoluminescência nos tungstatos PbWO₄, BaWO₄ e SrWO₄

Os objetivos desta Tese são puramente de caráter teórico, consistindo parte de simulações computacionais dos compostos PbWO₄, BaWO₄ e SrWO₄. Mas antes de esclarecer o objetivo principal com respeito ao estudo em FL, será feito um breve comentário sobre os experimentos destes tungstatos realizados no LIEC, pois parte do desenvolvimento de modelos nas simulações computacionais é baseado nos resultados destes experimentos. Estes dados experimentais são resultados a parte dos resultados do objetivo desta Tese, ou seja, os resultados experimentais foram resultados de outras Teses.^{55,58} Maiores detalhes dos resultados experimentais destes compostos são mostrados paralelamente com os resultados teóricos ao longo desta Tese (na seção *Resultados e Discussão*) para auxiliar na clareza e na validade do trabalho teórico realizado.

Amostras do tungstato de chumbo PbWO₄ foram sintetizadas na forma de filmes finos cristalinos (na fase scheelita) e desordenados (amorfo) com diferentes graus de ordem.⁵⁸ Isto é, uma amostra de filme de PbWO₄ pode receber um tratamento térmico até a temperatura no qual o filme se cristaliza (temperatura de cristalização), enquanto outras amostras podem ser tratadas termicamente em diferentes temperaturas abaixo da temperatura de cristalização. Com isso, tais amostras não chegam a se cristalizar e, quanto mais próxima à temperatura de cristalização uma amostra é tratada maior é o grau de ordem em sua estrutura desordenada.

Amostras de BaWO₄ e SrWO₄ foram sintetizadas na forma de pó cristalino (fase scheelita) com diferentes temperaturas de tratamento térmico, e conseqüentemente, possuem diferentes graus de ordem.⁵⁵ Estes diferentes graus de ordem nas amostras cristalinas foram detectados por medidas de espectroscopia Raman.⁵⁵

Os filmes de PbWO₄ foram caracterizados estruturalmente por medidas de Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia de Força Atômica (MFA) e espectroscopia de absorção na região ultravioleta e visível (UV-vis) no intervalo de comprimento de onda (λ) entre 200 e 800 nm.⁵⁸

As amostras em pó dos BaWO₄ e SrWO₄ foram caracterizados estrutural-

mente por medidas de DRX, espectroscopia Raman e absorvância.⁵⁵ A espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada para avaliar informações do ordenamento local (a curta e média distância) em estruturas de materiais, como por exemplo, a evolução das fases em função dos tratamentos térmicos.

Medidas de FL foram realizadas para todas as amostras destes tungstatos. Todas as medidas foram executadas à temperatura ambiente. As amostras de tungstatos altamente ordenadas não apresentaram a propriedade FL e as amostras altamente desordenadas também não apresentaram ou apresentaram baixa emissão FL. As intensas emissões FL foram apresentadas pelas amostras com ordem e desordem simultâneas (ordem-desordem) na rede. Assim os resultados experimentais revelaram que a intensa e larga emissão FL para os tungstatos scheelitas depende do grau de ordem-desordem estrutural em suas redes.

O objetivo nesta Tese com respeito ao estudo em FL é:

- Por meio de simulações computacionais, utilizando o método mecânico-quântico DFT, interpretar o porquê a ordem-desordem estrutural nos sólidos PbWQ, SrWO₄ e BaWO₄ é uma condição favorável para a geração da intensa banda FL.

2.2 - Processos de intercalação e difusão de Li na estrutura Li_{1+x}Ti₂O₄

Os objetivos citados abaixo são para os estudos realizados por meio de simulações computacionais utilizando a técnica mecânico-quântica DFT.

- Estudo dos processos de intercalação (inserção) e de difusão de Li no sólido Li_{1+x}Ti₂O₄ nas concentrações $0 \leq x \leq 0.375$, implicando nas migrações de Li entre sítios octaédricos e tetraédricos através de e em planos descritos por oxigênios da primeira vizinhança.

- Investigação das possibilidades de intercalação e de difusão de Li resultando em diferentes arranjos locais de Li na rede.

- Análises de seus respectivos perfis de energia e barreiras de potencial, comparando com dados experimentais na literatura.

- Identificar os tipos de caminhos e de arranjos locais de Li mais favoráveis no processo de difusão em diferentes concentrações.

Capítulo 3

Fundamentos Teóricos

3.1 - Equação de Schrödinger

A teoria em que se baseia o estudo da estrutura microscópica de molécula e de sólidos é a teoria quântica. Essa teoria fundamenta-se em um conjunto de postulados estabelecidos e testados por meio de fatos experimentais.

A teoria quântica no estágio atual admite uma apresentação elegante e sucinta baseada no chamado Problema de Heisenberg.^{88,89} Para estabelecer esta formulação, pode-se partir das formulações de Lagrange e Hamilton da mecânica clássica.

O resultado principal do ponto de vista de teoria de moléculas e sólidos é a apresentação da Equação de Schrödinger dependente e independente do tempo.

3.1.1 - Cálculo Variacional

O *Cálculo Variacional* tem sua origem na determinação de valores extremos ou estacionários de funcionais onde por funcional entende-se, de uma forma geral, uma quantidade que depende de uma ou mais funções, em lugar de um número finito de variáveis discretas.

O Cálculo Variacional é uma base fundamental para a formulação da *Equação de Euler-Lagrange*. Observa-se a expressão:

$$S = \int_{x_1}^{x_2} F(y(x), x) dx. \quad (3.1)$$

Nota-se que S não depende da variável contínua x , pois esta sendo integrado em todo x e, após a integração, o x desaparece. Entretanto, S depende do tipo da função y .

O S é uma função de uma outra função. S é dito ser um *funcional* de y e geralmente se representa:

$$S = S[y]. \quad (3.2)$$

Até aqui, pode-se ver o papel do Cálculo Variacional. Ele está relacionado aos funcionais, assim como o cálculo usual está relacionado às funções.⁹⁰

Um funcional $S = S[y]$ tem um extremo em y_0 se

$$\delta S = 0, \quad (3.3)$$

e pode-se fazer uma analogia com o cálculo usual; uma função $y = y(x)$ tem um máximo ou um mínimo em x_0 se $dy = 0$.

A Figura 3.1 ilustra esquematicamente um funcional S qualquer que depende das funções $y(x)$ e $y(x) + \delta y(x)$, e comparativamente, ilustra a diferença entre as variações dy e δy .

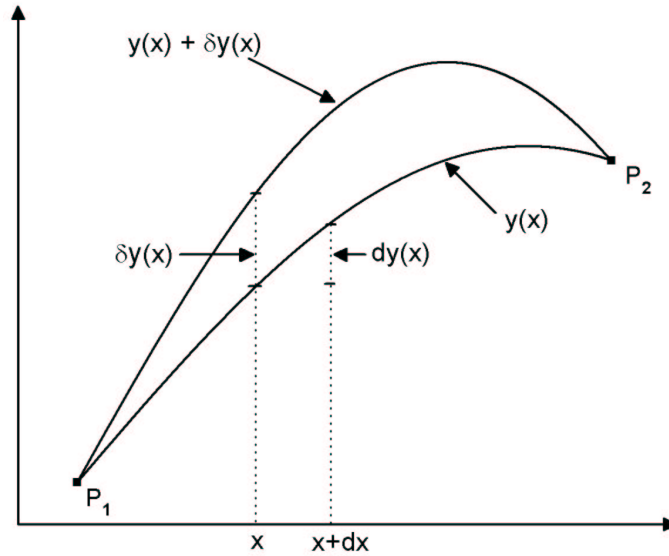


Figura 3.1: Diferença entre dy e δy .

O problema em determinar o extremo de S é resolvido da seguinte maneira:

$$\delta S = \int_{x_1}^{x_2} F(y + \delta y, x) dx - \int_{x_1}^{x_2} F(y, x) dx. \quad (3.4)$$

Expandindo $F(y + \delta y, x) dx$ em série de Taylor no entorno de y , e após desprezar os infinitésimos de ordem superior a δy , tem-se:

$$F(y + \delta y, x) = F(y, x) + \frac{\partial F(y, x)}{\partial y} \delta y.$$

Então,

$$\delta S = \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial F}{\partial y} \delta y dx. \quad (3.5)$$

A condição de extremo $\delta S = 0$ implica, portanto, que

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial F}{\partial y} \delta y dx = 0.$$

Na integração acima, $\delta y(x)$, embora uma quantidade infinitesimal, é uma função arbitrária de x . Assim, para que a integração seja nula, para qualquer que seja a função infinitesimal $\delta y(x)$, é preciso que

$$\frac{\partial F}{\partial y} = 0. \quad (3.6)$$

O que acaba de ser visto foi a maneira de encontrar a condição de extremo para $S = \int_{x_1}^{x_2} F dx$ onde $F = F(x, y)$. A condição encontrada está expressa na relação

(3.6). Este foi um caso simples. Seja, agora, o caso em que a função F possui a seguinte dependência:

$$F = F(y(x), y'(x), x). \quad (3.7)$$

Pode ser visto que S é um funcional de y e y' , ou seja

$$S = S[y, y'].$$

A condição de extremo para este caso pode ser obtida seguindo o raciocínio desenvolvido anteriormente. Primeiro, segue que

$$\delta S = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \delta y + \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y' \right) dx. \quad (3.8)$$

Para poder extrair alguma conclusão da expressão acima, desenvolve-se convenientemente o segundo termo da integral,

$$\begin{aligned} \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y' dx &= \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial F}{\partial y'} \delta \frac{dy}{dx} dx \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial F}{\partial y'} \frac{d}{dx} \delta y dx \\ &= \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y \Big|_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} \delta y \frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial y'} dx \\ &= - \int_{x_1}^{x_2} \delta y \frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial y'} dx. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Na segunda passagem, os operadores δ e d/dx foram usados independentemente (recordando de que δ é uma operação onde x não varia, como ilustrado na Figura 3.1), isto é,

$$\delta \frac{d}{dx} = \frac{d}{dx} \delta.$$

Na última passagem da equação (3.9), foi usado o fato de que todas as funções devem passar pelos pontos P_1 e P_2 . Portanto, $\delta y(x) = 0$ tanto para $x = x_1$ e como para $x = x_2$, observe a Figura 3.1.

Substituindo a equação (3.9) na equação (3.8):

$$\delta S = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial y'} \right) \delta y dx. \quad (3.10)$$

Para satisfazer a equação (3.10) considerando a condição de extremo $\delta S = 0$ e que $\delta y(x)$ é uma função arbitrária de x resulta na seguinte condição:

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial y'} = 0.$$

Esta equação é conhecida como *Equação de Euler-Lagrange*, que foi obtida por Euler em 1744 e é a base da formulação da lagrangiana. Esta relação representa a condição de extremo para o funcional S , onde $F = F(y, y', x)$.

3.1.2 - Equação de Euler-Lagrange

Daqui já pode ser ampliado o conceito *funcional* na formulação de Lagrange, considerando o *estado* de um sistema dinâmico com um número n finito de graus de liberdade é dado em qualquer instante do tempo fixando-se as componentes das funções n -uplas^{1*} denominadas *coordenadas generalizadas* $q = (q_1, q_2, \dots, q_N)$ e *velocidades generalizadas* $\dot{q} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_N)$. A *dinâmica* do sistema é descrita por uma função do tempo $q = q(t)$, esta função dá a evolução das coordenadas generalizadas e as velocidades generalizadas tomam a forma $\dot{q} = dq/dt$. A classe das funções $q = q(t)$ é determinada por uma lei dinâmica obtida usando o *funcional* $S = S[q(t)]$, que é uma aplicação que associa à $q(t)$ o número S . q é dita ser a *função argumento* do funcional. O domínio de um funcional é em geral uma determinada *classe* de funções.

Generalizando a função F da equação (3.7) para uma função também escalar L :

$$L = L(q_1, q_2, \dots, q_N; \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_N, t)$$

ou compactamente,

$$L = L(q, \dot{q}, t).$$

A função escalar L é chamada de *lagrangiana*, dependendo das N coordenadas generalizadas. A *configuração* deste sistema num certo instante t_1 é dada pelos valores das N coordenadas e das N velocidades generalizadas (ou *momentos generalizados*) no instante t_1 . Conforme o tempo vai passando, o sistema vai evoluindo e, conseqüentemente, a configuração vai mudando. No instante t_2 , a configuração será provavelmente outra:

$$S = S[q(t)] = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt. \quad (3.11)$$

O funcional S é chamada de *funcional ação*. O *princípio de Hamilton*, também denominado de *mínima ação*, estabelece o seguinte:

A evolução do sistema da configuração 1 para a configuração 2 é tal que a ação é um mínimo.

Aplicando o conceito do Cálculo Variacional na equação (3.11) e seguindo os passos anteriores obtem-se a relação similar à equação (3.10):

$$\delta S = \int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta q_i(t) dt. \quad (3.12)$$

Como os $\delta q_i(t)$ são funções arbitrárias de t , a condição de mínimo, $\delta S = 0$, é satisfeita se

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta q_i(t) = 0.$$

^{1*}Uma função real com n -componentes é chamada de função n -upla.

Se não houver relação de vínculo entre os q_i 's, temos que os diversos δq_i 's são independentes. Neste caso, e somente neste caso, tem-se:

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (3.13)$$

Esta é a equação Euler-Lagrange (o nome de Euler está ligado ao cálculo variacional e o de Lagrange ao problema de descrever a configuração ou evolução temporal de um certo sistema por uma certa função escalar L dependendo das N coordenadas generalizadas e do tempo). Desta equação, pode-se diretamente extrair uma lei de conservação. Se a coordenada q_i não aparece explicitamente na lagrangiana tem-se que:

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \text{const.} \quad (3.14)$$

A quantidade $\partial L / \partial \dot{q}_i$ é, sem dúvida, uma quantidade importante pois, mediante certas condições, ela se conserva. Esta grandeza, chama-se de *momento generalizado conjugado à variável \dot{q}_i* ou, simplesmente, *momento conjugado* ou, ainda, *momento canônico*. Quando \dot{q}_i tem dimensão de comprimento a quantidade $\partial L / \partial \dot{q}_i$ é o momento linear e quando tiver dimensão de ângulo, é um momento angular. Então:

$$\dot{p}_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}. \quad (3.15)$$

Foi obtido a conservação do momento através de uma simetria da lagrangiana, pois, quando a lagrangiana não depende de uma certa coordenada \dot{q}_i , ela apresenta uma simetria perante a ação desta variável. Mais especificamente, seja \dot{q}_i um ângulo correspondente à rotação em torno de um eixo. Se esta coordenada for cíclica, pode ser feita uma rotação do sistema em torno do eixo correspondente que a sua lagrangiana continuará a mesma. Assim pode ser dito, que a lagrangiana possui uma simetria de rotação. Em conseqüência desta simetria, o momento conjugado é conservado.

Pode ser vista uma outra lei de conservação. Seja a derivada em relação ao tempo da lagrangiana,

$$\begin{aligned} \frac{dL}{dt} &= \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial t} \\ &= \sum_i \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i \right) + \frac{\partial L}{\partial t} \\ &= \frac{d}{dt} \sum_i p_i \dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial t} \end{aligned}$$

onde, na segunda passagem acima, usa-se a equação de Euler-Lagrange e, na última, a definição de momento [veja a equação (3.15)]. Se a lagrangiana não depende explicitamente de tempo, tem-se que $dL/dt = 0$ e, conseqüentemente,

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_i p_i \dot{q}_i - L \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_i p_i \dot{q}_i - L = \text{const.} \quad .$$

Observa-se que é outra quantidade que se conserva. Ou seja, quando a lagrangiana não depende do tempo explicitamente (tempo cíclico), a grandeza

$$H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L(q, \dot{q}), \quad (3.16)$$

que é chamada de *hamiltoniana*, se conserva. Num dado sistema de partículas no caso em que uma quantidade V detém as informações sobre o tipo de interação que a partícula (ou partículas) está sujeita, depende apenas das coordenadas generalizadas, tem-se que a Hamiltonina é a energia total e a V é a energia potencial. Então

$$H = T + V. \quad (3.17)$$

Particularmente, a forma da energia cinética T de um sistema de partículas em coordenadas cartesianas retangulares e em coordenadas esféricas, respectivamente é:

$$T = \frac{1}{2} \sum_a m_a (\dot{x}_a^2 + \dot{y}_a^2 + \dot{z}_a^2),$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_a m_a (\dot{r}_a^2 + \dot{r}_a^2 \dot{\theta}_a^2 + \dot{r}_a^2 \text{sen}^2 \theta_a \dot{\phi}_a^2).$$

O índice a refere-se ao número e partículas do sistema.

Nota-se que no caso das coordenadas esféricas, aparecem também as coordenadas generalizadas e não apenas as velocidades, como no caso das coordenadas cartesianas retangulares. De uma maneira geral, a energia cinética é quadrática nas velocidades generalizadas. Assim, pode-se escrever a energia cinética como:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ij} a_{ij}(q) \dot{q}_i \dot{q}_j. \quad (3.18)$$

Agora os índices i e j referem-se ao número de coordenadas generalizadas. Considerando a expressão da hamiltoniana, tem-se:

$$\begin{aligned} H &= \sum_k p_k \dot{q}_k - L = \sum_k \dot{q}_k \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} - L \\ &= \sum_k \dot{q}_k \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} - L = \sum_k \dot{q}_k \frac{\partial}{\partial \dot{q}_k} \left[\frac{1}{2} \sum_{ij} a_{ij}(q) \dot{q}_i \dot{q}_j \right] - L \\ &= 2T - L. \end{aligned} \quad (3.19)$$

onde, na segunda passagem, usamos a definição de momento canônico [equação (3.15)] e, depois, da energia cinética (3.18). Igualando as equações (3.17) e (3.19), tem-se:

$$\begin{aligned} T + V &= 2T - L \\ L &= T - V. \end{aligned} \quad (3.20)$$

É claro que nem sempre a hamiltoniana tem a forma $T + V$. Ela só é igual a $T + V$ no caso que, quando V depende apenas das coordenadas generalizadas. A lagrangiana L de um sistema deve depender da sua natureza. Por exemplo, para um sistema de partículas interagindo entre si, a lagrangiana correspondente deve depender do tipo de interação.

3.1.3 - Equação de Hamilton

Partindo da equação (3.16):

$$H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L(q, \dot{q}, t). \quad (3.21)$$

Na formulação Lagrangiana, considerá-va-se que as variáveis independentes eram (q, \dot{q}, t) . No caso da formulação hamiltoniana o conjunto de variáveis independentes é dado por (q, p, t) . De fato, é fácil verificar que é este o conjunto de variáveis independentes para a função hamiltoniana. Considerando que $L = L(q, \dot{q}, t)$, tem-se:

$$\begin{aligned} dL &= \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial t} dt \\ &= \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \sum_i p_i d\dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial t} dt, \end{aligned} \quad (3.22)$$

onde na segunda passagem foi usada a definição de momento canônico. Tendo em conta que pode ser escrita $p_i d\dot{q}_i = d(p_i \dot{q}_i) - \dot{q}_i dp_i$, combinando este resultado com a relação (3.22):

$$d\left(\sum_i p_i \dot{q}_i - L\right) = \sum_i \dot{q}_i dp_i - \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i - \frac{\partial L}{\partial t} dt$$

De acordo com a equação (3.21):

$$dH = \sum_i \dot{q}_i dp_i - \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i - \frac{\partial L}{\partial t} dt$$

O que mostra nitidamente que $H = H(q, p, t)$. Observe que para se chegar a esta conclusão, não foi necessário usar a equação de Euler-Lagrange, apenas é usado a definição de momento canônico. Isto significa que $H = H(q, p, t)$ independente do princípio de Hamilton, ou seja, mesmo fora da trajetória clássica.

Se reescrever a relação acima na trajetória clássica, o que pode ser feito diretamente com o uso da equação de Euler-Lagrange, isto é, pela substituição de $\partial L / \partial q_i$ por \dot{q}_i , tem-se:

$$dH = \sum_i \dot{q}_i dp_i - \sum_i \dot{p}_i dq_i - \frac{\partial L}{\partial t} dt$$

Por outro lado, como $H = H(q, p, t)$, pode ser escrito:

$$dH = \sum_i \frac{\partial H}{\partial q_i} dq_i + \sum_i \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial H}{\partial t} dt$$

Comparando com a relação anterior (que foi escrita sobre a trajetória clássica), tem-se:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (3.23)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (3.24)$$

Estas são chamadas *Equações canônicas de Hamilton*^{2*}. Não foi escrita a relação $\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial L}{\partial t}$ por ser uma mera identidade [veja expressão a (3.21)].

Para obter as relações (3.23) e (3.24), faz-se uso da equação de Euler-Lagrange. Isto garantiu a evolução correta do sistema. Poderia, alternativente, em lugar de usar a equação de Euler-Lagrange ter partido do princípio de Hamilton, isto é,

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt = 0$$

e substituindo L pela expressão obtida de (3.21), isto é:

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \left[\sum_i p_i \dot{q}_i - H(q, p, t) \right] dt = 0$$

Desenvolvendo a relação acima, vem:

$$\int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left[p_i \delta \dot{q}_i + \dot{q}_i \delta p_i - \frac{\partial H}{\partial q_i} \delta q_i - \frac{\partial H}{\partial p_i} \delta p_i \right] dt = 0$$

Como nos extremos t_1 e t_2 , $\delta q_i = 0$, tem-se:

$$\int_{t_1}^{t_2} p_i \delta \dot{q}_i dt = - \int_{t_1}^{t_2} \dot{p}_i \delta q_i dt$$

Substituindo este resultado na expressão anterior e rearranjando convenientemente os termos, vem:

$$\int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left[\left(\dot{q}_i - \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) \delta p_i - \left(\dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \delta q_i \right] dt = 0 \quad (3.25)$$

É preciso ter um pouco de cuidado antes de se concluir alguma coisa desta equação. Embora as variáveis q_i e p_i sejam independentes, não pode-se dizer que os coeficientes de δq_i e δp_i sejam nulos na relação (3.25). Para convercer disto, na obtenção da Equação de Euler-Lagrange (3.12), tinha:

$$\int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right) dt = 0$$

Ora, apesar de q_i e \dot{q}_i serem independentes, não foi concluído que os coeficientes de δq_i e $\delta \dot{q}_i$ fossem nulos. Seja, então, a relação (3.21) e tomemos a derivada em relação ao momento e ambos os lados

$$\frac{\partial H}{\partial p_k} = \dot{q}_k + \sum_i p_i \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial p_k} - \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial p_k} = \dot{q}_k, \quad (3.26)$$

^{2*}Observe que a equação (3.23) foi obtida sem a necessidade de se considerar a trajetória clássica. Ela está relacionada com a expressão do momento.

que é uma das equações de Hamilton [veja (3.23)]. É interessante observar que esta relação foi obtida diretamente das definições da Hamiltoniana e do momento canônico. Não foi preciso usar as equações de movimento. Ela vale mesmo fora da trajetória clássica! Assim, esta expressão não está propriamente relacionada à evolução temporal do sistema. Ela é apenas uma consistência em relação à definição de momento.

Levando o resultado dado por (3.25) em (3.26), tem-se:

$$\int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left(\dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \delta p_i dt = 0.$$

Agora, sim, pode-se sem dúvida concluir que $\dot{p}_i = -\partial H/\partial q_i$, que é a outra das equações de Hamilton.

É oportuno considerar uma análise comparativa entre os formalismos lagrangiano e hamiltoniano. Um ponto importante a destacar é que ambos se fundamentam no princípio de Hamilton.

(i) No formalismo lagrangiano tem N equações diferenciais de segunda ordem, desenvolvidas num espaço com N coordenadas generalizadas, chamado *espaço das configurações*. No hamiltoniano, são $2N$ equações de primeira ordem e o espaço possui $2N$ coordenadas (N coordenadas generalizadas e N momentos), chamado *espaço das fases*. Diga-se de passagem que ambos os casos fornecem as mesmas equações diferenciais (como não podia deixar de ser). Neste caso, não há vantagens em usar um outro formalismo.

(ii) No formalismo hamiltoniano, os momentos e coordenadas (quantidades independentes) ocupam uma posição quase que simétrica na equações de Hamilton. O mesmo não ocorre na equação de Lagrange em relação às coordenadas e velocidades generalizadas.

(iii) Quando uma coordenada é cíclica na lagrangiana ela o é também na hamiltoniana. Idem para a dependência temporal explícita. Então, as leis da conservação para o momento conjugado e hamiltoniana são também diretamente obtidas no formalismo hamiltoniano.

No desenvolvimento das equações (3.14) até (3.20) é uma maneira de visualizar da Mecânica Clássica um caminho para a Mecânica Quântica, onde o princípio da mínima ação correspondia à física clássica e, no caso do mundo quântico, todas as "trajetórias" poderiam contribuir para o cálculo do propagador. Tal método, não muito difundido nos cursos de graduação, é conhecido como *integrals de caminho* ou *integrals de trajetória de Feynman*. Uma outra maneira de passar do mundo clássico para o quântico, num processo conhecido como *quantização canônica*.

Começando a considerar uma quantidade genérica, definida no espaço das fases, que será chamada de $A(q,p,t)$. A evolução temporal desta quantidade é dada por:

$$\frac{dA}{dt} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \frac{\partial A}{\partial t} \quad . \quad (3.27)$$

Se desejar que esta expressão represente uma evolução temporal consistente com o mundo clássico, deve-se usar as equações de Hamilton. Assim, substituindo em (3.27) \dot{q}_i e \dot{p}_i dados pelas equações de Hamilton, encontra-se

$$\frac{dA}{dt} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) + \frac{\partial A}{\partial t} = \{A, H\} + \frac{\partial A}{\partial t}, \quad (3.28)$$

onde $\{A, H\}$ é, por definição,

$$\{A, H\} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right),$$

que é chamado de *parêntese de Poisson* entre A e H . De uma maneira geral, o parêntese de Poisson entre duas quantidades quaisquer A e B é dado por:

$$\{A, B\} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right)$$

Os parênteses de Poisson satisfazem às seguintes propriedades

$$\begin{aligned} \{A, B\} &= -\{B, A\}, \\ \{A + B, C\} &= \{A, C\} + \{B, C\}, \\ \{AB, C\} &= \{A, C\}B + A\{B, C\}, \\ \{A, \{B, C\}\} + \{C, \{A, B\}\} + \{B, \{C, A\}\} &= 0. \end{aligned} \tag{3.29}$$

A última relação acima é chamada de *identidade de Jacobi*. Para o caso particular de q_i e p_j , tem

$$\{q_i, p_j\} = \delta_{ij}$$

$$\{q_i, p_j\} = 0 = \{p_i, p_j\},$$

que são chamados de *parênteses fundamentais de Poisson*.

3.1.4 - Problema de Heisenberg

Tendo apresentado as formulações lagrangiana e hamiltoniana da mecânica clássica é possível estabelecer o processo de quantização de um sistema físico com n graus de liberdade através da solução do *Problema de Heisenberg*, ou seja: encontrar os operadores lineares $\hat{p}_j(t)$ e $\hat{q}_j(t)$, $j = 1, 2, \dots, n$ que atuam em um espaço de Hilbert \mathcal{H} satisfazendo as relações:

$$[\hat{q}_k(t), \hat{q}_j(t)] = [\hat{p}_k(t), \hat{p}_j(t)] = 0 \tag{3.30}$$

$$[\hat{q}_k(t), \hat{p}_j(t)] = i\hbar\delta_{kj} \tag{3.31}$$

e

$$\dot{\hat{q}}_k(t) = \frac{i}{\hbar} [H(\hat{q}(t), \hat{p}(t)), \hat{q}_k(t)] \tag{3.32}$$

$$\dot{\hat{p}}_k(t) = \frac{i}{\hbar} [H(\hat{q}(t), \hat{p}(t)), \hat{p}_k(t)] \tag{3.33}$$

onde:

$$\hat{q}(t) = (\hat{q}_1(t), \hat{q}_2(t), \dots, \hat{q}_n(t))$$

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

$$\hat{p}(t) = (\hat{p}_1(t), \hat{p}_2(t), \dots, \hat{p}_n(t))$$

e \hbar é a constante de Plank h dividida por 2π .

A solução do *Problema de Heisenberg* foi obtida por von Neumann^{91,92} e compreende duas partes: a etapa cinemática e a etapa dinâmica.

Etapa Cinemática: esta etapa compreende a determinação dos operadores lineares e auto-adjuntos \hat{q}_j^0 e \hat{p}_j^0 ($j = 1, 2, \dots, n$) sobre um espaço de Hilbert \mathcal{H} satisfazendo as relações:

$$[\hat{q}_j^0, \hat{q}_k^0] = [\hat{p}_j^0, \hat{p}_k^0] = 0$$

$$[\hat{q}_j^0, \hat{p}_k^0] = i\hbar\delta_{jk}.$$

Von Neumann demonstrou que para esta etapa a solução é a seguinte:

(i) o espaço de Hilbert \mathcal{H} é o espaço \mathcal{L}^2 das funções complexas $\psi(q_1, q_2, \dots, q_n)$, definidas sobre o espaço de configurações e de quadrado integrável em relação a seus argumentos reais q_k ($-\infty < q_k < \infty$);

(ii) os operadores lineares \hat{q}_k^0 e \hat{p}_k^0 são auto-adjuntos e dados no espaço \mathcal{L}^2 por:

$$\hat{q}_k^0\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = q_k\psi(q_1, q_2, \dots, q_n)$$

$$\hat{p}_k^0\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial q_k}\psi(q_1, q_2, \dots, q_n)$$

os quais coincidem com os operadores introduzidos por Schrödinger, na formulação denominada mecânica ondulatória, usando a representação das coordenadas.

Etapa dinâmica: esta etapa compreende a determinação do operador hamiltoniano $H(\hat{q}_k^0, \hat{p}_k^0, t)$ auto-adjunto obtido substituindo, na expressão clássica, as variáveis canônicas q_k, p_k pelos operadores \hat{q}_k^0, \hat{p}_k^0 , respectivamente. O operador $H(\hat{q}^0, \hat{p}^0, t)$ assim construído define, pela equação

$$i\hbar\frac{\partial\hat{T}(t, t_0)}{\partial t} = H(\hat{q}^0, \hat{p}^0, t)\hat{T}(t, t_0), \quad \hat{T}(t_0, t_0) = 1, \quad (3.34)$$

o operador unitário $\hat{T}(t, t_0)$, com o qual obtém-se:

$$\hat{q}_k(t) = \hat{T}(t, t_0)^{-1}\hat{q}_k^0\hat{T}(t, t_0)$$

$$\hat{p}_k(t) = \hat{T}(t, t_0)^{-1}\hat{p}_k^0\hat{T}(t, t_0)$$

que são soluções das equações (3.30), (3.31), (3.32) e (3.33).

O Problema de Heisenberg pode também ser formulado para a teoria quântica de campos sendo nesse caso denominado Problema de Heisenberg e Pauli,⁹³⁻⁹⁵ que traduz um princípio variacional dentro da estrutura quântica. Este princípio foi enunciado por Schwinger em 1951^{96,97} e é denominado *Princípio Quântico de Ação Estacionária*.

3.1.5 - Equação de Schrödinger

No mundo quântico, as grandezas observáveis são obtidas mediante atuação de operadores hermitianos sobre funções de estado. Sendo que estas funções são vetores num espaço chamado *espaço de Hilbert* \mathcal{H} . Seja, então, a seguinte equação de autovalores

$$A\psi = a\psi, \quad (3.35)$$

onde A é um operador hermitiano $A^\dagger = A$ e a é o correspondente autovalor. A necessidade de o operador A ser hermitiano é porque o autovalor a tem que necessariamente ser real.

Tanto ψ , A e a podem, num caso geral, depender do tempo. A evolução temporal de ψ é dada pela equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = H(\hat{q}^0, \hat{p}^0, t) \psi(q, t) \quad (3.36)$$

conhecida como *equação de Schrödinger dependente do tempo*

O operador $H = H(\hat{q}^0, \hat{p}^0, t)$ é por definição o hamiltoniano do sistema. \hat{H} é obtido da expressão clássica da função hamiltoniana $H = H(p, q, t)$ com a substituição de q e p pelos operadores \hat{q}^0 e $-i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$, respectivamente, como determina a solução de von Neumann.

A partir das equações (3.35) e (3.36), pode-se obter como o operador A evolui com o tempo. Tomando a derivada temporal de ambos os lados de (3.35), encontra-se:

$$\frac{\partial A}{\partial t} \psi + A \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{da}{dt} \psi + a \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (3.37)$$

Nota-se que em a foi usado a derivada total (o observável a é dado por $a(t) = \int d^3 \vec{x} \psi^* A \psi$). Combinando (3.36) e (3.37), encontra-se:

$$\frac{\partial A}{\partial t} \psi - \frac{i}{\hbar} A H \psi = \frac{da}{dt} \psi - \frac{i}{\hbar} a H \psi$$

Considerando que $a H \psi = H a \psi = H A \psi$, onde na última passagem foi usada a relação de autovalores (3.35), obtem-se

$$\left(\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [H, A] \right) \psi = \frac{da}{dt} \psi, \quad (3.38)$$

onde

$$[H, A] = HA - AH$$

é o comutador entre os operadores H e A . Para dois operadores quaisquer A e B , teria:

$$[A, B] = AB - BA$$

Teria, também, as seguintes propriedades:

$$\begin{aligned} [A, B] &= -[B, A], \\ [A + B, C] &= [A, C] + [B, C], \\ [AB, C] &= [A, C]B + A[B, C], \\ [A, [B, C]] + [C, [A, B]] + [B, [C, A]] &= 0. \end{aligned} \quad (3.39)$$

A essência da qual deseja apresentar até aqui está em parte embutida na semelhança entre as expressões (3.29) e (3.39).

Voltando à relação (3.38). Como da/dt deve ser decorrente da atuação do operador dA/dt sobre ψ , pode, então, concluir que a evolução temporal do operador A é dada pela seguinte equação:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [A, H] + \frac{\partial A}{\partial t} \quad (3.40)$$

Como é visto, conhecendo-se a evolução temporal do estado ψ , pode-se obter a evolução temporal do operador A . Da mesma forma, partindo-se de (3.40) e da equação (3.35), chega-se à equação de Schrödinger (3.36). Os dois formalismos quânticos são equivalentes. O primeiro, dado por (3.36), é também conhecido como *representação de Schrödinger* e considera a evolução temporal do sistema quântico através dos vetores de estado. O segundo, correspondente à Eq. (3.40), chama-se *representação de Heisenberg*, onde a evolução temporal é feita por intermédio dos operadores correspondentes aos observáveis. Mas o que é desejado destacar até aqui é a semelhança entre relações (3.28) e (3.40). Isto sugere que as relações quânticas devam ser obtidas das correspondentes clássicas por substituições do tipo:

$$\{A, B\} \longrightarrow \frac{1}{i\hbar}[A, B]$$

Isto realmente acontece. Este processo de quantização, introduzindo por Dirac, é conhecido como *quantização canônica*.

A dinâmica do sistema exige que a função ψ tenha uma dependência temporal $\psi = \psi(q, t)$. Assim, supondo que a função $\psi(q, t_0)$ refere-se ao estado do sistema no instante t_0 , e que $\psi(q, t)$ seja obtida a partir de $\psi(q, t_0)$ pela ação do operador $\hat{T}(t, t_0)$, ou seja,

$$\psi(q, t) = \hat{T}(t, t_0)\psi(q, t_0). \quad (3.41)$$

A equação (3.34) e a condição $\hat{T}(t_0, t_0) = 1$ podem ser combinadas na equação integral:

$$\hat{T}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(\hat{q}^0, \hat{p}^0, t') \hat{T}(t', t_0) dt' \quad (3.42)$$

Em particular, no caso em que $H(\hat{q}^0, \hat{p}^0, t)$ não depende explicitamente do tempo, $\hat{H}(\hat{q}^0, \hat{p}^0)$, dada a condição inicial $\hat{T}(t_0, t_0) = 1$ a solução formal de (3.34) é

$$\hat{T}(t, t_0) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\hat{H} \right].$$

E considerando (3.41) tem-se:

$$\psi(q, t) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\hat{H} \right] \psi(q, t_0)$$

que é a solução de (3.36). Se \hat{H} tiver dependência explícita do tempo, em geral não é possível obter uma solução fechada de (3.36), devendo-se usar métodos aproximados.

Com o *estado* do sistema representado por uma função $\psi = \psi(q, t)$, o *valor médio* de uma observável $f(q, p)$ é postulado como

$$\langle f \rangle = \int \psi(q, t)^* f(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}) \psi(q, t) dq$$

com $\int |\psi(q, t)|^2 dq = 1$. O observável quântico $f(\hat{q}^0, \hat{p}^0)$, associado ao observável clássico $f(q, p)$, é realizado através de um conveniente ordenamento dos produtos $q \cdot p$, de modo que se obtenha operadores auto-adjuntos $\hat{F} = f(\hat{q}^0, \hat{p}^0) \equiv f(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q})$ com significado físico.

3.1.5.1 - Notação de Dirac

A função $\psi(q, t)$ é denominada *função de estado* na representação das coordenadas. Essa função é a amplitude de probabilidade para encontrar o sistema no $q = (q_1, q_2, \dots, q_n)$ do espaço de configurações, se uma medida das coordenadas for realizada. Agora, para efetuar uma medida das coordenadas é preciso preparar o sistema, ou seja, submetê-lo a ações experimentais de forma a deixá-lo com certas características bem determinadas, *i.e.*, deixá-lo com valores definidos para alguns observáveis físicos. Designando esses observáveis por $(\hat{A}_1, \hat{A}_2, \dots, \hat{A}_n) = \hat{A}$ e sendo $(a'_1, a'_2, \dots, a'_n) = a'$ seus valores obtidos no processo de preparação, a notação completa para a função de estado (3.36) deve ser:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{a'}(q, t)}{\partial t} = H(\hat{q}^0, \hat{p}^0, t) \psi_{a'}(q, t) \quad (3.43)$$

com $\psi_{a'}(q, t)$ a amplitude de probabilidade de que, se o sistema físico for preparado num estado caracterizado pelos valores $(a'_1, a'_2, \dots, a'_n) = a'$ uma medida das coordenadas resulte no ponto $q = (q_1, q_2, \dots, q_n)$.

A forma $\psi_{a'}(q, t)$ para a função de estado é denominada *notação de Schrödinger*. Na *notação de Dirac* usa-se o bra ($\langle |$) e o ket ($| \rangle$) para designar os estados, de modo que a função de estado $\psi_{a'}(q, t)$ é notada por $\langle q|a', t\rangle$, ou seja:

$$\psi_{a'}(q, t) = \langle q|a', t\rangle \quad (3.44)$$

O estado físico caracterizado, no instante t , pelos valores $(a'_1, a'_2, \dots, a'_n) = a'$ para observáveis $(\hat{A}_1, \hat{A}_2, \dots, \hat{A}_n) = \hat{A}$ é denotado pelo ket $|a'_1, a'_2, \dots, a'_n; t\rangle \equiv |a'; t\rangle$ e para cada ket $|a'; t\rangle$ há um correspondente bra $\langle a'; t|$.

A notação de Dirac⁹⁸ adquire significado preciso na estrutura matemática de espaço vetorial e seu dual. Nesta estrutura, os vetores de estado *kets* constituem o espaço vetorial \mathcal{H} e os vetores de estado *bras* pertencem ao dual \mathcal{H}^* . O bra-ket $\langle \quad | \quad \rangle$ é a forma que define o produto escalar em \mathcal{H} e tem significado físico de amplitude de probabilidade como indica (3.44). Desta forma, cada vetor de \mathcal{H} é caracterizado pelo conjunto de valores obtidos para os observáveis usados na preparação do sistema ou a serem determinados num processo de medida e está em correspondência biunívoca com os vetores do espaço dual \mathcal{H}^* .

Deve-se lembrar que o número de observáveis independentes, necessário para caracterizar de forma completa um estado do sistema, está diretamente relacionado com o número de graus de liberdade; esses observáveis devem ser tais que os operadores auto-adjuntos em \mathcal{H} , que os descrevem, comutem entre si. Um tal conjunto de observáveis é dito ser formado de *observáveis compatíveis* e denominado um *conjunto completo*.⁹⁸

Outro fato a observar é que dada uma amplitude de probabilidade $\langle a'; t'|a''; t''\rangle$ qualquer variação $\delta \langle a'; t'|a''; t''\rangle$ pode ser expressa como:

$$\delta \langle a'; t'|a''; t''\rangle = i \langle a'; t'|\delta W|a''; t''\rangle$$

onde δW é um operador hermitiano infinitesimal.

3.1.5.2 - Estados Estacionários

Considerando a equação de Schrödinger (3.43). Se \hat{H} for independente do tempo pode-se usar a separação de variáveis

$$\psi(q, t) = \varphi(q)\chi(t) \quad (3.45)$$

onde, por simplicidade de notação, esta sendo deixado de indicar o conjunto de valores a' como índice.

Sendo $H(\hat{q}^0, \hat{p}^0)$ um operador diferencial linear em q e $\frac{\partial}{\partial q}$, substituindo-se (3.45) e (3.43), encontra-se que

$$\chi(t) = \exp \left[\frac{-i}{\hbar} Et \right], \quad t_0 = 0$$

onde E' é a constante de separação, e que $\varphi(q)$ satisfaz a equação:

$$\hat{H}\varphi(q) \equiv H(\hat{q}^0, \hat{p}^0)\varphi(q) = E\varphi(q) \quad (3.46)$$

é conhecida como *equação de Schrödinger independente do tempo*.

A equação de Schrödinger (3.46) é uma equação de autovalor. Diz-se que $\varphi(q)$ é uma autofunção de \hat{H} , com autovalor \mathcal{E} . Se o operador hamiltoniano admitir um conjunto completo de autofunções $\varphi_i(q)$, associados a um conjunto discreto de autovalores E_i , tem-se:

$$\hat{H}\varphi_i(q) = E_i\varphi_i(q), \quad i = 1, 2, \dots$$

com

$$\int \varphi_i^* \phi_j(q) dq = \delta_{ij} \quad (\text{ortornormalização})$$

e

$$\sum_i \varphi_i^*(q') \phi_i(q'') = \delta(q' - q'') \quad (\text{completude}),$$

onde $\delta(q' - q'')$ é a *função delta de Dirac*.

A solução geral de (3.43) será então:

$$\psi(q, t) = \sum_j C_j \varphi_j(q) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} E_j t \right] \quad (3.47)$$

onde cada parcela é chamada de *estado estacionário* do sistema. De fato, usando (3.47) segue que, se o sistema estiver em um dos estados estacionários, o valor médio de um observável f será:

$$\begin{aligned} \langle f \rangle_t &= \int \varphi_j^*(q) \exp \left[\frac{i}{\hbar} E_j t \right] \hat{F} \phi_j(q) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} E_j t \right] dq \\ &= \int \varphi_j^*(q) \hat{F} \varphi_j(q) dq = \langle f \rangle_{t=0} \end{aligned}$$

i.e., o valor médio permanece constante no tempo.

3.2 - Teoria do Orbital Molecular

3.2.1 - O Funcional Energia Eletrônica

A teoria do orbital molecular é uma extensão das idéias de Borh onde existe uma função de estado para cada elétron e a composição destas, forma a função de estado

total dos N elétrons. Ela foi desenvolvida originalmente por Hartree, Slater, Roothaan, Löwdin e muitos outros e culminou com o prêmio Nobel conferido a Robert S. Mulliken em 1966.⁹⁹

Seja $\varphi_i(\mathbf{r}^\mu) = \varphi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu)$ o orbital molecular (O.M.) onde x^μ, y^μ, z^μ representam as coordenadas do elétron μ e i indica o estado eletrônico. A consideração do spin resulta no spin-orbital molecular (S.O.M.), definido por

$$\psi_i(q^\mu) = \varphi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu)\xi(S^\mu) = \varphi_i(\mu)\xi(\mu) = \varphi_i^\mu\xi^\mu, \quad (3.48)$$

onde

$$\xi(S^\mu) = \begin{cases} \alpha(\mu) & \uparrow \\ \beta(\mu) & \downarrow \end{cases}$$

A função de estado total do sistema de N -elétrons é construída como um produto anti-simétrico dos spin-orbitais, de maneira a satisfazer o princípio de exclusão de Pauli, ou seja

$$\Phi = (N!)^{1/2} \hat{\mathcal{A}}\{\psi_1^{(1)}\psi_2^{(2)} \dots \psi_N^{(N)}\} \quad (3.49)$$

onde Φ é a função de estado total para N elétrons e $\hat{\mathcal{A}}$ é o operador antisimetrizador.¹ Em (3.49) por conveniência de notação, está sendo denotado $\Phi_{a,b,\dots,k}(q^1, q^2, \dots, q^N)$ por Φ e cada estado $\psi_j(q^\mu)$ por ψ_j^μ por $\psi_j^{(\mu)}$. A relação (3.49) pode ser escrita na forma de determinante, *i.e.*, o determinante de Slater:^{100,101}

$$\Phi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} \psi_1^{(1)} & \psi_2^{(1)} & \dots & \psi_N^{(1)} \\ \psi_1^{(2)} & \psi_2^{(2)} & \dots & \psi_N^{(2)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1^{(N)} & \psi_2^{(N)} & \dots & \psi_N^{(N)} \end{bmatrix}$$

A função de estado (3.49) tem algumas características:

- (a) Os S.O.M. são linearmente independentes.
- (b) O princípio de exclusão de Pauli é automaticamente satisfeito.

O operador $\hat{\mathcal{A}}$ obedece a propriedade $\hat{\mathcal{A}}^2 = \hat{\mathcal{A}}$, seja então

$$\hat{\mathcal{A}} = \frac{1}{N!} \sum_P \lambda_P \hat{P}$$

onde \hat{P} é o operador permutação e $\lambda_P = (-1)^{\epsilon_P}$, com ϵ_P o número de transposições de \hat{P} , ou seja, λ_P é a paridade de \hat{P} .

Primeiramente, mostra-se que $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{P}] = 0$. Temos:

$$\hat{\mathcal{A}}\hat{P} = \frac{1}{N!} \sum_Q \lambda_Q \hat{Q}\hat{P}$$

e com $\lambda_P^2 = 1$,

$$\hat{\mathcal{A}}\hat{P} = \frac{1}{N!} \lambda_P \sum_Q \lambda_P \lambda_Q \hat{Q}\hat{P} = \frac{1}{N!} \lambda_P \sum_Q \lambda_Q \lambda_P \hat{Q}\hat{P}.$$

Como as permutações formam um grupo, pode-se dizer que $\hat{Q}\hat{P} = \hat{R}$ e escrever $\sum_Q \rightarrow \sum_R$, uma vez que os elementos $\hat{Q}\hat{P}$, para \hat{P} fixo, quando \hat{Q} varia entre os elementos do grupo, geram todos os elementos do grupo. Então,

$$\hat{\mathcal{A}}\hat{P} = \frac{1}{N!}\lambda_P \sum_R \lambda_R \hat{R} = \lambda_P \hat{\mathcal{A}}$$

da mesma maneira, mostra-se que

$$\hat{P}\hat{\mathcal{A}} = \lambda_P \hat{\mathcal{A}} \quad (3.50)$$

daí,

$$\hat{P}\hat{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{A}}\hat{P}.$$

Agora,

$$\hat{\mathcal{A}}^2 = \left\{ \frac{1}{N!} \{ \sum_P \lambda_P \hat{P} \} \hat{\mathcal{A}} \right\}$$

e usando a equação (3.50):

$$\hat{\mathcal{A}}^2 = \left\{ \frac{1}{N!} \sum_P \lambda_P \lambda_P \hat{\mathcal{A}} \right\}$$

que resulta em

$$\hat{\mathcal{A}}^2 = \left\{ \frac{1}{N!} \sum_P (1) \hat{\mathcal{A}} \right\} = \frac{N!}{N!} \hat{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{A}}.$$

Portanto, $\hat{\mathcal{A}}$ é um operador idempotente:

$$\hat{\mathcal{A}}^2 = \hat{\mathcal{A}}.$$

Escrevendo o conjunto dos S.O.M. $\psi_k \in \mathcal{H}$ na forma de uma matriz linha

$$\bar{\psi} = (\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N).$$

Como base de \mathcal{H} , os ψ'_k s podem ser submetidos a uma transformação linear,

$$\psi'_k = \sum_{\lambda} \psi_{\lambda} A_{\lambda k},$$

ou seja, $\bar{\psi}' = \bar{\psi} \bar{A}$, onde \bar{A} é uma matriz $N \times N$.

Se designar o produto anti-simétrico construído com $\bar{\psi}$ e $\bar{\psi}'$ por Φ e Φ' , respectivamente, tem-se:

$$\Phi' = \Phi \text{Det}(\bar{A})$$

A função de estado Φ' representa a mesma situação física que Φ , já que ψ e $\bar{\psi}$ são bases do mesmo espaço de Hilbert \mathcal{H} .

Como os S.O.M. ψ_k são linearmente independentes, pode-se sempre escolher uma matriz de transformação \bar{A} tal que os ψ' s transformados formem um conjunto ortonormal. Então assumindo

$$\int \psi_k^*(\mu) \psi_l(\mu) d\tau_{\mu} = \delta_{kl}, \quad (3.51)$$

conseqüentemente, tem-se

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = 1, \quad (3.52)$$

pois

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = \int \dots \int \left[(N!)^{1/2} \hat{\mathcal{A}} \{ \psi_1^{(1)} \psi_2^{(2)} \dots \psi_N^{(N)} \} \right]^{\dagger} \left[(N!)^{1/2} \hat{\mathcal{A}} \{ \psi_1^{(1)} \psi_2^{(2)} \dots \psi_N^{(N)} \} \right] d\tau_1 \dots \tau_N,$$

e como

$$\hat{\mathcal{A}}^\dagger = \hat{\mathcal{A}} \quad \text{e} \quad \hat{\mathcal{A}}^2 = \hat{\mathcal{A}} \quad (3.53)$$

tem-se

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = \int \dots \int N! \{\psi_1^{(1)} \psi_2^{(2)} \dots \psi_N^{(N)}\} \hat{\mathcal{A}} \{\psi_1^{(1)} \psi_2^{(2)} \dots \psi_N^{(N)}\} d\tau_1 \dots \tau_N. \quad (3.54)$$

Para qualquer parcela de $\hat{\mathcal{A}}$ diferente da identidade tem-se zero em (3.54). Então, (3.52) torna-se

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = \int \dots \int \{\psi_1^{(1)} \psi_2^{(2)} \dots \psi_N^{(N)}\}^\dagger \{\psi_1^{(1)} \psi_2^{(2)} \dots \psi_N^{(N)}\} d\tau_1 \dots \tau_N,$$

e usando (3.51), tem-se finalmente

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = \int \psi_1^{(1)\dagger} \psi_1^{(1)} d\tau_1 \int \dots \int \psi_N^{(N)\dagger} \psi_N^{(N)} d\tau_N = 1.$$

A energia do sistema é dada por:

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \equiv E[\Phi], \quad (3.55)$$

onde o operador hamiltoniano em unidades atômicas é definido por:

$$\hat{H} = \sum_{\mu} \hat{h}(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{r^{\mu\nu}}. \quad (3.56)$$

Em (3.56), $\hat{h}(\mu)$ é o operador hamiltoniano de uma partícula para o μ -ésimo elétron movendo-se no campo dos núcleos; $\hat{h}(\mu)$ é um operador hermitiano e linear expresso por

$$\hat{h}(\mu) = -\frac{\nabla_{\mu}^2}{2} - \sum_A \frac{1}{r^{\mu A}}$$

com $\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2$ sendo a energia cinética do elétron μ , e $\sum_A \frac{1}{r^{\mu A}}$ a energia coulombiana da interação elétron-núcleo. É usual notar $\frac{1}{r^{\mu\nu}}$ como $\hat{g}_{\mu\nu}$ que é um operador de duas partículas.

Note que em (3.55) está sendo considerado $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$. Então, se considerar o núcleo puntual, tem-se $\frac{1}{r_{AB}}$ como a interação coulombiana, com r_{AB} a distância entre o núcleo A e o núcleo B .

Será tratado apenas casos de camada fechada,¹⁰² onde se trata de todos os orbitais moleculares são duplamente ocupados, número de elétrons com spin α igual ao número de elétrons com spin β . Pois nos modelos utilizados nesta Tese somente foram modelos com camada fechada. Utilizando as seguintes relações:

$$\psi_{2i-1}(\mu) = \varphi_i(\mu)\alpha, \quad \psi_{2i}(\mu) = \varphi_i(\mu)\beta, \quad i = 1, 2, \dots, n = \frac{N}{2}.$$

Introduzindo a notação matricial onde $\bar{\varphi}$ é a matriz linha ($1 \times n$) com n colunas e $\bar{\eta}$ a matriz linha (1×2) com as duas colunas,

$$\begin{aligned} \bar{\varphi} &= (\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n) \\ \bar{\eta} &= (\alpha \beta) \end{aligned}$$

a matriz $\bar{\psi}$ representando o conjunto de spin-orbitas é dado pelo produto direto

$$\bar{\psi} = \bar{\varphi} \otimes \bar{\eta}.$$

Da equação (3.51) segue que:

$$\int \varphi_i^* \beta \varphi_j \beta d\tau = \int \varphi_i^* \varphi_j \beta d\vartheta = \delta_{ij} \quad (3.57)$$

ou seja, os O.M. formam um conjunto ortonormal.

O produto anti-simétrico (3.49), no caso de camada fechada, é dado por:

$$\Phi = [(2n)!]^{1/2} \hat{\mathcal{A}}[(\varphi_1 \alpha)^1 (\varphi_1 \alpha)^2 \dots (\varphi_n \alpha)^{2n-1} (\varphi_n \alpha)^{2n}] \quad (3.58)$$

para $N = 2n$ elétrons.

O primeiro termo de (3.55), e utilizando (3.56), é

$$\begin{aligned} \int \Phi^\dagger \left(\sum_{\mu} \hat{h}(\mu) \right) \Phi d\tau &= [(2n)!]^{1/2} [\hat{\mathcal{A}}\{(\varphi_1 \alpha)^1 (\varphi_1 \beta)^2 \dots (\varphi_n \alpha)^{2n-1} (\varphi_n \beta)^{2n}\}]^\dagger \\ &\quad \left(\sum_{\mu} \hat{h}(\mu) \right) [(2n)!]^{1/2} [\hat{\mathcal{A}}\{(\varphi_1 \alpha)^1 (\varphi_1 \beta)^2 \dots (\varphi_n \alpha)^{2n-1} (\varphi_n \beta)^{2n}\}] d\tau \end{aligned}$$

e usando (3.53), tem-se:

$$\begin{aligned} (2n)! \sum_{\mu} \int \{(\varphi_1^* \alpha)^1 (\varphi_1^* \beta)^2 \dots (\varphi_n^* \alpha)^{2n-1} (\varphi_n^* \beta)^{2n}\} \hat{h}(\mu) \hat{\mathcal{A}} \\ \{(\varphi_1 \alpha)^1 (\varphi_1 \beta)^2 \dots (\varphi_n \alpha)^{2n-1} (\varphi_n \beta)^{2n}\} d\tau \end{aligned}$$

Para qualquer permutação de elétrons, diferente da identidade, essa integral se anula. Então

$$\begin{aligned} \frac{(2n)!}{(2n)!} \sum_{\mu} \int \{(\varphi_1^* \alpha)^1 (\varphi_1^* \beta)^2 \dots (\varphi_n^* \alpha)^{2n-1} (\varphi_n^* \beta)^{2n}\} \hat{h}(\mu) \\ \{(\varphi_1 \alpha)^1 (\varphi_1 \beta)^2 \dots (\varphi_n \alpha)^{2n-1} (\varphi_n \beta)^{2n}\} d\tau \end{aligned}$$

Como os elétrons são partículas indistinguíveis, tem-se:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} \int \{(\varphi_1^* \alpha)^1 (\varphi_1^* \beta)^2 \dots (\varphi_n^* \alpha)^{2n-1} (\varphi_n^* \beta)^{2n}\} \hat{h}(\mu) \\ \{(\varphi_1 \alpha)^1 (\varphi_1 \beta)^2 \dots (\varphi_n \alpha)^{2n-1} (\varphi_n \beta)^{2n}\} d\tau = 2 \sum_i h_i \end{aligned}$$

onde

$$h_i = \int \varphi_i^{*\mu} \hat{h}(\mu) \varphi_i^{\mu} d\vartheta^{\mu}. \quad (3.59)$$

O segundo termo de (3.55) resulta em:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int \Phi^\dagger \left(\sum_{\substack{\mu, \nu \\ \mu \neq \nu}} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \right) \Phi d\tau = \\ & \frac{1}{2} (2n)! \sum_{\mu \neq \nu} \int [\hat{\mathcal{A}}\{(\varphi_1\alpha)^1(\varphi_1\beta)^2 \dots (\varphi_n\alpha)^{2n-1}(\varphi_n\beta)^{2n}\}]^\dagger \\ & \quad \frac{1}{r^{\mu\nu}} [\hat{\mathcal{A}}\{(\varphi_1\alpha)^1(\varphi_1\beta)^2 \dots (\varphi_n\alpha)^{2n-1}(\varphi_n\beta)^{2n}\}] d\tau. \end{aligned}$$

Usando (3.53) segue que

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (2n)! \sum_{\mu \neq \nu} \int \{(\varphi_1^*\alpha)^1(\varphi_1^*\beta)^2 \dots (\varphi_n^*\alpha)^{2n-1}(\varphi_n^*\beta)^{2n}\} \\ & \quad \frac{1}{r^{\mu\nu}} \hat{\mathcal{A}}\{(\varphi_1\alpha)^1(\varphi_1\beta)^2 \dots (\varphi_n\alpha)^{2n-1}(\varphi_n\beta)^{2n}\} d\tau. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Para desenvolver (3.60), primeiramente deve considerar o caso em que não há permutação e é analisado o termo envolvendo os elétrons μ e ν que estão nos estados l e k , respectivamente. Escrevendo o termo em consideração obtem-se:

$$\{\dots (\varphi_l^*\alpha)^\mu \dots (\varphi_k^*\alpha)^\nu \dots\} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \{\dots (\varphi_l\alpha)^\mu \dots (\varphi_k\alpha)^\nu \dots\}.$$

Existem mais três termos com a mesma energia:

$$\{\dots (\varphi_l^*\alpha)^\mu \dots (\varphi_k^*\beta)^{\nu+1} \dots\} \frac{1}{r^{\mu\nu+1}} \{\dots (\varphi_l\alpha)^\mu \dots (\varphi_k\beta)^{\nu+1} \dots\}$$

$$\{\dots (\varphi_l^*\beta)^{\mu+1} \dots (\varphi_k^*\alpha)^\nu \dots\} \frac{1}{r^{\mu+1\nu}} \{\dots (\varphi_l\beta)^{\mu+1} \dots (\varphi_k\alpha)^\nu \dots\}$$

$$\{\dots (\varphi_l^*\beta)^{\mu+1} \dots (\varphi_k^*\beta)^{\nu+1} \dots\} \frac{1}{r^{\mu+1\nu+1}} \{\dots (\varphi_l\beta)^{\mu+1} \dots (\varphi_k\beta)^{\nu+1} \dots\}.$$

Como tem o duplo somatório $\sum_\mu \sum_\nu$, com $\mu = \nu$, aparecerão em (3.60) os termos (μ, ν) e (ν, μ) o que resulta num total de oito termos envolvendo as densidades $|\varphi_l|^2$ e $|\varphi_k|^2$.

Existe mais uma situação em que a integral (3.60) é diferente de zero: é aquela na qual o operador $\hat{\mathcal{A}}$ atua permutando as partículas entre dois estados l e k de mesmo spin. Neste caso terá $(-1)^{\epsilon_P} = -1$, pois ϵ_P sempre será ímpar, *i. e.*,

$$\{\dots (\varphi_l\alpha)^\mu \dots (\varphi_k\alpha)^\nu \dots\} \frac{(-1)^{\epsilon_P}}{r^{\mu\nu}} \{\dots (\varphi_k\alpha)^\mu \dots (\varphi_l\alpha)^\nu \dots\};$$

que é igual à expressão

$$\{\dots (\varphi_l\beta)^{\mu+1} \dots (\varphi_k\beta)^{\nu+1} \dots\} \frac{(-1)^{\epsilon_P}}{r^{\mu+1\nu+1}} \{\dots (\varphi_k\beta)^{\mu+1} \dots (\varphi_l\beta)^{\nu+1} \dots\}.$$

Como no caso anterior terá também os termos (ν, μ) e $(\nu + 1, \mu + 1)$ o que perfaz um total de quatro termos. Então, utilizando (3.59) e (3.60), a expressão (3.55) torna-se

$$E = 2 \sum_i h_i + \frac{1}{2} \frac{(2n)!}{(2n)!} 8 \sum_{\substack{i,j \\ i>j}} \int \int \varphi_i^{*\mu} \varphi_j^{*\nu} \varphi_i^\mu \varphi_j^\nu \frac{1}{r^{\mu\nu}} d\vartheta^{\mu\nu} \\ - \frac{1}{2} \frac{(2n)!}{(2n)!} 4 \sum_{\substack{i,j \\ i>j}} \int \int \varphi_i^{*\mu} \varphi_j^{*\nu} \varphi_i^\nu \varphi_j^\mu \frac{1}{r^{\mu\nu}} d\vartheta^{\mu\nu}$$

ou

$$E = 2 \sum_i h_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.61)$$

onde J_{ij} e K_{ij} são, respectivamente,

$$J_{ij} = \int \int \varphi_i^{*\mu} \varphi_j^{*\nu} \varphi_i^\mu \varphi_j^\nu \frac{1}{r^{\mu\nu}} d\vartheta^{\mu\nu} \quad (3.62)$$

e

$$K_{ij} = \int \int \varphi_i^{*\mu} \varphi_j^{*\nu} \varphi_i^\nu \varphi_j^\mu \frac{1}{r^{\mu\nu}} d\vartheta^{\mu\nu} \quad (3.63)$$

Das expressões (3.62) e (3.63) segue que:

$$J_{ij} = J_{ji} = J_{ij}^* = J_{ji}^*$$

$$K_{ij} = K_{ji} = K_{ij}^* = K_{ji}^*$$

e $K_{ii} = J_{ii}$.

Em (3.61) J_{ij} representa a interação coulombiana entre as densidades $|\varphi_i|^2$ e $|\varphi_j|^2$; o termo K_{ij} não tem análogo clássico e é conhecido como energia de *exchange* ou troca.

É usual definir um operador de Coulomb J_i e um operador de *Exchange* K_i pelas relações

$$\hat{J}_i^\mu \varphi^\mu = \left(\int \frac{\varphi_i^{*\nu} \varphi_i^\nu}{r^{\nu\mu}} d\vartheta^\nu \right) \varphi^\mu \quad (3.64)$$

$$\hat{K}_i^\mu \varphi^\mu = \left(\int \frac{\varphi_i^{*\nu} \varphi_i^\nu}{r^{\nu\mu}} d\vartheta^\nu \right) \varphi_i^\mu. \quad (3.65)$$

Esses operadores são lineares hermitianos e permitem escrever as integrais de Coulomb J_{ij} e *Exchange* K_{ij} , como

$$J_{ij} = \int \varphi_i^{*\mu} \hat{J}_j \varphi_i^\mu d\vartheta^\mu = \int \varphi_j^{*\mu} \hat{J}_i \varphi_j^\mu d\vartheta^\mu$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^{*\mu} \hat{K}_j \varphi_i^\mu d\vartheta^\mu = \int \varphi_j^{*\mu} \hat{K}_i \varphi_j^\mu d\vartheta^\mu$$

É interessante observar que os termos K_{ij} e J_{ij} satisfazem a seguinte desigualdade:

$$0 \leq K_{ij} \leq J_{ij} \leq \frac{1}{2}(J_{ii} + J_{jj}).$$

Também é usual escrever J_{ij} e K_{ij} como:¹⁰¹

$$J_{ij} = \langle ij|ij \rangle \equiv (ii|jj) \quad (3.66)$$

$$K_{ij} = \langle ij|ji \rangle \equiv (ij|ji). \quad (3.67)$$

Nota-se que para o caso de hamiltoniano livre de spin como (3.56), a função de estado exata $\psi(q^1, q^2, \dots, q^N)$ é autofunção dos operadores de spin total \hat{S}^2 e \hat{S}_z . Então

$$\hat{S}^2\psi(q^1, q^2, \dots, q^N) = \hbar^2 S(S+1)\psi(q^1, q^2, \dots, q^N)$$

$$\hat{S}_z\psi(q^1, q^2, \dots, q^N) = \hbar M_S\psi(q^1, q^2, \dots, q^N),$$

onde $S = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ e $-S \leq M_S \leq S$.

Se considerar um determinante formado por spin-orbitais moleculares (3.48) contendo, por exemplo, n_α funções ψ_i com $\eta(S) = \alpha$ e n_β funções ψ_i com $\eta(S) = \beta$, ($n_\alpha + n_\beta = M$), esse determinante de Slater será auto-estado de \hat{S}_z mas não necessariamente auto-estado de \hat{S}^2 .¹⁰³ Para que a função de estado (aproximada) Φ tenha simetrias da função de estado exata deve-se, ao escolher a classe de funções \mathcal{F}' , estabelecer restrições sobre spin-orbitais moleculares que comporão essas funções. Terá então as funções de estado adaptadas em spin e em simetrias características do sistema molecular.¹

O funcional energia eletrônica (3.61), por exemplo, foi obtido considerando como classe \mathcal{F}' as funções monodeterminantais $\Phi_{a,b,\dots}(q^1, q^2, \dots, q^N)$ definidas por (3.58), com os spin-orbitais moleculares da forma:

$$\psi_{2j-1}(q^\mu) = \varphi_j(\mathbf{r}^\mu)\alpha(S^\mu); \quad \psi_{2j}(q^\mu) = \varphi_j(\mathbf{r}^\mu)\beta(S^\mu). \quad (3.68)$$

As funções (3.68) são chamadas sucintamente *spin-orbitais* e os determinantes de Slater com elas construídos *determinantes restritos*.¹⁰³ No caso de (3.61) foi ainda suposta uma configuração em que o número de elétrons N é par e onde se usa apenas $N/2$ funções espaciais $\varphi(\mathbf{r})$ diferentes, cada uma delas associada a um par (α, β) de spins (configuração de camada fechada). Nesse caso o determinante (3.58) é auto-estado de \hat{S}^2 e \hat{S}_z com autovalores $S = 0$ e $M_S = 0$, respectivamente, e exemplifica uma função de estado aproximada adaptada em spin (estado singleto).

3.2.2 - Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock, em estrutura eletrônica, busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons num átomo, numa molécula ou em um sólido considerando apenas um determinante de Slater.¹⁰⁴

Para obter a melhor aproximação possível nessa forma monodeterminantal é preciso desenvolver um critério de escolha das funções de estado de uma partícula, *i.e.*, dos *spin-orbitais*, que comporão o determinante de Slater. Esse critério é obtido usando o método variacional.

3.2.2.1 - Sistemas de Camadas Fechadas

Seja, a equação a resolver

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle,$$

com \hat{H} dado por (3.56).

Considere a classe de funções constituída pelos monodeterminantes (3.58) com os spin-orbitais a determinar.

O funcional a estudar será dado por (3.55), torna-se nessa classe de funções e configuração de camada fechada.^{102,103}

$$E[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N/2}] = 2 \sum_i h_i + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (3.69)$$

com a soma em (3.69) efetuada nos orbitais moleculares ocupados.

Quando cada orbital molecular φ_i é modificado por uma quantidade infinitesimal $\delta\varphi_i$, a variação na energia será:

$$\delta E = 2 \sum_i \delta h_i + \sum_{ij} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij})$$

ou

$$\begin{aligned} \delta E = 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) h \varphi_i d\vartheta + \sum_{ij} \left\{ \int (\delta\varphi_i^*) (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \varphi_i d\vartheta + \right. \\ \left. \int (\delta\varphi_j^*) (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \varphi_j d\vartheta \right\} + 2 \sum_i \int \varphi_i^* h (\delta\varphi_i) d\vartheta + \\ \sum_{ij} \left\{ \int \varphi_i^* (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) (\delta\varphi_i) d\vartheta + \int \varphi_j^* (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) (\delta\varphi_j) d\vartheta \right\}. \end{aligned}$$

Cada uma das duas expressões dentro das chaves, depois de uma soma sobre i e j , fornece o mesmo resultado. Se fizermos uso da hermiticidade dos operadores $\hat{h} \equiv \hat{h}(\mu)$, \hat{J}_i e \hat{K}_i , pode-se escrever:

$$\begin{aligned} \delta E = 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) \left\{ \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \varphi_i d\vartheta + \\ 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i) \left\{ \hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right\} \varphi_i^* d\vartheta. \end{aligned} \quad (3.70)$$

Como os orbitais moleculares estão sujeitos à condição de ortogonalidade (3.57), terá uma restrição sobre a variação dos φ_i dada por:

$$\int (\delta\varphi_i^*) \varphi_j d\vartheta + \int (\delta\varphi_j) \varphi_i^* d\vartheta = 0 \quad (3.71)$$

Agora, para que E seja um extremo, será necessário (mas não suficiente) que $\delta E = 0$ para alguma escolha dos $\delta\varphi_i$, a qual deverá ser compatível com a equação (3.71).

Para determinar essa condição usa-se o método dos multiplicadores de Lagrange: multiplica-se a equação (3.71) por um fator a ser determinado e adiciona-se a δE obtendo-se $\delta E'$.

O problema de encontrar as condições para $\delta E = 0$, para alguma escolha dos $\delta\varphi_i$ compatível com a equação (3.71), conduz ao problema de encontrar as condições

para se ter $\delta E' = 0$. Efetivamente, multiplicando a equação (3.71) pelos multiplicadores de Lagrange $-2\epsilon_{ji}$, tem-se a equação resultante:

$$-2 \sum_{ij} \epsilon_{ji} \int (\delta\varphi_i^*) \varphi_j d\vartheta - 2 \sum_{ij} \epsilon_{ji} \int (\delta\varphi_j) \varphi_i^* d\vartheta = 0$$

que pode ser escrito na forma:

$$-2 \sum_{ij} \epsilon_{ji} \int (\delta\varphi_i^*) \varphi_j d\vartheta - 2 \sum_{ij} \epsilon_{ij} \int (\delta\varphi_i) \varphi_j^* d\vartheta = 0. \quad (3.72)$$

Adicionando-se (3.72) a δE dado por (3.70), obtem-se:

$$\begin{aligned} \delta E' = & 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) \left[\left\{ \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \varphi_i - \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji} \right] d\vartheta + \\ & 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i) \left[\left\{ \hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right\} \varphi_i^* - \sum_j \varphi_j^* \epsilon_{ij} \right] d\vartheta. \end{aligned}$$

e assim as condições para $\delta E' = 0$ são dadas por:

$$\left\{ \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \varphi_i = \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji}; \quad (3.73)$$

$$\left\{ \hat{h}^* + \sum_j (2\hat{J}_j^* - \hat{K}_j^*) \right\} \varphi_i^* = \sum_j \varphi_j^* \epsilon_{ij}. \quad (3.74)$$

Considerando o complexo conjugado de (3.74) e subtraindo (3.73) tem-se:

$$\sum_j \varphi_j (\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij}^*) = 0;$$

e, desde que as φ_i são linearmente independentes, segue que

$$\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}^*.$$

Logo, a matriz $\bar{\epsilon} = [\epsilon_{ij}]$ é hermitiana. As expressões (3.73) e (3.74) sugerem definir o operador de interação eletrônica total \hat{G} e o operador de Fock \hat{F} por

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{G} \quad (3.75)$$

com

$$\hat{G} = \sum_i (2\hat{J}_i - \hat{K}_i).$$

Usando (3.75), as equações de condição para os melhores O.M. são escritas como:

$$\hat{F} \varphi_i = \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji}$$

ou, em notação matricial:

$$\hat{F}\bar{\varphi} = \bar{\varphi}\bar{\epsilon}. \quad (3.76)$$

Submetendo os O.M.'s $\bar{\varphi}$ a uma transformação unitária \bar{U} obtem-se um novo conjunto $\bar{\varphi}'$:

$$\bar{\varphi}' = \bar{\varphi}\bar{U}, \quad (3.77)$$

com

$$\bar{U}^\dagger\bar{U} = \bar{I}$$

e, de (3.76), segue que

$$\bar{F}\bar{\varphi}' = \bar{\varphi}'\bar{U}^\dagger\bar{\epsilon}\bar{U}.$$

Definindo então a matriz transformada:

$$\bar{\epsilon}' = \bar{U}^\dagger\bar{\epsilon}\bar{U}$$

tem-se

$$\bar{F}\bar{\varphi}' = \bar{\varphi}'\bar{\epsilon}'. \quad (3.78)$$

Nota-se que a equação (3.78) não tem a mesma forma que $\hat{F}\bar{\varphi} = \bar{\varphi}\bar{\epsilon}$, pois \bar{F} é definido em termos dos orbitais moleculares φ_i . Faz-se necessário analisar como \bar{F}' construído em termos dos orbitais φ'_i está relacionado com \bar{F} . Com este objetivo, observa-se que:

$$\sum_i \varphi_i^{*\mu'} \varphi_i^{\nu'} = \sum_j \sum_k \varphi_j^{*\mu} \varphi_k^{\nu} \sum_i U_{ji}^* U_{ki} = \sum_{jk} \varphi_j^{*\mu} \varphi_k^{\nu} \delta_{jk} = \sum_j \varphi_j^{*\mu} \varphi_j^{\nu}.$$

Então, usando (3.77), (3.64) e (3.65) tem-se:

$$\sum_i \hat{J}'_i = \sum_i \hat{J}_i,$$

$$\sum_i \hat{K}'_i = \sum_i \hat{K}_i.$$

Em conseqüência,

$$\hat{G}' = \hat{G}, \quad \hat{h}' = \hat{h}, \quad \hat{F}' = \hat{F},$$

e finalmente,

$$\hat{F}'\bar{\varphi}' = \bar{\varphi}'\bar{\epsilon}'.$$

Este resultado é natural, já que \hat{F} é um operador hamiltoniano efetivo para uma partícula e deve ser invariante sob uma transformação unitária.

Dos dois conjuntos de orbitais moleculares ($\bar{\varphi}$ e $\bar{\varphi}'$) é possível construir dois outros conjuntos de spin-orbitais ($\bar{\psi}$ e $\bar{\psi}'$) usando o fato que $\bar{\psi} = \bar{\varphi} \otimes \bar{\eta}$ e $\bar{\psi}' = \bar{\varphi}' \otimes \bar{\eta}$, ou seja,

$$\bar{\psi}' = (\bar{\varphi}\bar{U}) \otimes \bar{\eta} = (\bar{\varphi}\bar{U}) \otimes (\bar{\eta}\bar{I}) = (\bar{\varphi} \otimes \bar{\eta})(\bar{U} \otimes \bar{I}) = \bar{\psi}(\bar{U} \otimes \bar{I}),$$

onde \bar{I} é a matriz de transformação identidade no espaço dos $\eta(S)$.

Assim, a função de onda total (Φ') estará ligada à função de onda total (Φ) por:

$$\Phi' = \Phi \text{Det}(\bar{U} \otimes I) = \Phi \text{Det}^2(\bar{U});$$

onde usa-se a propriedade que se \bar{A}^m for uma matriz $m \times m$ e \bar{B}^n uma matriz $n \times n$, tem-se:

$$\text{Det}(\bar{A}^m \otimes \bar{B}^n) = \text{Det}^m \bar{A} \times \text{Det}^n \bar{B}$$

o que neste caso dá

$$\text{Det}(\bar{U} \otimes \bar{I}) = \text{Det}^2(\bar{U}) \text{Det}^n(\bar{I}) = \text{Det}^2(\bar{U}).$$

Como a matriz $\bar{\epsilon}$ é hermitiana, existe uma matriz unitária tal que $\bar{\epsilon}' = \bar{U}^\dagger \bar{\epsilon} \bar{U}$ seja diagonal com elementos reais.¹⁰⁵ Então pode-se concluir que os orbitais moleculares satisfazem a equação:

$$\hat{F} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \quad i = 1, 2, \dots, n = N/2, \quad (3.79)$$

conhecida como *equação canônica de Hartree-Fock*

Esta é uma equação de autovalores onde \hat{F} , conhecido como *operador de Fock*, é um operador hermitiano; todos os seus valores são reais e as autofunções pertencentes a diferentes autovalores são mutualmente ortogonais. Resolvendo (3.79) terá um conjunto de soluções onde, para o estado fundamental, os n valores devem ser os de menor valor; pois caso contrário estaria resolvendo um estado excitado. As n funções φ_i correspondentes são chamadas de *orbitais moleculares ocupado* do estado fundamental, as demais autofunções de \hat{F} são denominadas de *estados virtuais*.

É importante salientar que ao atuar sobre uma função φ_i , o operador \hat{F} representa um campo de $2n - 1$ elétrons; isto ocorre devido ao fato que os operadores \hat{J}_i e \hat{K}_i tornam-se iguais quando operam sobre φ_i .

Como o operador \hat{F} depende dos φ_i 's, ele só é conhecido quando os φ_i 's forem determinados. Assim, a solução da equação (3.79) é feita de forma iterativa. Na convergência, as φ_i 's determinam F que por sua vez determina φ_i ; tem-se neste caso uma solução *autoconsistente*.^{102,104}

3.2.2.2 - Combinação Linear de Orbitais Atômicos ou Método de Hartree-Fock-Roothaan

Para átomos, o problema de resolver a equação de Hartree-Fock é grandemente simplificado devido à sua simetria esférica.¹⁰⁶ No caso de moléculas a situação é mais complexa já que perde essa simetria.

A grande maioria dos cálculos de estrutura eletrônica é baseada na teoria de orbitais moleculares em que os φ_i 's são escritos como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO-MO: *Linear Combination of Atomic Orbital - Molecular Orbital*)¹⁰² dados a *priori*. Tem-se:

$$\varphi_i = \sum_p \chi_p C_{pi} \quad (3.80)$$

onde χ_p representa o p -ésimo orbital atômico e φ_i representa o i -ésimo orbital molecular, sendo

$$\int \chi_p^* \chi_p d\vartheta = 1. \quad (3.81)$$

Para simplificar este tratamento será introduzida a notação matricial:

$$\bar{\chi} = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_p, \dots, \chi_s)$$

$$\bar{C}_i = \begin{bmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \vdots \\ C_{si} \end{bmatrix}$$

e

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ C_{s1} & C_{s2} & \dots & C_{sn} \end{bmatrix},$$

onde s é o número de orbitais atômicos linearmente independentes usados na expansão (3.80); isso implica que $s \geq n = \frac{N}{2}$.

Agora será construída os melhores LCAO-MO's para o estado fundamental que tem uma configuração de camada fechada. O objetivo é encontrar um conjunto de coeficientes C_{pi} para que o funcional energia eletrônica alcance um mínimo.

Seja \hat{M} um operador de uma partícula e

$$M_{pq} = \int \chi_p^* \hat{M} \chi_q d\vartheta,$$

com a matriz \bar{M} quadrada sendo:

$$\bar{M} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & \dots & M_{1s} \\ M_{21} & M_{22} & \dots & M_{2s} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ M_{s1} & M_{s2} & \dots & M_{ss} \end{bmatrix},$$

Segue de (3.59) e (3.80), que

$$h_i = \int \varphi_i^* \hat{h} \varphi_i d\vartheta = \int \left(\sum_p \chi_p C_{pi} \right)^* \hat{h} \left(\sum_q \chi_q C_{qi} \right) d\vartheta$$

ou seja,

$$h_i = \sum_p \sum_q C_{pi}^* C_{qi} h_{pq}, \quad (3.82)$$

com

$$h_{pq} = \int \chi_p^* \hat{h} \chi_q d\vartheta.$$

Por outro lado,

$$J_{ij} = \int \varphi_i^{*\mu} \varphi_j^{*\nu} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi_i^\mu \varphi_j^\nu d\vartheta^{\mu\nu},$$

dará

$$J_{ij} = \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s C_{pi}^* C_{rj}^* C_{qi} C_{sj} \int \chi_p^{*\mu} \chi_r^{*\nu} \hat{g}_{\mu\nu} \chi_q^\mu \chi_s^\nu d\vartheta^{\mu\nu},$$

ou

$$J_{ij} = \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s C_{pi}^* C_{rj}^* C_{qi} C_{sj} \langle pr | qs \rangle,$$

que também pode ser notada como (veja a equação (3.66)):

$$J_{ij} = \sum_{pqrs} C_{pi}^* C_{rj}^* C_{qi} C_{sj} (pq | rs).$$

Da mesma maneira o termo de *exchange* é dado por (veja a equação (3.67)):

$$K_{ij} = \sum_{pqrs} C_{pi}^* C_{rj}^* C_{qi} C_{sj} (ps | rq).$$

Em notação matricial terá para o operador de um elétron:

$$\int \varphi_i^{*\mu} \hat{M} \varphi_j^\mu d\vartheta^\mu = \sum_p \sum_q C_{pi}^* \left(\int \chi_p^{*\mu} \hat{M} \chi_q^\mu d\vartheta^\mu \right) C_{qj},$$

ou

$$\int \varphi_i^* \hat{M} \varphi_j d\vartheta = \bar{C}_i^\dagger \bar{M} \bar{C}_j. \quad (3.83)$$

Como os φ_i 's formam um conjunto ortonormal, obtém-se:

$$\begin{aligned} \int \varphi_i^* \varphi_j d\vartheta &= \int \left(\sum_p C_{pi}^* \chi_p^* \right) \left(\sum_q C_{qj} \chi_q \right) d\vartheta = \\ &= \sum_p \sum_q C_{pi}^* C_{qj} \int \chi_p^* \chi_q d\vartheta = \bar{C}_i^\dagger \bar{S} \bar{C}_j = \delta_{ij} \end{aligned} \quad (3.84)$$

onde \bar{S} é a matriz de sobreposição, cujos elementos são dados por:

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q d\vartheta.$$

O ente de um elétron h_i é obtido diretamente de (3.82) e usando (3.83),

$$h_i = \bar{C}_i^\dagger \bar{h} \bar{C}_i.$$

No caso dos termos J_{ij} e K_{ij} tem-se:

$$J_{ij} = \int \varphi_i^* \hat{J}_i \varphi_j d\vartheta = \sum_p \sum_q C_{pi}^* \left[\int \chi_p^* \hat{J}_i \chi_q d\vartheta \right] C_{qi};$$

então

$$J_{ij} = \bar{C}_i^\dagger \bar{J}_j \bar{C}_i = \bar{C}_j^\dagger \bar{J}_i \bar{C}_j.$$

O termo *exchange* pode ser escrito de forma similar, como:

$$K_{ij} = \bar{C}_i^\dagger \bar{K}_j \bar{C}_i = \bar{C}_j^\dagger \bar{K}_i \bar{C}_j.$$

Para determinar os melhores O.M.'s deve ser considerada um novo problema variacional com o funcional $E[\bar{C}_1, \bar{C}_2, \dots, \bar{C}_l]$ dado por:

$$E[\bar{C}_1, \bar{C}_2, \dots, \bar{C}_l] = 2 \sum_i \bar{C}_i^\dagger \bar{h} \bar{C}_i + \sum_{i,j} (2\bar{C}_i^\dagger \bar{J}_j \bar{C}_i - \bar{C}_i^\dagger \bar{K}_j \bar{C}_i),$$

e os \bar{C}_i sujeitos às condições subsidiárias (3.84).

Então;

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i (\delta \bar{C}_i^\dagger) \bar{h} \bar{C}_i + \sum_{ij} \{(\delta \bar{C}_i^\dagger)(2\bar{J}_j - \bar{K}_j)\bar{C}_i + (\delta \bar{C}_j^\dagger)(2\bar{J}_i - \bar{K}_i)\bar{C}_j\} + \\ & 2 \sum_i \bar{C}_i^\dagger \bar{h} (\delta \bar{C}_i) + \sum_{ij} \{\bar{C}_i^\dagger (2\bar{J}_j - \bar{K}_j) (\delta \bar{C}_i) + \bar{C}_j^\dagger (2\bar{J}_i - \bar{K}_i) (\delta \bar{C}_j)\}. \end{aligned}$$

Notando que os somatórios em i e j entre chaves são idênticos, tem

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i (\delta \bar{C}_i^\dagger) \left\{ \bar{h} + \sum_j (2\bar{J}_j - \bar{K}_j) \right\} \bar{C}_i + \\ & 2 \sum_i \bar{C}_i^\dagger \left\{ \bar{h} + \sum_j (2\bar{J}_j - \bar{K}_j) \right\} (\delta \bar{C}_i). \end{aligned} \tag{3.85}$$

Como as matrizes \bar{h} , \bar{J}_i e \bar{K}_j são hermitianas, δE pode ser também descrita:

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i (\delta \bar{C}_i^\dagger) \left\{ \bar{h} + \sum_j (2\bar{J}_j - \bar{K}_j) \right\} \bar{C}_i + \\ & 2 \sum_i (\delta \bar{C}_i^\dagger) \left\{ \bar{h}^\dagger + \sum_j (2\bar{J}_j^* - \bar{K}_j^*) \right\} \bar{C}_i. \end{aligned}$$

O operador de Fock na base matricial dos O.M.'s é conhecido como *operador de Hartree-Fock-Roothaan* (HFR):

$$\bar{F} = \bar{h} + \sum_j (2\bar{J}_j - \bar{K}_j).$$

Com isto a equação (3.85) fica:

$$\delta E = 2 \sum_i (\delta \bar{C}_i^\dagger) \bar{F} \bar{C}_i + 2 \sum_i (\delta \bar{C}_i^\dagger) \bar{F}^* \bar{C}_i^*.$$

Como anteriormente no método de Hartree-Fock, será utilizada a técnica dos multiplicadores de Lagrange com o vínculo dado pela expressão (3.84), ou seja,

$$\bar{C}_i^\dagger \bar{S} \bar{C}_j = \delta_{ij}.$$

Segue que

$$(\delta \bar{C}_i^\dagger) \bar{S} \bar{C}_j + \bar{C}_i^\dagger \bar{S} (\delta \bar{C}_j) = 0$$

ou

$$(\delta \bar{C}_i^\dagger) \bar{S} \bar{C}_j + (\delta \bar{C}_j^t) \bar{S}^* \bar{C}_i^* = 0. \quad (3.86)$$

Considerando os multiplicadores de Lagrange $-\lambda_{ji}$, multiplicando a equação (3.86) e somando sobre i e j resulta:

$$-2 \sum_{ij} (\delta \bar{C}_i^\dagger) \bar{S} \bar{C}_j \epsilon_{ij} - 2 \sum_{ij} (\delta \bar{C}_j^t) \bar{S}^* \bar{C}_i^* \epsilon_{ij} = 0$$

ou

$$-2 \sum_{ij} (\delta \bar{C}_i^\dagger) \bar{S} \bar{C}_j \epsilon_{ij} - 2 \sum_{ij} (\delta \bar{C}_i^t) \bar{S}^* \bar{C}_j^* \epsilon_{ji} = 0.$$

Adicionando essa equação à expressão para δE tem:

$$\delta E' = 2 \sum_i (\delta \bar{C}_i^\dagger) \left(\bar{F} \bar{C}_i - \sum_j \bar{S} \bar{C}_j \epsilon_{ij} \right) + 2 \sum_i (\delta \bar{C}_i^t) \left(\bar{F}^* \bar{C}_i^* - \sum_j \bar{S}^* \bar{C}_j^* \epsilon_{ji} \right).$$

A condição $\delta E' = 0$ para alguma escolha das variações $\delta \bar{C}_i$ ou $\delta \bar{C}_i^t$ é satisfeita se

$$\bar{F} \bar{C}_i = \sum_j \bar{S} \bar{C}_j \epsilon_{ij} \quad (3.87)$$

e

$$\bar{F}^* \bar{C}_i^* = \sum_j \bar{S}^* \bar{C}_j^* \epsilon_{ji}.$$

A equação (3.87) pode ser escrita de maneira mais geral como:

$$\bar{F} \bar{C} = \bar{S} \bar{C} \epsilon \quad (3.88)$$

onde em (3.88) foi usado o fato que existe uma transformação unitária que torna \bar{C} diagonal.

A equação (3.88) pode ser escrita:

$$(\bar{F} - \epsilon \bar{S}) \bar{C} = 0, \quad (3.89)$$

que é a generalização da equação de autovalores da matriz hermitiana \bar{F} , já que em (3.89) não tem $\bar{S} = 1$.

Assim, terá de (3.89) um conjunto de equações

$$\sum_{p=1}^s (F_{qp} - \epsilon_i S_{qp}) C_{pi} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad q = 1, 2, \dots, s \quad (3.90)$$

onde os autovalores são raízes da equação secular

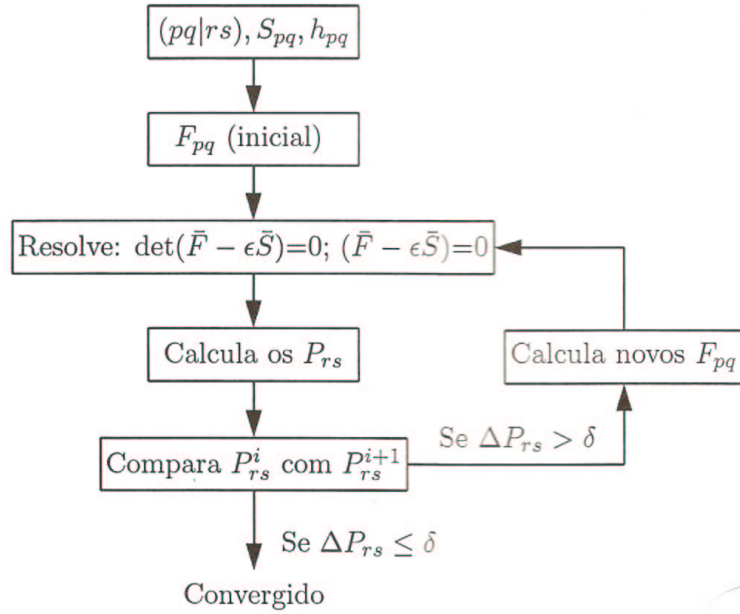


Figura 3.2: Fluxograma para resolver as equações de HFR usando $P = [P_{rs}]$.

$$(F_{1s,1s} - \epsilon_i S_{1s,1s})C_{1si} + (F_{1s,3s} - \epsilon_i S_{1s,3s})C_{3si} + (F_{1s,3p_z} - \epsilon_i S_{1s,3p_z})C_{3p_z i} = 0 \quad (3.93)$$

$$(F_{3s,1s} - \epsilon_i S_{3s,1s})C_{1si} + (F_{3s,3s} - \epsilon_i S_{3s,3s})C_{3si} + (F_{3s,3p_z} - \epsilon_i S_{3s,3p_z})C_{3p_z i} = 0 \quad (3.94)$$

$$(F_{3p_z,1s} - \epsilon_i S_{3p_z,1s})C_{1si} + (F_{3p_z,3s} - \epsilon_i S_{3p_z,3s})C_{3si} + (F_{3p_z,3p_z} - \epsilon_i S_{3p_z,3p_z})C_{3p_z i} = 0 \quad (3.95)$$

cuja a equação secular é:

$$\begin{vmatrix} F_{1s,1s} - \epsilon_i S_{1s,1s} & F_{1s,3s} - \epsilon_i S_{1s,3s} & F_{1s,3p_z} - \epsilon_i S_{1s,3p_z} \\ F_{3s,1s} - \epsilon_i S_{3s,1s} & F_{3s,3s} - \epsilon_i S_{3s,3s} & F_{3s,3p_z} - \epsilon_i S_{3s,3p_z} \\ F_{3p_z,1s} - \epsilon_i S_{3p_z,1s} & F_{3p_z,3s} - \epsilon_i S_{3p_z,3s} & F_{3p_z,3p_z} - \epsilon_i S_{3p_z,3p_z} \end{vmatrix} = 0. \quad (3.96)$$

A equação acima terá três soluções para autovalores ϵ . A obtenção dos coeficientes C_{pi} para três funções orbitais (φ_i) é realizada substituindo-se os valores de ϵ em (3.93), (3.94) e (3.95). No desenvolvimento do determinante (3.96) usa-se a equação (3.81) e o fato que os orbitais atômicos centrados sobre o mesmo átomo são ortogonais.

3.3 - Teoria do Funcional da Densidade

Para um sistema de muitos elétrons, com certo grau de aproximação pode-se transformá-lo num problema tratável como se faz na teoria de Hartree-Fock (HF), que transforma o problema de N corpos em N problemas de um corpo. A função de onda total Ψ , que depende das coordenadas dos N elétrons, é o objeto fundamental. Existe, no entanto, outra maneira de resolver o problema, em que o objeto fundamental é a densidade eletrônica total $\rho(r)$.^{107,108} Ou seja, a equação de Schrödinger de N elétrons com a função

de onda com $3N$ variáveis (se não considerar o spin) pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis. A solução exata foi dada por Hohenberg e Kohn²(HK) em 1964 e é conhecida como “Teoria do Funcional da Densidade (DFT)”. Por esse trabalho, Walter Kohn veio a ser agraciado com o prêmio Nobel de Química em 1998.⁹⁹ Um importante avanço na aplicabilidade da DFT foi feito em 1965 por Kohn e Sham.³ A aplicação da Teoria do Funcional da Densidade em átomos, moléculas e sólidos vem crescendo bastante e desde a última década tem se mostrado o método mais eficiente para cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental.¹

3.3.1 - Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade está alicerçada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn² que podem ser provados de uma forma simples. Considere um sistema com N elétrons sendo $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ o vetor posição do i -ésimo elétron.

Teorema 1: *O potencial externo $v(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.*

Prova: Seja ψ o estado fundamental do sistema, caracterizado por hamiltoniano \hat{H} com um potencial externo $v(\mathbf{r})$, onde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ (energia cinética + energia de interação elétron-elétron + energia potencial). Supondo que exista um outro potencial externo $v'(\mathbf{r})$, resultando em \hat{H}' e um estado fundamental ψ' . Por hipótese, pode ser considerado que os dois potenciais levam à mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$. Trata-se aqui de estados não degenerados, porém, a prova pode ser estendida para sistemas degenerados.

Tem-se pelo teorema variacional:

$$E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle$$

$$E' = \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi \rangle$$

ou

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \quad (3.97)$$

Lembrando que:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle \quad \text{e} \quad \hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)$$

tem-se que

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

ou

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_i v(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \int d^3 r_{i+1} \dots \int d^3 r_N \psi^* \psi \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3 r. \end{aligned}$$

Utilizando o resultado da equação anterior na expressão (3.97), terá:

$$E < E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3 r$$

se repetir o procedimento para $\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle$, terá:

$$E < E' + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3r.$$

ou seja¹

$$E + E' < E' + E.$$

Então, como assumido a mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ para $v \neq v'$, obtem-se um absurdo decorrente do fato que $\psi \neq \psi'$. Para evitar o absurdo, pode concluir que a unicidade de $\rho(\mathbf{r})$ exige considerar $\psi \neq \psi'$. Concluindo, o primeiro teorema diz que a densidade $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão. Do ponto de vista prático, um observável físico designado pelo operador \hat{O} é determinado da seguinte forma:

$$O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(\mathbf{r})].$$

Assim, este será um funcional único da densidade.

Teorema 2: A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata,

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (3.98)$$

Prova: Aqui $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de um determinado estado ψ ; não necessariamente a densidade proveniente de $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ que é ρ_0 . Então

$$\begin{aligned} \rho \neq \rho_0 &\Rightarrow \psi \neq \psi_0, & \text{ou seja,} & \quad E > E_0 \\ \rho = \rho_0 &\Rightarrow \psi = \psi_0, & \text{ou seja,} & \quad E = E_0. \end{aligned}$$

Dito de outra forma, o segundo teorema expressa que $E[\rho]$ é um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental.

Considerando a equação (3.98) que pode ser escrita como:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$$

ou

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle. \quad (3.99)$$

Em (3.98) $E[\rho]$ é um *funcional universal* válido par qualquer sistema coulombiano e o termo $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ depende do sistema em questão.

Analogamente a (3.99) tem-se

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle,$$

onde ψ_0 é função do estado fundamental. Como ρ_0 como todos os ρ são determinados por algum potencial externo, isto é, que são v -representáveis, então pode aplicar o teorema variacional, isto é

$$E[\psi_0] < E[\psi]$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$$

$$F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$$

ou

$$E[\rho_0] < E[\rho].$$

3.4 - Sistemas Periódicos

Desde a formulação da Mecânica Quântica numa base mais sólida, desenvolvida por Bohr, Heisenberg, Schrödinger, Dirac e muitos outros, a grande aspiração em física de materiais era explicar as propriedades elétricas, térmicas, óticas, magnéticas dos sólidos, conhecendo-se somente seus constituintes primários, os átomos. A solução exata da equação de Schrödinger para um sistema de muitas partículas, onde a interação coulombiana entre os elétrons, os núcleos e entre os elétrons e núcleos está presente, é impraticável. Mas pode obter sua solução para o estado fundamental com uma precisão fantástica. Na busca do conhecimento microscópico da matéria, baseado no paradigma da Mecânica Quântica, vários métodos foram desenvolvidos e vêm tendo grande sucesso. Isto é bem ilustrado nos avanços obtidos para explicar propriedades eletrônicas e estruturais dos novos materiais e dos materiais complexos cujo arranjo atômico é formado por muitos átomos em configurações desordenadas.¹

Uma aproximação fundamental, presente em todos os métodos de obtenção das propriedades eletrônicas e vibracionais dos materiais, é a aproximação de Born-Oppenheimer.¹ Ela estabelece que uma descrição separada dos movimentos dos núcleos e dos elétrons seja possível. Os elétrons movem-se muito mais rápido e, em média, sofrem pouca influência do movimento dos núcleos. Uma das idealizações básicas utilizadas é considerar apenas os estados de um elétron numa rede periódica, rígida e infinita (métodos tipo Hartree, Hartree-Fock e de Kohn-Sham), e ocupá-los com os muitos elétrons presente, seguindo o princípio de *Aufbau*.¹

3.4.1 - Potenciais Periódicos

Um cristal é um sistema de infinitos pontos^{3*} com arranjos regulares em todo o espaço, constituindo a chamada rede de Bravais. Desses pontos da rede, sempre se pode separar um conjunto mínimo de tal maneira que forme um sólido geométrico, denominado célula unitária, que se repete periodicamente no espaço. Então, uma rede de Bravais possui simetria de translação, ou seja, um ponto é geometricamente equivalente a outro por uma operação de translação nos pontos dessa rede. Por essa razão, a energia potencial deste sistema tem a propriedade de ser periódica com a periodicidade da rede em questão, isto é,

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = V(\mathbf{r}), \quad (3.100)$$

onde \mathbf{R}_n é um vetor de translação que leva de um ponto da rede a outro; n indica o sítio. Com a célula unitária definida na rede Bravais, três vetores primitivos de translação \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 , linearmente independentes, podem ser escolhidos como base. O vetor \mathbf{R} pode ser escrito em termos dessa base como:

$$\mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^3 l_{ni} \mathbf{a}_i, \quad (3.101)$$

^{3*}Cada um desses pontos pode ser composto de um conjunto de vários átomos denominado base.

com l_{ni} ($i = 1, 2, 3$) sendo inteiros.

As operações de simetria de um cristal são translações, rotações próprias ou impróprias, inversões e reflexões. Devido à condição de contorno periódica imposta pela simetria translacional, o cristal torna-se *finito* por meio da célula unitária, e o conjunto das operações de simetria constitui um grupo finito. Os estados eletrônicos de um cristal são descritos pela equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi,$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano do sistema cristalino, tendo o potencial a propriedade (3.100). Esse hamiltoniano comuta com todas as operações de simetria do sistema, ou seja,

$$\mathcal{O}\hat{H} = \hat{H}\mathcal{O}, \quad (3.102)$$

para qualquer operação de simetria \mathcal{O} do cristal. As operações de translação, rotação, inversão e reflexão que levam o cristal de uma a outra configuração geometricamente equivalente chama-se *grupo espacial*.

3.4.1.1 - Teorema de Bloch

Um grupo espacial de simetria de um cristal contém as operações de simetria translacional, as operações do grupo de ponto e a combinação destas.¹⁰⁹⁻¹¹¹ Todas essas operações do grupo satisfazem a relação (3.102), isto é, comutam com o hamiltoniano do cristal.

A notação $\{\alpha|\mathbf{t}\}$ será usada para designar um elemento desse grupo espacial, cujo significado é, considerando a atuação sobre o vetor-posição \mathbf{x} ,

$$\{\alpha|\mathbf{t}\}\mathbf{x} = \alpha\mathbf{x} - \mathbf{t},$$

onde α representa uma rotação (própria ou imprópria), inversão ou uma reflexão e \mathbf{t} uma translação. A multiplicação de dois desses elementos $\{\alpha|\mathbf{t}\}$ e $\{\beta|\mathbf{t}'\}$, resulta em:

$$\{\beta|\mathbf{t}'\}\{\alpha|\mathbf{t}\} = \{\beta\alpha|\beta\mathbf{t} + \mathbf{t}'\}. \quad (3.103)$$

Note que, em geral,

$$\{\alpha|\mathbf{t}\}\{\beta|\mathbf{t}'\} \neq \{\beta|\mathbf{t}'\}\{\alpha|\mathbf{t}\};$$

isto é, esses dois elementos não são comutativos. Denotando-se a rotação de \mathcal{O} por e e a translação nula por $\mathbf{0}$, pode-se escrever a operação $\{\alpha|\mathbf{t}\}$ como:

$$\{\alpha|\mathbf{t}\} = \{e|\mathbf{t}\}\{\alpha|\mathbf{0}\};$$

onde translações pura são denotadas por $\{e|\mathbf{t}\}$ e as operações do grupo de ponto, isto é, rotações, inversões e reflexões por $\{\alpha|\mathbf{0}\}$.

A operação identidade é designada, então, por $\{e|\mathbf{0}\}$. Combinando isso e (3.103) prova-se que a inversa é dada por:

$$\{\alpha|\mathbf{t}\}^{-1} = \{\alpha^{-1}|\alpha^{-1}\mathbf{t}\}.$$

Os subgrupos do grupo espacial são dois:

a) *Grupo de Translação*: É o grupo que consiste inteiramente de operações de translação que levam o cristal à configurações geometricamente equivalentes, isto é, o grupo consiste somente de operações $\{e|\mathbf{t}\}$.

b) *Grupo de Ponto*: É o grupo das operações $\{\alpha|\mathbf{0}\}$ que levam o cristal à configurações geometricamente equivalentes. Este grupo deixa um ponto (a origem) invariante e por isso é denominado grupo de ponto.

Em muitos casos, um grupo espacial é composto do produto direto dos dois subgrupos, isto é,

$$(\text{grupo espacial}) = (\text{grupo de ponto}) \otimes (\text{grupo de translação}).$$

Um grupo espacial desse tipo é chamado *simórfico*.

Entretanto, isto nem sempre é verdadeiro. Podem existir operações $\{\alpha|\mathbf{t}\}$ que pertencem ao grupo espacial, mas $\{\alpha|\mathbf{0}\}$ ou $\{e|\mathbf{t}\}$, ou ambas, não pertencem. Um grupo formado por esses tipos de operações é dito *não simórfico* ou *assimórfico*.

As operações de translação comutam entre si:

$$\{e|\mathbf{t}\}\{e|\mathbf{s}\} = \{e|\mathbf{t} + \mathbf{s}\} = \{e|\mathbf{s}\}\{e|\mathbf{t}\}.$$

Portanto, cada translação constitui uma classe. Conseqüentemente, as representações irredutíveis desse grupo são todas unidimensionais. Sendo \mathbf{R}_n um vetor da rede de Bravais de um cristal e $\psi(\mathbf{r})$ uma base para uma representação irredutível do grupo de translações, tem-se que:

$$\{e|\mathbf{R}_n\}\psi(\mathbf{r}) = \lambda_n\psi(\mathbf{r}), \quad (3.104)$$

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

$$\hat{H}\psi = \hat{E}\psi,$$

onde \hat{H} é um hamiltoniano cristalino, com potencial periódico do tipo (3.100), $|\psi(\mathbf{r})|^2$ representa a densidade de probabilidade de um elétron. Como o potencial é determinado, em parte, pela distribuição espacial de elétrons, a condição (3.100) impõe que:

$$|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2,$$

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

$$\int |\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)|^2 dv = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 dv = 1.$$

Como

$$\{e|\mathbf{R}_n\}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n), \quad (3.105)$$

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

$$\lambda_n = e^{i\xi_n}$$

com ξ_n a ser determinado.

Aplicando sucessivamente duas operações de translação, $\{e|\mathbf{R}_n\}$ seguida de $\{e|\mathbf{R}_m\}$, chega-se a:

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

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

Assim,

$$\lambda_n = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n}. \quad (3.106)$$

Portanto, cada vetor de onda \mathbf{k} produz uma representação irredutível do grupo de translação, cujo caráter é dado por (3.106).

Substituindo (3.106) e (3.105) em (3.104), obtém-se:

$$\{e|\mathbf{R}_n\}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n}\psi(\mathbf{r}). \quad (3.107)$$

Este resultado é conhecido como *Teorema de Bloch*. Este teorema é interpretado como sendo uma condição de contorno das soluções da equação de Schrödinger para um potencial periódico. Os autovalores e as autofunções dos estados monoelétrônicos são, então, classificados através dos vetores de onda \mathbf{k} que são assim utilizados para caracterizá-los como em $E_{\mathbf{k}}$ e $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, respectivamente.

3.4.2 - Rede Recíproca e Zona de Brillouin

Uma rede recíproca associada à rede cristalina pode ser definida através de um conjunto de vetores $\{\mathbf{G}_m\}$ satisfazendo a relação

$$\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \times \text{inteiro}, \quad (3.108)$$

para todos os vetores de translação da rede cristalina \mathbf{R}_n . O conjunto dos vetores $\{\mathbf{G}_m\}$ são os vetores de translação da rede recíproca e, portanto, definem os pontos dessa rede. Assim como os vetores de translação, \mathbf{R}_n , da rede cristalina podem ser expressos em termos dos vetores primitivos $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$, e \mathbf{a}_3 , os vetores do conjunto $\{\mathbf{G}_m\}$ podem também ser expressos em termos de três vetores primitivos de translação da rede recíproca $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ e \mathbf{b}_3 (linearmente independentes), tal que:

$$\mathbf{G}_m = \sum_{i=1}^3 g_{mi} \mathbf{b}_i,$$

onde g_{mi} ($i = 1, 2, 3$) são também todos inteiros. A condição (3.108) é satisfeita desde que \mathbf{a}_i e \mathbf{b}_j ($i, j = 1, 2, 3$) satisfaçam a condição

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (3.109)$$

Em particular, com a escolha

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \end{aligned} \quad (3.110)$$

a condição (3.109) estará satisfeita.

Também de maneira análoga à rede cristalina, pode-se construir uma célula unitária da rede recíproca. Existe uma certa arbitrariedade na sua escolha, mas é adotado que seja uma célula de Wigner-Seitz, centrada num dos pontos escolhidos como sendo a origem da rede recíproca. Esta célula unitária tem todas as propriedades de simetria da rede recíproca e é denominada *primeira zona de Brillouin*. Os pontos \mathbf{k} da superfície da primeira zona de Brillouin devem satisfazer a condição

$$k^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)^2,$$

para alguns \mathbf{G}_m próximos da origem.

Se \mathbf{G}_m é um vetor de translação qualquer da rede recíproca, os vetores \mathbf{k}' e \mathbf{k} são ditos *equivalentes* se:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m.$$

Neste caso, segue a igualdade

$$e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_n} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n},$$

para todo vetor \mathbf{R}_n da rede, porque

$$e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{R}_n} = 1,$$

devido (3.108). Como conseqüência, as funções de onda $\psi_{\mathbf{k}'}$ e $\psi_{\mathbf{k}}$ satisfazem as mesmas condições de contorno, têm os mesmos caracteres de representação irredutível e podem descrever o mesmo estado monoelétrônico.

Particularmente, \mathbf{k} e $\mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ são equivalentes e produzem os mesmos caracteres da representação irredutível. Então, o autovalor da energia, E_k , pode ser considerado uma função multivalente de \mathbf{k} , cujo domínio é a primeira zona de Brillouin, incluindo os pontos da sua superfície. Assim, dentre os pontos $\{\mathbf{k} + \mathbf{G}_m\}$ do espaço recíproco, escolhem-se aqueles que estiverem mais próximos da origem, isto é, aqueles que satisfizerem a condição:

$$\mathbf{k} \leq |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|,$$

para qualquer \mathbf{G}_m , de maneira que um conjunto de \mathbf{k} restrito à primeira zona de Brillouin represente todos os \mathbf{k} 's equivalentes. Esta restrição de se escolher apenas os vetores \mathbf{k} na primeira zona de Brillouin é somente uma convenção por pura conveniência, mas muito utilizada. Este procedimento é chamado *esquema de redução à primeira zona de Brillouin*.

3.4.3 - Condição de Contorno Cíclico

Uma rede cristalina é idealizada como sendo repetição periódica de “pontos” no espaço infinito. Além do número de átomos, o número de estados eletrônico para se lidar é infinito. Então, um grupo espacial é, na realidade, um grupo infinito. Entretanto, um cristal real é finito, apesar do número de seus “pontos” (ou células unitárias) ser muito grande ($\sim 10^{23}$). A condição de contorno cíclico, introduzida por *Born-von Karman*, consegue dar um tratamento matemático adequado para se levar em consideração que um cristal é finito.

Nos vetores de translações da rede de Bravais, descritos pela equação (3.101), existirão restrições

$$0 \leq l_{n1} < N_1, \quad 0 \leq l_{n2} < N_2, \quad 0 \leq l_{n3} < N_3, \quad (3.111)$$

quando se considera um cristal finito. Os números inteiros N_1 , N_2 e N_3 são em geral muitos grandes, de tal maneira $N = N_1 N_2 N_3$ é o número de células unitárias que existem no cristal. Este é também igual ao número de operações de translação que existem no grupo espacial.

Em outras palavras, o grupo espacial associado ao cristal é, agora, finito. As condições (3.111) implicam que um cristal de dimensões $N_1 \mathbf{a}_1$, $N_2 \mathbf{a}_2$ e $N_3 \mathbf{a}_3$ nas três direções básicas da rede é considerado cíclico. Os estados eletrônicos devem, então, satisfazerem as condições:

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

Estas condições só são satisfeitas nos estados de Bloch se

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

Como conseqüência, \mathbf{k} deve ser tal que

$$\mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 k_j \mathbf{b}_j = \sum_{j=1}^3 \frac{g_j}{N_j} \mathbf{b}_j, \quad (3.112)$$

onde g_j , $j = 1, 2, 3$, são inteiros. Os operadores de translação da rede têm, agora, as propriedades:

$$\{e|\mathbf{a}_i\}^{N_i} = \{e|\mathbf{0}\}, \quad i = 1, 2, 3$$

que é a *condição de contorno cíclico*.

O volume no espaço- k ($\Delta \mathbf{k}$) permitido para cada valor de \mathbf{k} obtem-se diretamente de (3.112). O volume será um paralelepípedo com lados $\frac{\mathbf{b}_j}{N_j}$, isto é

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{a}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3).$$

Ou seja, o número de vetores de onda \mathbf{k} permitidos em uma célula primitiva da rede recíproca é igual ao número de sítios do cristal. Como $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$ é o volume da célula primitiva no espaço recíproco. Usando (3.110) vem que

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega},$$

onde $\Omega = \frac{\text{volume do cristal}(V)}{N}$. Sendo Ω o volume da célula primitiva, segue que,

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{\text{volume do cristal}(V)}.$$

O auto-estado ψ do hamiltoniano de um elétron com potencial $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, pode ser escrito na forma de uma onda plana multiplicado por uma função com a periodicidade da rede de Bravais que é uma forma equivalente a (3.107). Seja,

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

com

$$u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (3.113)$$

Então $T_{\mathbf{R}}$ aplicado a $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ terá:

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}).$$

Usando (3.113) terá

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}).$$

Obtendo a expressão (3.107),

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}).$$

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

Capítulo 4

Programas

4.1 - Crystal

Os sistemas que podem ser tratados pelo programa CRYSTAL abrangem periodicidade em 1 (polímeros lineares), em 2 (camadas bidimensionais (*slabs*)) e em 3 (cristais) dimensões. Realiza cálculos *ab initio* da energia do estado fundamental, função de onda eletrônica e propriedades de sistemas periódicos. Pode-se usar hamiltonianos Hartree-Fock ou Kohn-Sham (DFT). Baseia-se na aproximação LCAO onde cada orbital cristalino se expressará como combinação linear de funções de Bloch, construídas a partir de orbitais atômicos de tipo gaussiano. A estrutura geral do programa CRYSTAL é similar à de programas moleculares, salvo na qual leva em conta a periodicidade dos sistemas cristalinos. A estrutura de cálculos por meio do CRYSTAL está dividido em três etapas:

- *Etapa I.* Inclui inicialmente, um arquivo de entrada que permite introduzir dados necessários como geometria, funções de base, parâmetros do programa, critérios de truncamento, etc. Também, analisa a simetria do cristal, e faz uma seleção das interações que devem ser consideradas. Avalia as integrais mono e bieletrônicas, utilizando dois algoritmos: um para a avaliação das integrais das bieletrônicas entre as camadas, *sp* e *d*. Esta etapa proporciona como saída das informações gerais sobre o sistema, os parâmetros geométricos, as integrais monoelétrônicas, e as integrais *simetrizadas* utilizadas na parte SCF (*Self Consistent Field*).

- *Etapa II.* Reservada ao cálculo SCF. Compreende quatro subunidades: 1) Reconstrução da matriz direta de Fock (F^g) por combinação das integrais que provêm da etapa I e da matriz direta de densidade. 2) Transformada de Fourier da matriz F^g para obter uma estrutura em blocos diagonais no espaço recíproco (sobre as funções de Bloch). 3) Diagonalização dos blocos de $F(\mathbf{k})$. 4) Cálculo da energia de Fermi a partir dos valores próprios de $F(\mathbf{k})$ e da matriz direta de densidade a partir dos vetores próprios de $F(\mathbf{k})$. Ao final do cálculo SCF, a etapa II produz como saída dos valores próprios da matriz de Fock.

- *Etapa III.* Está dedicada ao cálculo das propriedades de estado fundamental a partir da solução SCF, como estruturas de bandas (BS), densidade de estados (DOS), análises de população de Mulliken.

O programa de visualização XCRYSDEN¹¹² permite a visualização de estruturas geométricas, estruturas de bandas, DOS, zona de Brillouin, células de Wigner-Seitz e também permite gerar supercélulas.

A versão CRYSTAL98¹¹³ não permite realizar otimizações automáticas, requerendo então algoritmos externos, como por exemplo, é utilizado neste trabalho, o OP-

TIM¹¹⁴ para as otimizações do parâmetro de rede e das coordenadas atômicas internas. Entretanto, na versão posterior, 2003, CRYSTAL03¹¹⁵ já está implementado o processo de otimização das coordenadas internas.

4.2 - Vasp

VASP (Viena *ab initio* Simulation Program)^{116,117} é um programa que permite realizar dinâmicas moleculares (MD) mecânico-quânticas *ab initio*, usando funções de base pseudopotenciais de ondas planas. A aproximação implementada em VASP baseia-se na densidade local (de temperaturas finitas) com a energia livre como quantidade variacional e uma avaliação exata do estado eletrônico fundamental a cada passo-MD. Se utilizam eficientes algoritmos numéricos de diagonalização matricial e de misturas de técnicas de Pulay e Broyden,^{118,119} técnicas estas que evitam problemas como os que ocorrem no método original de Car-Parrinello,¹²⁰ que baseia-se na integração simultânea de equações eletrônicas e iônicas do movimento. A combinação destes algoritmos com métodos numéricos apropriados conduz a uma estrutura algoritma eficiente, robusta e rápida para avaliar a solução auto-consistente do funcional de Kohn-Sham. As estruturas iterativas implementadas para a diagonalização matricial (RMM-DIIS e Davidson) são provavelmente as estruturas mais rápidas atualmente disponíveis.

A interação entre os íons e os elétrons é descrita por pseudopotenciais "ultra-soft" de Vanderbilt,^{121,122} ou pelos "PAW" (projector augmented-waves).¹²³ Ambos permitem uma redução considerável do número de ondas-planas por átomo para os metais de transição e elementos da primeira fila. As forças e a tensão "*Pulay stress*" podem ser calculadas com VASP assim como relaxar os átomos em seu estado fundamental instantâneo.

O código de simetria que incluído no VASP, com a utilização dos pontos k especiais de Monkhorst-Pack,¹²⁴ permite o cálculo eficiente de materiais "*bulk*" e de *clusters* simétricos. A integração da energia da estrutura de bandas sobre a de Brillouin se realiza com métodos de "*smearing*". O VASP permite a consignação de memória dinâmica de um só executável que se pode utilizar para qualquer tipo de cálculo. Os quatro arquivos de entrada são:

- INCAR: arquivo de entrada central do VASP. Determina o que e como fazer, e contém um número relativamente grande de parâmetros. A maioria destes parâmetros já possui valores prefixados convenientemente.

- POTCAR: arquivo que contém o pseudopotencial para cada espécie atômica usada no cálculo.

- KPOINTS: arquivo que deve conter as coordenadas dos pontos k . A grade dos pontos- k pode ser gerada de forma automática mediante o método de Monkhorst-Pack.

- POSCAR: arquivo que contém a geometria da rede utilizada e as coordenadas atômicas.

Capítulo 5

Metodologias

5.1 - Fotoluminescência nos tungstatos PbWO_4 , BaWO_4 e SrWO_4

5.1.1 - Métodos Computacionais

Os cálculos foram realizados por meio dos pacotes CRYSTAL98¹¹³ e CRYSTAL03¹¹⁵ com a estrutura do DFT, usando o funcional de correlação do gradiente corrigido por Lee, Yang e Parr, combinado com o funcional de troca Becke3 (B3LYP),^{125,126} que foi demonstrado por Hu e Chong¹²⁷ como apropriado para cálculos de parâmetros estruturais e de estruturas eletrônicas para uma grande variedade de compostos sólidos. Os centros atômicos têm sido descritos por funções de base pseudopotenciais Durand-21G*, HAYWSC-31G, HAYWSC e 8-51G* para o chumbo (Pb), estrôncio (Sr), bário (Ba) e o tungstênio (W), respectivamente. O átomo de oxigênio foi descrito pela função de base com todos os elétrons 6-31G*. Estas funções de base podem ser encontradas na página oficial do CRYSTAL.¹²⁸ Foram convenientemente identificados e escolhidos 36 pontos k irredutíveis na primeira zona de Brillouin. O programa OPTIM¹¹⁴ foi utilizado para otimizar os parâmetros de rede e as coordenadas internas em cálculos realizados pelo programa CRYSTAL98, e foi utilizado para otimizar somente os parâmetros de rede em cálculos realizados pelo programa CRYSTAL03. Os valores iniciais dos parâmetros de rede (\mathbf{a} e \mathbf{c}) e das coordenadas internas dos oxigênios (x , y e z) para o processo de otimização foram obtidos de dados experimentais,^{129,130} veja a Tabela 5.1. O programa XCRYSDEN¹¹² foi usado como visualizador gráfico das estruturas e como ferramenta para esboçar os gráficos de DOS e de estruturas de bandas.

5.1.2 - Estrutura Cristalina e Modelos Periódicos

Os tungstatos do tipo AWO_4 ($A = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ba}$) cristalizam na estrutura tetragonal no grupo espacial $I4_1/a$ conhecida como fase sheelita. Os tungstênios nesta fase, conhecidos como formadores de rede, são envolvidos por quatro oxigênios equidistantes em sua primeira vizinhança, formando uma configuração tetraédrica. Os átomos A, chamados de modificadores de rede, são envolvidos por oito oxigênios nas duas primeiras vizinhanças, formando uma configuração pseudocúbica. Os valores experimentais e otimizados dos parâmetros de rede e das coordenadas atômicas dos oxigênios são apresentados na Tabela 5.1. As coordenadas atômicas dos átomos W e A são $(0, 1/4, 1/8)$ e $(0, 1/4, 5/8)$, respectivamente. Para simplificação computacional, o programa CRYSTAL realiza cálculos da célula primitiva em vez da célula convencional. Nesta Tese foi

Tabela 5.1: Parâmetros de rede e coordenadas atômicas fracionárias de oxigênios dos compostos PbWO_4 , BaWO_4 e SrWO_4 na fase sheelita.

	a (Å)	c (Å)	x	y	z
PbWO_4					
Experimental ¹²⁹	5.456(2)	12.020(2)			
Experimental ¹³⁰			0.25(2)	0.13(2)	0.075(2)
Calculado	5.31929	11.89434	0.22937	0.10342	0.04316
BaWO_4					
Experimental ¹³⁰	5.6148(5)	12.721(1)	0.25(2)	0.13(2)	0.075(2)
Calculado	5.56322	12.56649	0.22640	0.12332	0.04741
SrWO_4					
Experimental ¹³⁰	5.4168(5)	11.951(1)	0.25(2)	0.13(2)	0.075(2)
Calculado	5.38250	11.84602	0.23244	0.11121	0.04403

usada uma célula primitiva como um modelo periódico cristalino dos tungstatos, rotulado como PWO-c para o composto PbWO_4 , como BWO-c para o BaWO_4 e como SWO-c para o SrWO_4 . Na célula primitiva contém 12 átomos, dois W, dois A e oito O, veja as Figuras 5.1(a), 5.2(a) e 5.3(a).

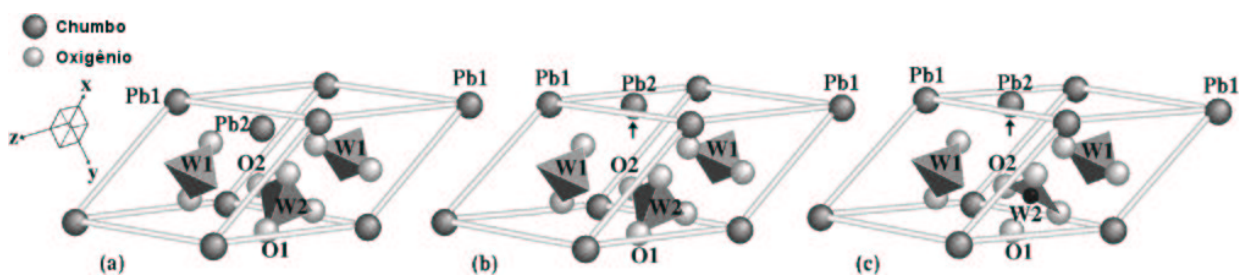


Figura 5.1: Modelos periódicos (a) PWO-c, (b) PWO-p e (c) PWO-pw da estrutura PbWO_4 . As setas ilustram o sentido de deslocamento do átomo de chumbo rotulado como Pb2.

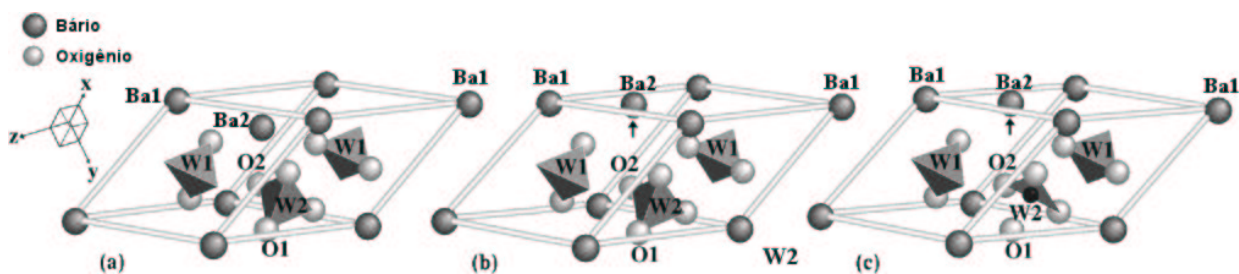


Figura 5.2: Modelos periódicos (a) BWO-c, (b) BWO-b e (c) BWO-bw da estrutura BaWO_4 . As setas ilustram o sentido de deslocamento do átomo de bário rotulado como Ba2.

O caminho inicial é comparar a estrutura eletrônica do modelo cristalino com modelos representando tungstatos com ordem-desordem estrutural.

Foi suposto que os tungstatos AWO_4 tratados abaixo da temperatura de cristalização são compostos com uma mistura aleatória de *clusters* distorcidos WO_3 e

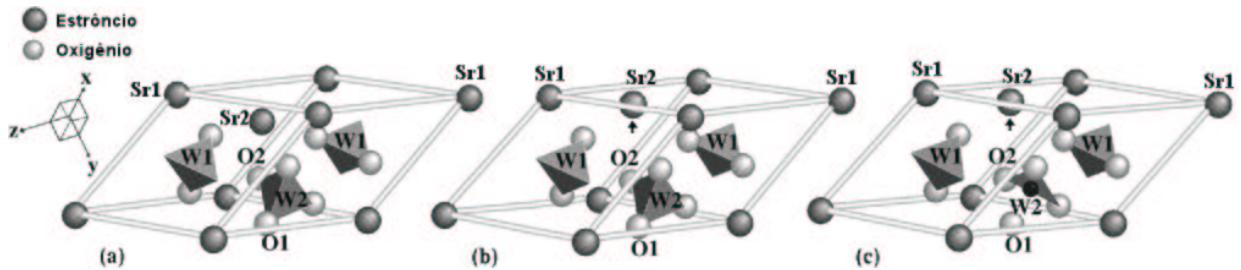


Figura 5.3: Modelos periódicos (a) SWO-c, (b) SWO-s e (c) SWO-sw da estrutura SrWO_4 . As setas ilustram o sentido de deslocamento do átomo de estrôncio rotulado como Sr2.

clusters regulares WO_4 (ou *clusters* levemente distorcidos WO_4 , na qual um dos oxigênios não está distante o suficiente de W para quebrar uma ligação W-O e formar W_3). É também suposto que parte dos modificadores A podem estar distorcidos na rede.

Além do primeiro modelo cristalino para cada um dos tungstatos PbWO_4 e BaWO_4 , dois outros modelos periódicos foram desenvolvidos para simular as estruturas PbWO_4 e BaWO_4 contendo ordem-desordem estrutural. O segundo modelo foi gerado deslocando 0.4 \AA o modificador A (Pb ou Ba) no sentido oposto do oxigênio O2, como ilustrado nas Figuras 5.1(b) e 5.2(b). Estes modelos periódicos são rotulados como PWO-p para o composto PbWO_4 e como BWO-b para o BaWO_4 . Partindo do modelo cristalino, os átomos W2 e A2 (Pb2 ou Ba2) foram deslocados 0.3 \AA e 0.4 \AA nos sentidos opostos dos oxigênios O1 e O2, respectivamente. Estes modelos periódicos são rotulados como PWO-pw para o PbWO_4 e como BWO-bw para o BaWO_4 , como ilustrados nas Figuras 5.1(c) e 5.2(c).

Os modelos periódicos com ordem-desordem estrutural também foram desenvolvidos para o composto SrWO_4 . O segundo modelo foi gerado deslocando 0.3 \AA o átomo Sr2 no sentido oposto do oxigênio O2, veja a Figura 5.3(b). Este modelo periódico é nomeado como SWO-s. Partindo do modelo cristalino, os átomos W2 e Sr2 foram deslocados 0.2 \AA e 0.3 \AA nos sentidos opostos dos oxigênios O1 e O2, respectivamente. Este terceiro modelo é rotulado como SWO-sw, veja a Figura 5.3(c).

Muitos valores foram testados para os deslocamentos dos átomos W e A nos modelos que representam os tungstatos AWO_4 com ordem-desordem estrutural. As estruturas eletrônicas dos modelos com diferentes deslocamentos são similares, embora os resultados sejam diferentes quantitativamente, mas eles não influenciam as conclusões desta Tese, na qual o propósito é comparar diferentes possibilidades e graus de desordem estrutural.

Como mencionado no Capítulo 2 (seção *Objetivos*), o estudo teórico com relação à PL é baseado em resultados experimentais de outras Teses,^{55,58} que são apresentados ao longo deste trabalho (na seção *Resultados e Discussão*) para auxiliar na clareza e na validade do trabalho teórico realizado. Portanto, as metodologias experimentais para o composto PbWO_4 são encontradas na Tese da Maurera⁵⁸ e para os compostos BaWO_4 e SrWO_4 são encontradas na Dissertação de Picon,⁵⁵ e parcialmente nos artigos^{63,65}.

5.2 - Processos de intercalação e difusão de Li na estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$

5.2.1 - Métodos Computacionais e Modelos Periódicos

Cálculos mecânico-quânticos foram realizados com a estrutura DFT periódica utilizando o programa VASP.^{116,117} As equações de Kohn-Sham foram resolvidas por meio da aproximação do gradiente generalizado (GGA) proposto por Perdew e Wang,^{131,132} e a interação íon-elétron descrito por pseudopotenciais PAW.¹²³ A expansão onda plana foi truncada em 400 eV e as zonas de Brillouin foram descritas pelos pontos k especiais de Monkhorst-Pack assegurando a convergência geométrica e energética para as estruturas $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.375$) consideradas. Foram otimizados o volume e as coordenadas atômicas para cada arranjo local de Li em diferentes concentrações e para cada ponto nos caminhos de difusão de Li. Uma aproximação considerando o efeito de spin (spin-unrestricted) foi empregada quando Li foram intercalados e migrados na rede.

A estrutura cristalina do composto LiTi_2O_4 é caracterizada por uma estrutura cúbica do grupo espacial $Fd\bar{3}m$, conhecida como fase espinélio, na qual oito Li estão localizados em sítios tetraédricos $8a$, dezesseis Ti em sítios octaédricos $16d$ e trinta e dois O em sítios $32e$. A célula unitária possui 64 sítios tetraédricos (8 sítios $8a$, 8 sítios $8b$, 48 sítios $48f$) e 32 sítios octaédricos (16 sítios $16d$ e 16 sítios $16c$), resultando então 56 sítios tetraédricos (os sítios $8b$ e $48f$) e 16 sítios octaédricos (os sítios $16c$) vazios. A Figura 1.3 ilustra os sítios ocupados $8a$, $16d$ e $32e$ e os sítios vazios $16c$.

O estudo de intercalação e difusão de Li baseia-se:

- O processo de intercalação de Li consiste nas inserções de Li em sítios octaédricos vazios $16c$, em diversas possibilidades com respeito às posições dos Li vizinhos mais próximos, formando diferentes arranjos locais de Li, com o propósito de analisar todas as formas possíveis de arranjos não equivalentes nos sistemas $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.375$).

- O processo de difusão consiste em analisar diversos caminhos de migração de Li entre sítios tetraédricos $8a$ e octaédricos $16c$, envolvendo os diversos arranjos locais de Li para identificar os estágios mais prováveis na difusão de Li em diferentes composições x .

As posições atômicas das primeiras e segundas vizinhanças foram relaxadas durante os processos de migração de Li. A energia (E_{int}) associada aos processos de migração dos íons de Li no volume LiTi_2O_4 foi calculada pela seguinte equação:

$$E_{int} = E_{Li+bulk} - nE_{Li} - E_{bulk} \quad (5.1)$$

onde $E_{Li+bulk}$ é a energia do sistema $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$, n é o número de Li inseridos, E_{Li} é a energia de um lítio em uma caixa com os mesmos parâmetros de rede do cristal hospedeiro, e E_{bulk} é a energia do volume LiTi_2O_4 .

Embora a eficiência de um material eletrodo para aplicação em baterias dependa de vários parâmetros como os citados na introdução, o coeficiente de difusão de Li é um parâmetro chave relacionado diretamente com a eficiência de tal material. O coeficiente de difusão D_J , para os Li migrando para sítios vizinhos vazios tem a forma:

$$D_J = \Gamma l^2 \quad (5.2)$$

onde l é a distância de migração e Γ é a velocidade de migração, que pode ser estimada pelas barreiras de ativação por aproximação da teoria do estado de transição.¹³³

$$\Gamma = \nu_0 \exp(-\Delta E/K_B T) \quad (5.3)$$

onde ν_0 é a frequência vibracional de uma espécie migrante em torno de sua posição de equilíbrio que é tipicamente 10^{13} s^{-1} (valor utilizado no trabalho desta Tese), e ΔE é a energia de ativação de migração, isto é, a diferença de energia entre o estado ativado e o estado de equilíbrio inicial. A energia do estado ativado é o valor do ponto com máxima energia ao longo do caminho de migração.

Capítulo 6

Resultados e Discussão

6.1 - Fotoluminescência nos tungstatos PbWO_4 , BaWO_4 e SrWO_4

6.1.1 - PbWO_4

Os filmes finos de PbWO_4 foram tratados termicamente nas temperaturas de 200, 300, 400 e 500 °C e suas medidas de DRX, MFA, absorvância e FL são apresentadas nas Figuras 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4, respectivamente. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Estas amostras foram sintetizadas e caracterizadas com tais medidas por Maurera.⁵⁸

Entre as medidas de DRX apresentadas na Figura 6.1, um padrão difuso é observado para a amostra tratada termicamente a 200 °C, indicando a formação de uma estrutura altamente desordenada (amorfa). Na temperatura de tratamento de 300 °C o PbWO_4 ainda não apresenta qualquer pico de difração. A amostra tratada a 400 °C já apresenta alguns picos de difração, indicando maior grau de ordem estrutural do que nos filmes tratados a 200 e 300 °C. A amostra tratada a 500 °C apresenta picos de difração mais visíveis e bem definidos que os picos apresentados na medida do filme tratado a 400 °C, evidenciando alto grau de ordem na estrutura tratada a 500 °C.

Fases intermediárias não foram detectadas nas amostras, sugerindo um processo direto de cristalização a partir da estrutura altamente desordenada (tratada a 200 °C) até a fase cristalina (tratada a 500 °C) por tratamento térmico. Todos os picos de difração são descritos para a fase scheelita (grupo espacial $I4_1/a$, simetria C_{4h}^6).

Na Figura 6.2 são apresentadas imagens da morfologia superficial das amostras. Os parâmetros rugosidade e diâmetro médio de grãos destas amostras são apresentados na Tabela 6.1. Estes parâmetros são obtidos por meio de análise MFA. As Figuras 6.2(a) e 6.2(b) mostram que as morfologias superficiais são homogêneas para as estruturas tratadas a 200 e 300 °C, respectivamente. Estas amostras apresentam baixa rugosidade como apresentadas na Tabela 6.1. Estes resultados não evidenciam a presença de grãos em suas redes. A imagem da Figura 6.2(c) já evidencia aumento na rugosidade da superfície do filme tratado a 400 °C e a Tabela 6.1 apresenta que esta estrutura já é composta de grãos com um máximo da distribuição de diâmetro entre 50 e 60 nm, indicando um aumento no grau de ordem na rede. A rugosidade do filme tratado a 500 °C é aumentada apreciavelmente como ilustrada na Figura 6.2(d) e apresentada na Tabela 6.1, esta tabela mostra também o elevado aumento do tamanho médio de grãos. Estes últimos resultados concordam com as medidas de DRX indicando que a amostra tratada a 500 °C possui um alto grau de ordem estrutural.

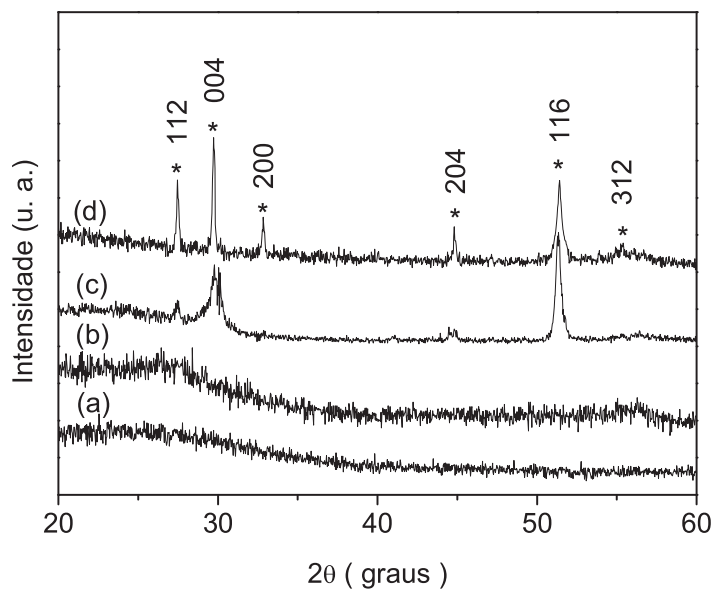


Figura 6.1: Medidas de DRX à temperatura ambiente de filmes do composto PbWQ tratados termicamente a (a) 200, (b) 300, (c) 400 e (d) 500 °C durante 4 horas em ar atmosférico.

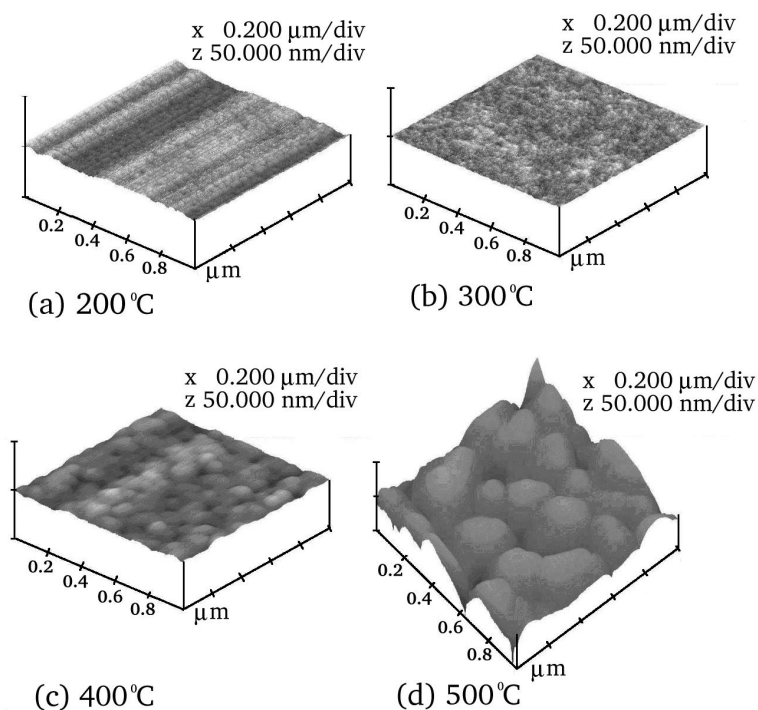
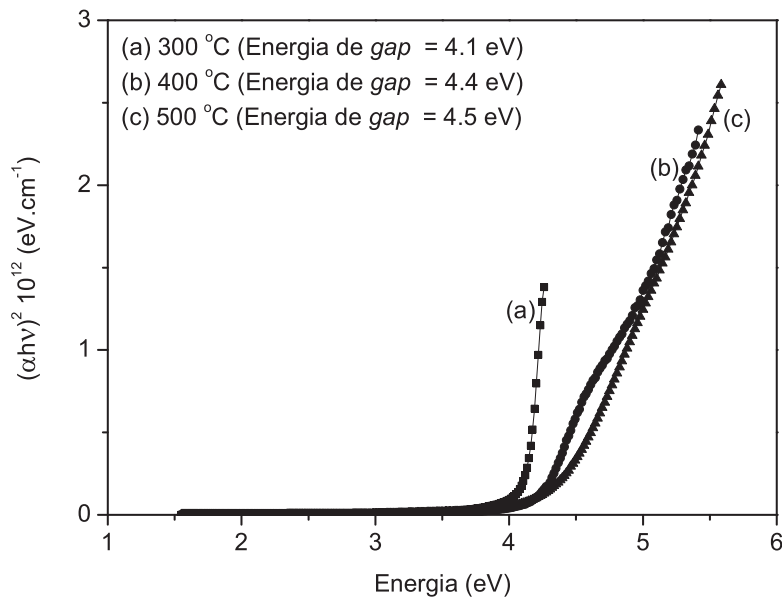


Figura 6.2: Medidas de MFA à temperatura ambiente nos filmes do PbWQ tratados termicamente a (a) 200, (b) 300, (c) 400 e (d) 500 °C.

Tabela 6.1: Evolução da rugosidade e do diâmetro médio de grãos com a temperatura de tratamento nos filmes do PbWO_4 .

Temperaturas de tratamento ($^{\circ}\text{C}$)	200	300	400	500
Rugosidade (nm)	0.41	0.42	1.15	9.31
Diâmetro médio de grão (nm)	—	—	50–60	260–270

Espectros de absorvância dos filmes tratados termicamente a 300, 400 e 500 $^{\circ}\text{C}$ são apresentados na Figura 6.3. As energias de *gap* destas amostras foram obtidas pelo método de Wood e Tauc¹³⁴ por meio dos dados de absorvância. As energias de *gap* das amostras tratadas a 500, 400 e 300 $^{\circ}\text{C}$ são 4.5, 4.4 e 4.1 eV, respectivamente. A diminuição da energia de *gap* foi associada por Wood e Tauc à existência de estados localizados na banda de *gap* (região proibida) causada por deformações na estrutura. Este comportamento indica que a densidade de estados localizados na banda de *gap* da amostra tratada a 300 $^{\circ}\text{C}$ é maior que as densidades presentes nas estruturas tratadas a 400 e 500 $^{\circ}\text{C}$, devido à alta desordem estrutural da amostra tratada a 300 $^{\circ}\text{C}$. A densidade de estados localizados na banda de *gap* do filme tratado a 400 $^{\circ}\text{C}$ é maior que a densidade presente no filme tratado a 500 $^{\circ}\text{C}$, porque o grau de desordem estrutural da amostra tratada a 400 $^{\circ}\text{C}$ é maior que o da amostra tratada a 500 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 6.3: Dependência espectral UV-vis de absorvância à temperatura ambiente dos filmes do PbWO_4 tratados termicamente a (a) 300, (b) 400 e (c) 500 $^{\circ}\text{C}$.

A Figura 6.4 apresenta espectros FL dos filmes PbWO_4 excitados por laser de argônio com comprimento de onda $\lambda = 488 \text{ nm}$ ($\approx 2.54 \text{ eV}$). As amostras tratadas a 200, 300 e 400 $^{\circ}\text{C}$ apresentaram bandas largas de emissão FL. Banda larga FL é típica de um processo multi-fônon quando a excitação em um sistema é realizada com um único comprimento de onda, ocorrendo relaxações por vários caminhos envolvendo a participação de numerosos estados. A amostra tratada a 500 $^{\circ}\text{C}$ não apresenta emissão FL. O

filme tratado a 200 °C apresentou uma baixa emissão FL comparada às emissões dos filmes tratados a 300 e 400 °C. A amostra tratada a 400 °C apresentou a mais intensa emissão FL. Observa-se que a intensa emissão FL não é favorável em estruturas PbWQ altamente desordenadas (amostra tratada a 200 °C) e altamente ordenadas (amostra tratada a 500 °C). Estes resultados de FL associados com os resultados de DRX e MFA indicam que a intensidade FL depende do grau de ordem-desordem na rede do PbWQ.

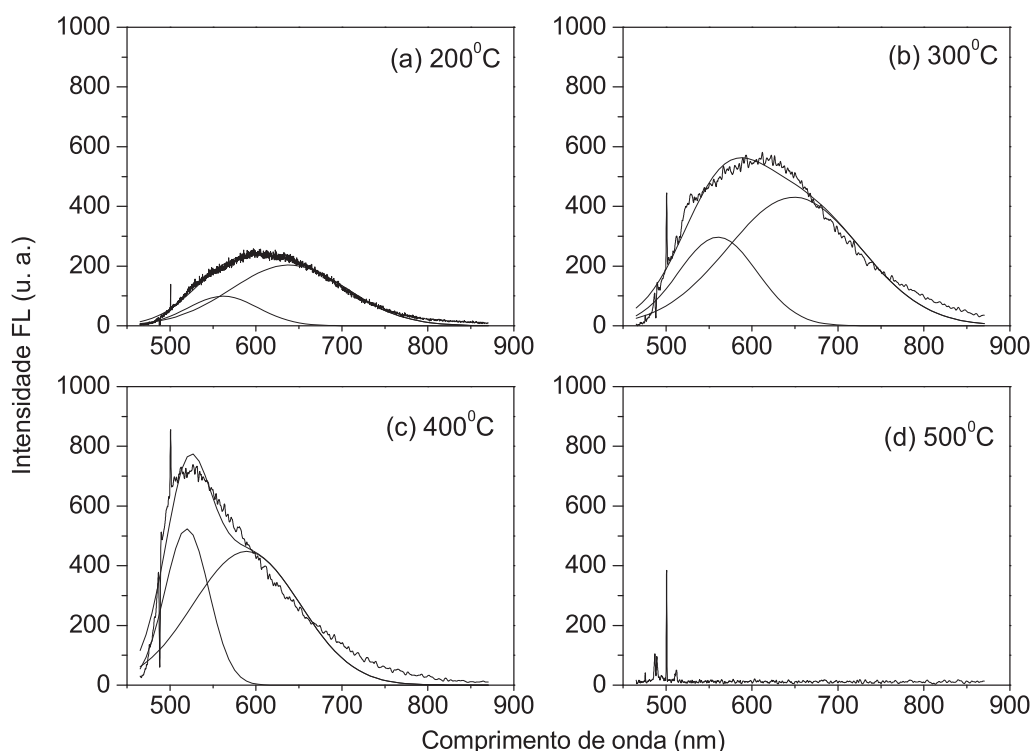


Figura 6.4: Espectro fotoluminescente à temperatura ambiente dos filmes do PbWQ tratados termicamente a (a) 200, (b) 300, (c) 400 e (d) 500 °C.

As bandas de emissão FL destas amostras de PbWQ foram decompostas em duas componentes, outras duas bandas largas, uma banda com seu pico no intervalo de 520-562 nm (região verde) e a outra banda com pico no intervalo de 589-649 nm (região vermelha), como ilustrado na Figura 6.4. A área da banda verde representa 23, 29 e 31% da área da banda FL experimental para os filmes tratados a 200, 300 e 400 °C respectivamente, como apresentado na Tabela 6.2. A intensidade da emissão FL no PbWQ aumenta (≈ 2.5 vezes) com a elevação da temperatura de tratamento de 200 para 300 °C, aumentando a fração de área na banda verde de 23 para 29% e diminuindo a fração na banda vermelha de 76 para 70%. A amostra tratada a 400 °C apresenta a mais intensa banda de emissão FL. A área da banda verde aumenta para 31% enquanto a área da banda vermelha diminui para 67%. Os resultados de DRX, MFA e absorvância associados com os obtidos da decomposição das bandas FL indicam que a fração vermelha da emissão FL está relacionada com o alto grau de desordem estrutural na rede PbWQ, porque quanto menor a temperatura de tratamento térmico (maior o grau de desordem) maior é a fração de emissão vermelha.

Tabela 6.2: Evolução da fração verde FL com o aumento do grau de ordem estrutural nos filmes PbWO_4 .

Amostras	Pico 1 (nm)	Pico 2 (nm)	A1/AE	A2/AE	A1/AF	A2/AF	AF/AE
Amostra tratada a 200°C	562	638	0.23	0.76	0.23	0.77	0.99
Amostra tratada a 300°C	560	649	0.29	0.70	0.29	0.71	0.99
Amostra tratada a 400°C	520	589	0.31	0.67	0.32	0.68	0.98
Amostra tratada a 500°C	-	-	-	-	-	-	-

A1, A2, AE e AF são áreas da banda verde decomposta, da banda vermelha decomposta, da banda experimental e da banda ajustada, respectivamente.

Até aqui, parte destes resultados experimentais das amostras do PbWO_4 e parte das análises citadas acima são apresentados na Tese de Maurera.⁵⁸ Agora, seguem os resultados teóricos de modelos, baseados nestes experimentos, por meio de simulações computacionais com o objetivo de interpretar o porquê a ordem-desordem na estrutura do PbWO_4 é uma condição favorável para a geração da intensa banda FL.

Estruturas de banda dos modelos periódicos PWO-c, PWO-p e PWO-pw são esboçadas ao longo de cinco direções simétricas na zona primitiva de Brillouin da fase scheelita.¹³⁵ Esta zona de Brillouin está ilustrada na Figura 6.5 e as decorrentes estruturas de banda estão ilustradas na Figura 6.6.

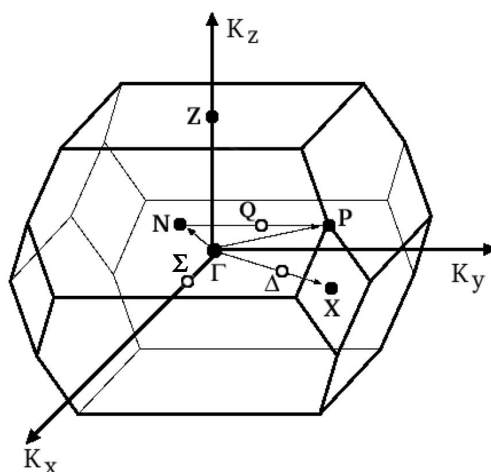


Figura 6.5: Diagrama da zona primitiva de Brillouin tetragonal de corpo centrado.

A estrutura de banda do modelo cristalino PWO-c é apresentada na Figura 6.6(a). O topo da banda de valência (BV) está localizado no ponto Δ da direção $X\Gamma$ e o mínimo da banda de condução (BC) está no ponto Σ . O modelo cristalino apresenta uma banda de *gap* indireta entre os pontos Δ e Σ com uma energia de *gap* de 4.19 eV.

Na Figura 6.6(b), o modelo PWO-p no qual somente um Pb foi deslocado por célula primitiva, também apresenta uma banda de *gap* indireta entre Δ e Σ com uma ligeira diminuição na energia de *gap* para 4.12 eV. A degenerescência de estados na direção

PX é quebrada nas BV e BC devido à perturbação da simetria eletrônica relacionada com o deslocamento do Pb.

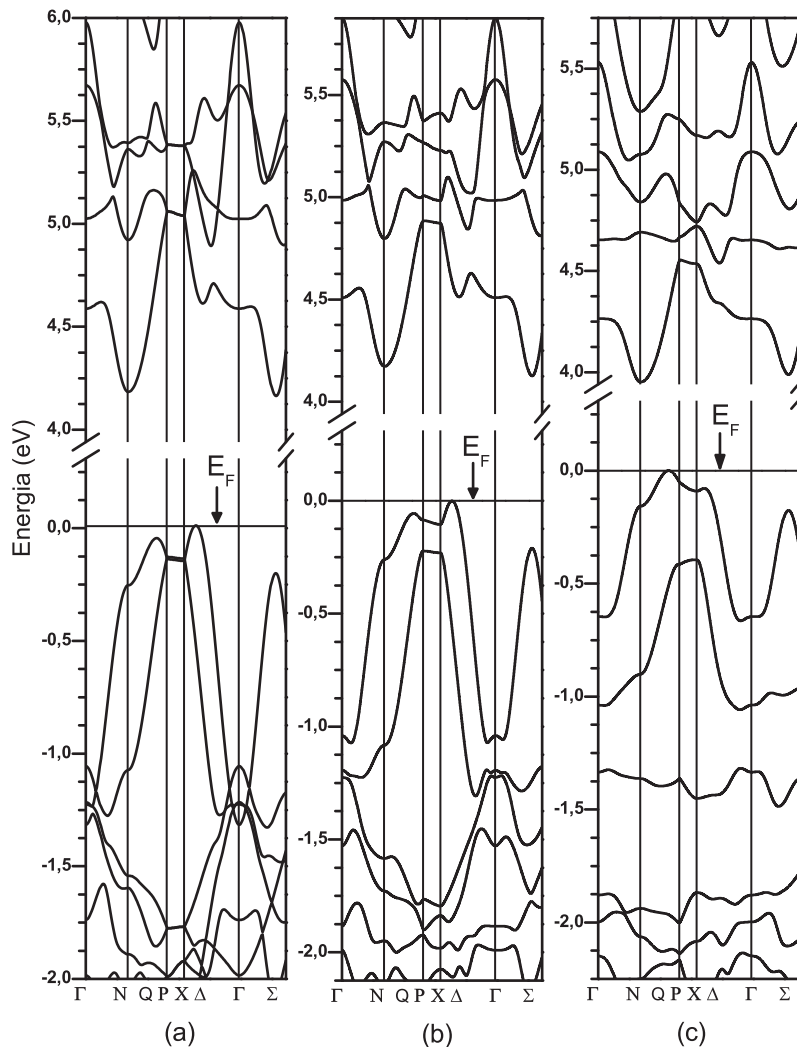


Figura 6.6: Estrutura de banda para os modelos periódicos (a) PWO-c, (b) PWO-p e (c) PWO-pw. A energia zero em cada modelo é o nível de Fermi (E_F).

Na Figura 6.6(c) o modelo PWO-pw também apresenta uma banda de *gap* indireta, mas com o topo da BV localizado no ponto Q (direção NP) e o mínimo da BC no ponto N . A degenerescência de estados neste modelo torna-se profundamente quebrada porque a simetria eletrônica é fortemente perturbada devido aos deslocamentos de dois átomos (Pb e W) por célula. Conseqüentemente, a densidade de estados localizados na banda de *gap* é maior no modelo PWO-pw do que no modelo PWO-p, provocando então, uma maior redução na energia de *gap* para 3.93 eV. Estes estados localizados na banda de *gap* estão ligados ao grau de desordem estrutural, introduzido pelos deslocamentos dos átomos de Pb e W, que já foram sugeridos pelas medidas de absorbância apresentadas na Figura 6.3, onde as estruturas com ordem-desordem (tratadas à 300 e 400^oC) apresentaram menores energias de *gap* que a energia de *gap* do filme cristalino (tratado a 500

oC).

Já é conhecido, por meio do trabalho de Wood e Tauc,¹³⁴ que a diminuição da energia de *gap* está associada com a existência de estados localizados na banda de *gap* causada por deformações na estrutura, mas a informação adicional e interessante do ponto de vista científico é; quem são os estados localizados, ou seja, qual o caráter destes estados localizados? O caráter predominante de tais estados localizados foi identificado por simulação computacional para as estruturas simuladas. A Figura 6.7 ilustra os níveis de energia de estados predominantes na região em torno da banda de *gap* (região de fronteira). Estes níveis de energia correspondem aos pontos do topo da BV e de mínimo da BC para cada modelo, isto é, os níveis da BV e da BC são respectivamente nos pontos Δ e Σ para os modelos PWO-c e PWO-p, e são respectivamente nos pontos Q e N para o modelo PWO-pw.

Para o modelo cristalino PWO-c (Figura 6.7(a)), os estados na parte superior da BV são principalmente formados pelos orbitais $2p$ ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) e $6s$ dos átomos de oxigênio e de chumbo, respectivamente. A contribuição dos orbitais $6s$ (Pb) é muito baixa nos níveis superiores da BV, quando comparada com a contribuição dos orbitais $2p$ (O). Os níveis de energia inferiores da BC são formados principalmente pelas contribuições dos orbitais $5d_e$ ($5d_{z^2}$, $5d_{x^2-y^2}$) (W), $6p$ ($6p_x$, $6p_y$, $6p_z$) (Pb) e $2p$ (O).

Os estados superiores da BV do modelo PWO-p (Figura 6.7(b)) é dominado pelas contribuições $2p$ (O), $6s$ (Pb) e $6p$ (Pb). Os orbitais $6p$ (W) e $5d$ ($5d_{z^2}$, $5d_{x^2-y^2}$, $5d_{xz}$, $5d_{yz}$, $5d_{xy}$) (W) também contribuem, devido à perturbação eletrônica causada pelo deslocamento do Pb. Estados das contribuições $2p$ (O), $6s$ (Pb), $6p$ (Pb), $6p$ (W) e $5d$ (W) foram desdobrados para dentro da banda de *gap* com relação ao modelo cristalino, sendo conhecidos como estados localizados. Os estados inferiores da BC são compostos pelas contribuições $2p$ (O) e $5d_e$ (W).

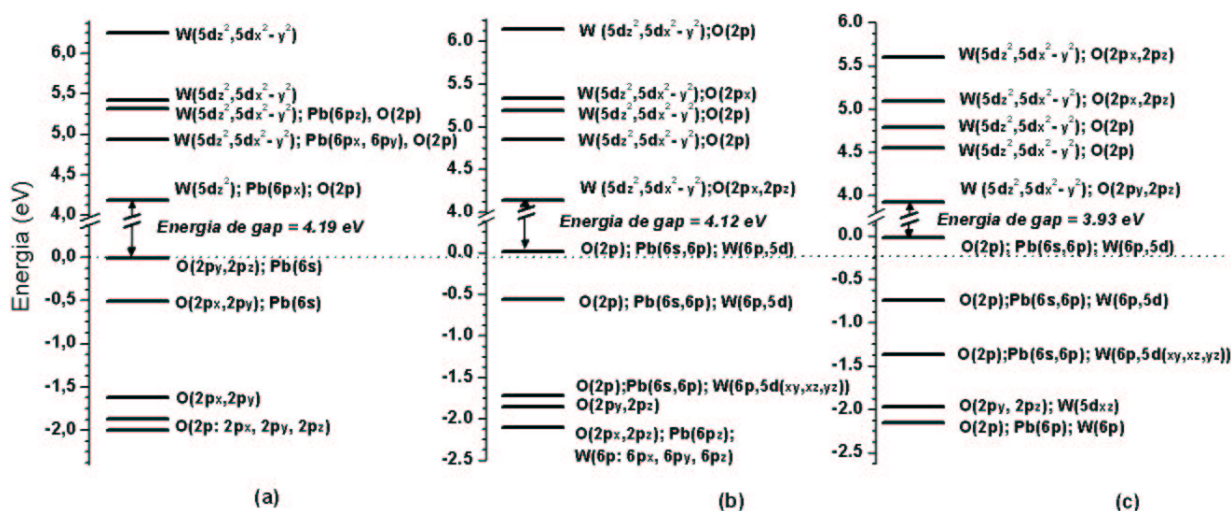


Figura 6.7: Diagrama dos orbitais predominantes na região de fronteira para os modelos periódicos (a) PWO-c, (b) PWO-p e (c) PWO-pw.

Para o modelo PWO-pw (Figura 6.7(c)), os estados da parte superior da BV são compostos predominantemente pelas contribuições $2p$ (O), $6s$ (Pb), $6p$ (Pb), $6p$ (W) e $5d$ (W), similar ao modelo PWO-p. O desdobramento dos estados na banda de *gap*, entretanto é maior, devido ao aumento do grau de desordem na rede, causado pela quebra de ligações W-O que controla a região de fronteira. A quebra da ligação W2-O1

é vista na Figura 5.1(c). A consequência deste fato é uma maior redução da energia de *gap* devido à maior densidade de estados localizados na banda de *gap*.

A Tabela 6.3 apresenta cargas líquidas de cada *cluster* nos três modelos periódicos do composto PbWO_4 . O *cluster* Pb_2O_6 é formado por um átomo de chumbo (rotulado como Pb2 na Figura 5.1) e por somente seis átomos de oxigênio devido ao deslocamento do Pb2 no sentido oposto do oxigênio rotulado como O2. O *cluster* W_2O_3 é formado por um átomo de tungstênio (rotulado como W2) e por somente três oxigênios devido ao deslocamento do W2 no sentido oposto de um oxigênio rotulado como O1. Os *clusters* Pb_1O_8 , Pb_2O_8 , W_1O_4 e W_2O_4 são *clusters* regulares como ilustrados na Figura 5.1.

Tabela 6.3: Cargas de clusters nos modelos periódicos do composto PbWO_4 e as respectivas energias de *gap* destes modelos.

Cargas dos clusters PWO-c $ e $	Cargas dos clusters PWO-p $ e $	Cargas dos clusters PWO-pw $ e $
Pb1O ₈ : -1.91 Pb2O ₈ : -1.91 W1O ₄ : 1.91 W2O ₄ : 1.91	Pb1O ₈ : -2.27 Pb2O ₆ : -1.17 W1O ₄ : 1.72 W2O ₄ : 1.72	Pb1O ₈ : -2.47 Pb2O ₆ : -1.38 W1O ₄ : 1.71 W2O ₃ : 2.14
Ganho local de carga δ_c dos clusters PWO-c $ e $	Ganho local de carga δ_p dos clusters PWO-p $ e $	Ganho local de carga δ_{pw} dos clusters PWO-pw $ e $
Pb1O ₈ : 0.00 Pb2O ₈ : 0.00 W1O ₄ : 0.00 W2O ₄ : 0.00	Pb1O ₈ : -0.36 Pb2O ₆ : +0.74 W1O ₄ : -0.19 W2O ₄ : -0.19	Pb1O ₈ : -0.56 Pb2O ₆ : +0.53 W1O ₄ : -0.20 W2O ₃ : +0.23
Energia de <i>gap</i> = 4.19 eV	Energia de <i>gap</i> = 4.12 eV	Energia de <i>gap</i> = 3.93 eV

Para o modelo PWO-p, a carga do cluster Pb_2O_6 é positivamente aumentada por um ganho local de carga $\delta_p = + 0.74 |e|$, e, conseqüentemente, um buraco eletrônico local foi induzido pela perda da ligação do Pb2 com dois ânions de oxigênio, que é compensado por ganhos eletrônicos em outros clusters ao longo da célula.

Para o modelo PWO-pw, a carga do cluster Pb_2O_6 é positivamente aumentada por um ganho local $\delta_p = + 0.53 |e|$. Este ganho é menor que o ganho do cluster Pb_2O_6 para o modelo PWO-p porque o deslocamento do W2 induz uma compensação de carga. Estes dados resultam que um buraco local é maior no caso de uma deformação (modelo PWO-p) do que no caso de duas deformações (modelo PWO-pw), por célula devido às compensações de cargas por outros clusters adjacentes. Este comportamento indica que estruturas com um menor grau de desordem estrutural possuem maiores buracos locais e, conseqüentemente, são mais favoráveis para a emissão FL. Isto porque, quanto mais intensos forem os buracos locais na rede, mais favoráveis serão as transferências de elétrons, quando estes estiverem sendo submetidos à excitação de fótons.

As transformações estruturais ocorrem da fase desordenada, para a ordenada começando do estágio inicial de poliesterificação da solução de citrato contendo cátions chumbo (Pb^{2+}) e tungstênio (W^{6+}). O processo de cristalização ocorre por tratamento térmico. O tungstênio tende idealmente a se ligar com quatro oxigênios formando o cluster WO_4 , ao passo que o chumbo tende idealmente a se ligar com oito oxigênios em uma configuração pseudocúbica PbO_8 . Os resultados experimentais juntamente com os dados teóricos, indicam que o tungstênio, que é o formador de rede, se organiza antes do chumbo, e que na estrutura pouco antes da completa cristalização ainda existem vários

arranjos de Pb com diferentes coordenações, enquanto que os clusters de tungstênio WQ já estão regulares. A estrutura PbWO_4 tratada a 400 °C, pouco antes da completa cristalização, apresentou uma condição favorável para a mais intensa emissão FL. Quando a completa cristalização é alcançada, somente existem clusters regulares WQ e PbO_8 . Nestas condições a emissão FL desaparece, mostrando que uma completa ordem estrutural não é apropriada para a intensa emissão FL na região do visível à temperatura ambiente.

Os espectros de FL mostraram que as estruturas altamente desordenadas e as altamente ordenadas não são favoráveis para a mais intensa emissão FL. A energia de excitação utilizada nas amostras (2.54 eV; 488 nm) é menor que a emissão azul (2.95 eV; 420 nm), freqüentemente atribuída na literatura para os *clusters* regulares WO_4 nos tungstatos.^{28,44-46,136} Por esta razão, tal emissão azul não foi observada na amostra cristalina (tratada a 500°C) PbWO_4 apresentada nesta Tese.

As análises dos espectros de absorbância e dos resultados teóricos mecânico-quânticos apontaram o surgimento de estados localizados na banda de *gap* em estruturas PbWO_4 desordenadas. O aumento do grau de desordem estrutural diminui a energia de *gap*, como pode ser visto na Figura 6.3 e na Tabela 6.3. A presença de estados localizados é uma condição de armadilhamento de elétrons e buracos, que pode permitir recombinações radioativas FL em compostos desordenados estruturalmente. Como explicado por Blasse *et al.*,¹⁷ a emissão FL surge do retorno de elétrons para o estado fundamental, um fenômeno que é melhorado pela presença de cargas armadilhadas à temperatura ambiente.

6.1.2 - BaWO_4 e SrWO_4

As amostras em pó dos tungstatos BaWO_4 e SrWO_4 foram tratadas termicamente nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C e suas medidas de DRX, absorbância, Raman e FL foram realizadas à temperatura ambiente. Estas amostras foram sintetizadas e caracterizadas com tais medidas por Picon.⁵⁵

As Figuras 6.8 e 6.9 ilustram os difratogramas dos compostos BaWO_4 e SrWO_4 , respectivamente. Pode-se observar que os tungstatos tratados termicamente a partir de 500°C já apresentam a fase desejada, ou seja, o material já se apresenta cristalino (ordem a longa distância) com todos os picos referentes aos planos cristalográficos do sistema tetragonal da estrutura scheelita. Nenhuma fase intermediária ou adicional foi observada nestes compostos, sugerindo uma cristalização direta da fase desordenada para a cristalina. Nos difratogramas das amostras de BaWO_4 e SrWO_4 tratadas a 600°C, observa-se uma ligeira diminuição na largura à meia altura dos picos de difração, assim como se observa picos ligeiramente mais estreitos e bem definidos nas amostras tratadas a 700°C. Isto sugere que o grau de ordem estrutural foi aumentando com o aumento da temperatura de tratamento térmico de 500 até 700°C. Os picos de difração foram indexados à célula unitária tetragonal do tipo scheelita (grupo espacial I_4/a , simetria C_{4h}^6), segundo as fichas JCPDS 8-457¹³⁷ para o BaWO_4 e 8-490¹³⁸ para o SrWO_4 .

De acordo com Basiev *et al.*⁹ a célula primitiva do cristal scheelita, à temperatura ambiente, inclui duas unidades da fórmula AWO_4 . O *cluster* WO_4 , com fortes ligações covalentes W-O, é uma peculiaridade da estrutura scheelita. Devido à fraca interação entre o *cluster* WO_4 e o modificador de rede A (A = Pb, Ba ou Sr), os modos vibracionais no espectro Raman da estrutura scheelita podem ser divididos em dois grupos, internos e externos. As vibrações internas (ν_{int}) correspondem às oscilações dentro do *cluster* WO_4 : ν_1 (A_g), ν_2 (A_g), ν_2 (B_g), ν_3 (B_g), ν_3 (E_g) e ν_4 (E_g). As vibrações externas (ν_{ext}) da rede correspondem ao movimento de A e da rígida unidade molecular WO_4 .

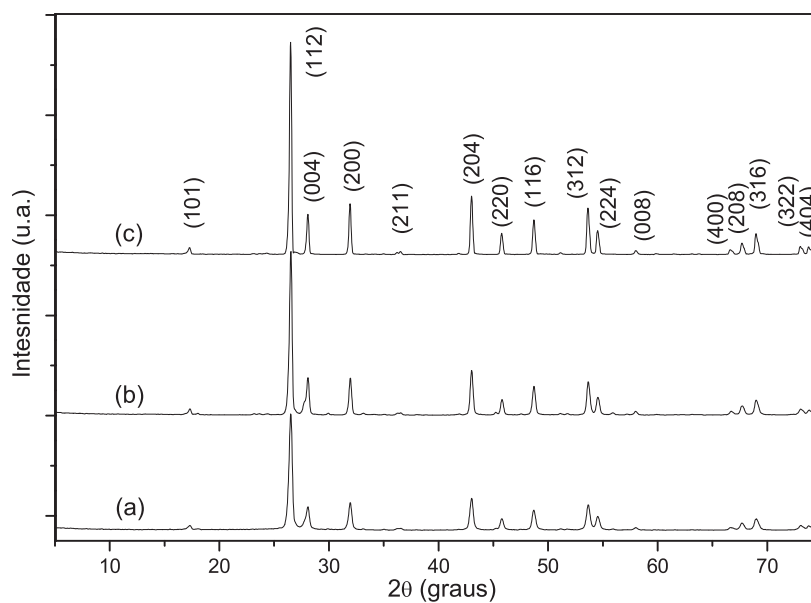


Figura 6.8: Difratomogramas obtidos à temperatura ambiente de pós do BaWQ tratados termicamente a (a) 500, (b) 600 e (c) 700 °C, durante 2 horas em ar atmosférico.

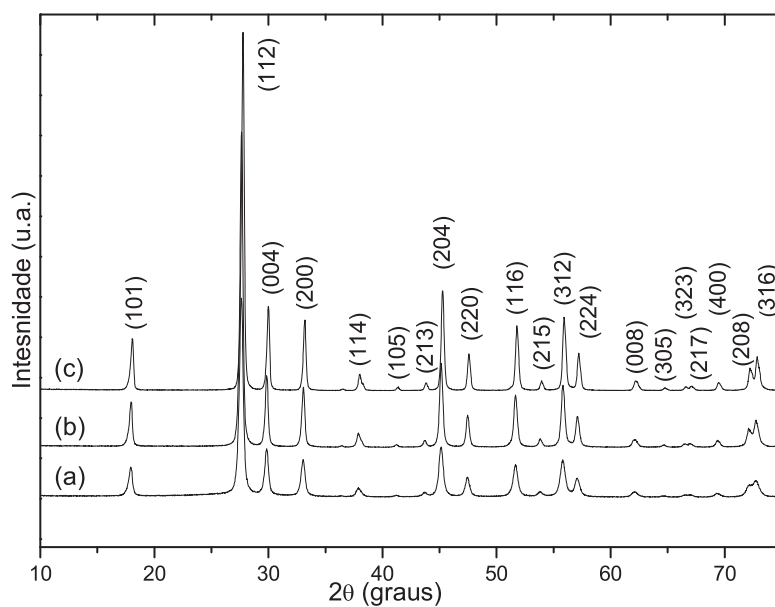


Figura 6.9: Difratomogramas obtidos à temperatura ambiente dos pós do SrWQ tratados termicamente a (a) 500, (b) 600 e (c) 700 °C durante 2 horas em ar atmosférico.

Os espectros Raman apresentados na Figura 6.10(a), do composto BaWO_4 , mostram que para a amostra tratada a 500°C não é observado ocorrência de picos de modos vibracionais. Isto indica que o ordenamento do cristal a curta e média distâncias, detectável pela medida de espectro Raman por meios dos respectivos modos vibracionais ν_{int} e ν_{ext} , ainda não ocorreu. Com o aumento da temperatura de tratamento para 600°C , somente picos dos modos internos são observados no espectro, indicando que os *clusters* WO_4 já estão ordenados. O espectro da amostra de BaWO_4 tratada a 700°C já apresenta um pico do modo externo, que corresponde às vibrações dos modificadores de rede Ba e dos *clusters* WO_4 , indicando também o ordenamento local dos átomos de Ba na estrutura.

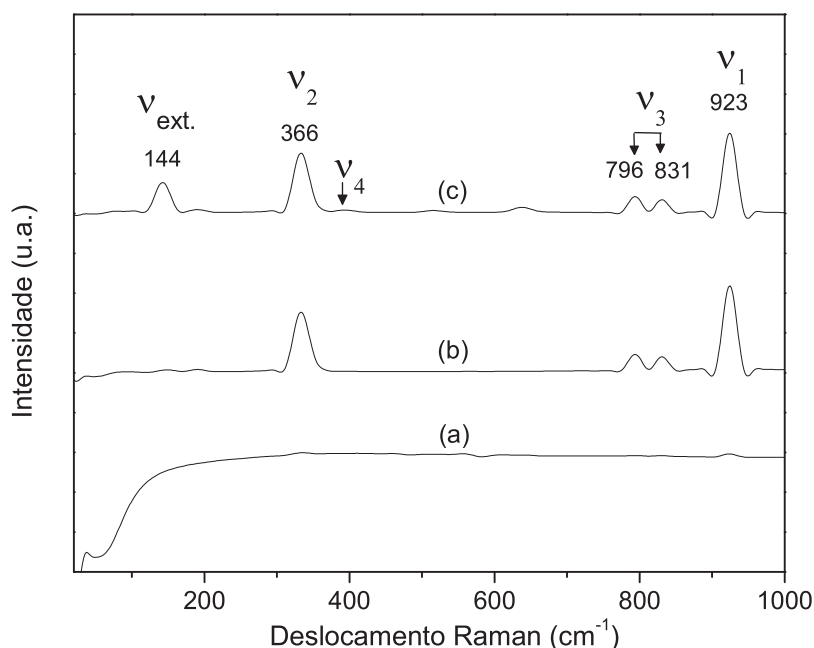


Figura 6.10: Espectros Raman à temperatura ambiente dos pós de BaWO_4 tratados termicamente a (a) 500°C , (b) 600°C e (c) 700°C .

A Figura 6.11 apresenta os espectros Raman do composto SrWO_4 . Assim como para o BaWO_4 , não se observa a presença de qualquer pico no espectro da amostra tratada termicamente a 500°C , Figura 6.11(a), também indicando desordem a curta e média distância na estrutura. O espectro da amostra tratada a 600°C , Figura 6.11(b), apresenta somente picos dos modos internos, porém bastante discretos e alargados, o que indica que os *clusters* WO_4 começaram a se organizar localmente nesta temperatura. O espectro da amostra de SrWO_4 tratada a 700°C , Figura 6.11(c), apresenta o acréscimo de picos do modo externo, indicando também a ordem local dos átomos de Sr na rede.

Espectros de absorvância dos compostos BaWO_4 e SrWO_4 tratados a 600°C e 700°C são apresentados respectivamente nas Figuras 6.12 e 6.13. As energias de *gap* destas amostras foram obtidas pelo método de Wood e Tauc,¹³⁴ sendo de 4.7 e 4.1 eV, respectivamente, para as amostras do BaWO_4 tratadas a 700°C e 600°C . As energias de *gap* das amostras do SrWO_4 tratadas a 700°C e 600°C são 4.7 e 4.5 eV, respectivamente. Este comportamento indica a existência de estados localizados na banda de *gap* das amostras de BaWO_4 e SrWO_4 tratadas a 600°C , visto que elas apresentam energias de *gap* menores

que suas respectivas amostras tratadas a 700 °C.

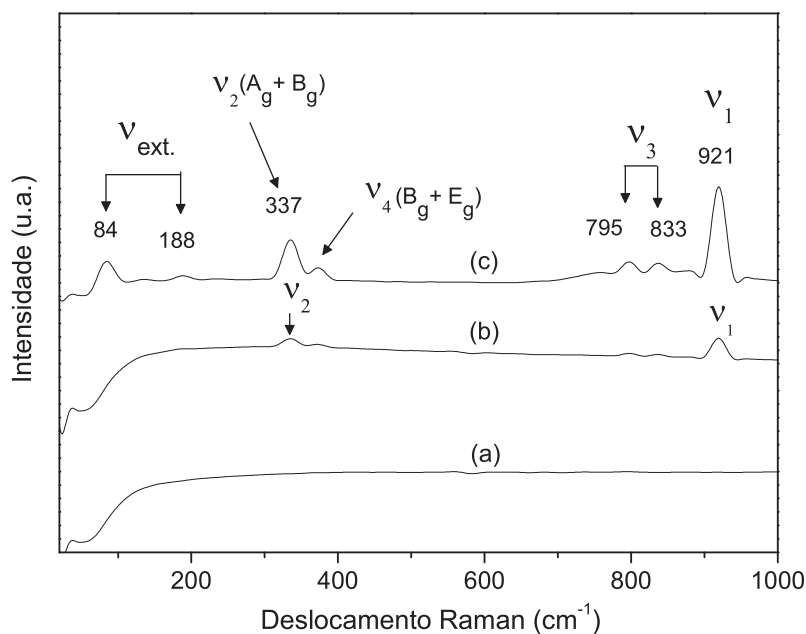


Figura 6.11: Espectros Raman à temperatura ambiente dos pós de SrWO_4 tratados termicamente a (a) 500, (b) 600 e (c) 700 °C.

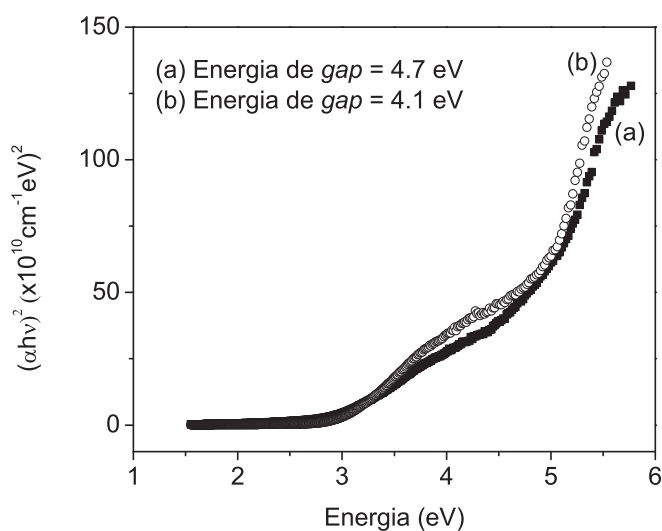


Figura 6.12: Dependência espectral UV-vis de absorvância à temperatura ambiente dos pós de BaWO_4 tratados termicamente a (a) 700 e (b) 600 °C.

A Figura 6.14(a) apresenta os espectros de emissão FL a temperatura ambiente das amostras de BaWO_4 tratadas a i) 500, ii) 600 e iii) 700 °C. Observa-se que a

amostra tratada a 500 °C praticamente não apresentou emissão FL e a amostra tratada a 600 °C apresentou a mais intensa emissão FL. A amostra tratada a 700 °C apresentou baixa intensidade FL quando comparada à emissão da amostra de 600 °C. As bandas de emissão FL foram decompostas em duas componentes, onde se observou uma primeira banda com seu máximo no intervalo de 520-544 nm (região verde) e outra segunda banda com o máximo no intervalo de 587-606 nm (região vermelha), como ilustrado nas Figuras 6.14(b) e 6.14(c). Com a elevação da temperatura de tratamento de 600 para 700 °C, a fração da área correspondente à banda verde aumenta de 37 para 44% enquanto a fração da banda vermelha diminui de 62 para 55%, como apresentado na Tabela 6.4.

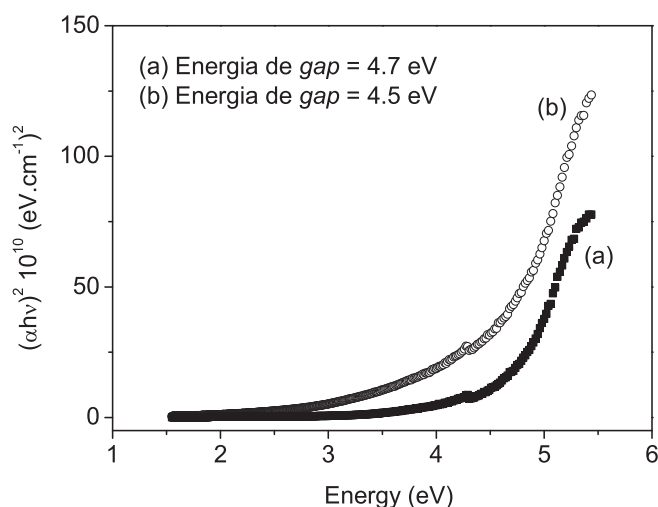


Figura 6.13: Dependência espectral UV-vis de absorvância à temperatura ambiente dos pós de SrWO₄ tratados termicamente a (a) 700 e (b) 600 °C.

A Figura 6.15(a) apresenta os espectros de emissão FL das amostras de SrWO₄ tratadas a i) 500, ii) 600 e iii) 700 °C. A amostra tratada a 500 °C não apresentou emissão FL e a amostra tratada a 600 °C apresentou a mais intensa emissão FL. A amostra tratada a 700 °C apresentou baixa intensidade FL. Bandas de emissão FL do SrWO₄ também foram decompostas em duas componentes. A primeira banda aparece com seu máximo entre 524 e 530 nm (região verde) e a segunda banda com o máximo entre 587 e 599 nm (região vermelha), como ilustradas nas Figuras 6.15(b) e 6.15(c). A Tabela 6.5 apresenta que a fração da área na banda verde é aumentada de 39 para 40%, enquanto a fração correspondente à banda vermelha diminui de 60 para 58% com a elevação da temperatura de tratamento de 600 para 700 °C.

Os resultados de DRX dos compostos BaWO₄ e SrWO₄ mostram que todas as amostras tratadas de 500 até 700 °C já se encontram cristalinas. Os resultados de DRX e de Raman indicam que o grau de ordem estrutural aumenta com a temperatura de tratamento, e também que os compostos tratados a 500 °C estão ordenados somente a longa distância, enquanto que os compostos tratados a 700 °C estão ordenados a curta, média e a longa distância. Os resultados de absorvância indicam que quanto menor a temperatura de tratamento térmico (menor o grau de ordem estrutural) nos compostos BaWO₄ e SrWO₄ maior a densidade de estados localizados. Os resultados dos espectros Raman e de emissão FL indicam que as mais intensas emissões FL na região visível são

devida à desordem local somente dos modificadores de rede (Ba ou Sr). A análise das decomposições das curvas de emissão FL indica que a emissão vermelha está associada à fração de alta desordem presente na rede, e que a emissão verde está associada à fração de menor grau de desordem na rede.

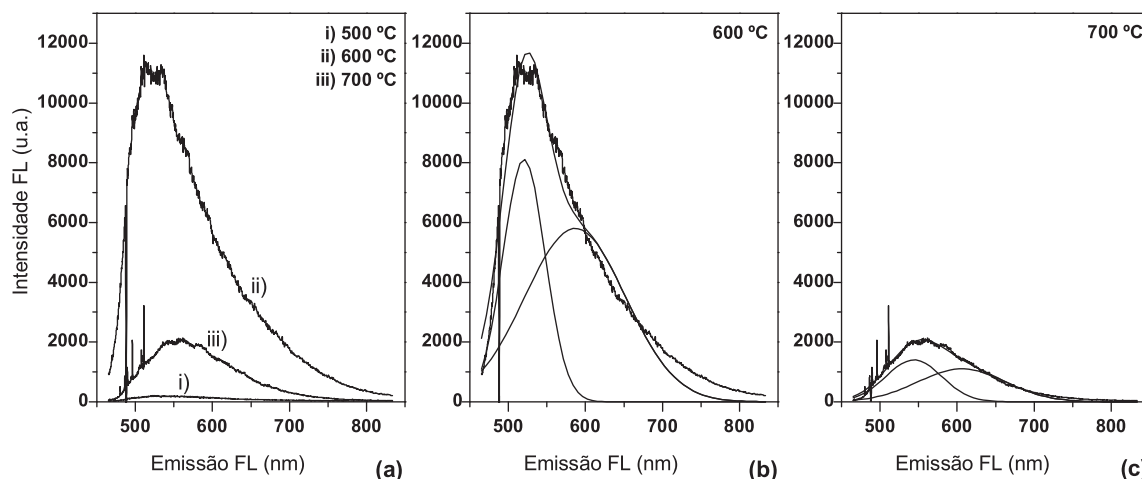


Figura 6.14: (a) Espectros de emissão fotoluminescente à temperatura ambiente dos pós de BaWO_4 tratados termicamente a i) 500, ii) 600 e iii) 700 °C. (b) Banda experimental FL e seu ajuste numérico (*fit*) seguido de suas duas bandas decompostas para a estrutura tratada a 600 °C. (c) Banda experimental FL e seu ajuste seguido de suas duas bandas decompostas para a estrutura tratada a 700 °C.

Tabela 6.4: Evolução da fração verde FL com o aumento do grau de ordem estrutural no composto BaWO_4 .

Amostras	Pico 1 (nm)	Pico 2 (nm)	A1/AE	A2/AE	A1/AF	A2/AF	AF/AE
Amostra tratada a 500 °C	-	-	-	-	-	-	-
Amostra tratada a 600 °C	520	587	0.37	0.62	0.37	0.63	0.99
Amostra tratada a 700 °C	544	606	0.44	0.55	0.45	0.55	0.99

A1, A2, AE e AF são áreas da banda verde decomposta, da banda vermelha decomposta, da banda experimental e da banda ajustada, respectivamente.

Até aqui, os resultados experimentais dos compostos BaWO_4 e SrWO_4 , e parte da análise de tais resultados citada acima são apresentados na Dissertação de Picon.⁵⁵ Baseados nestes resultados experimentais, seguem os resultados teóricos de modelos por meio de simulações computacionais com o objetivo de interpretar o porquê a ordem-desordem nas estruturas BaWO_4 e SrWO_4 é uma condição favorável para a geração da intensa banda FL.

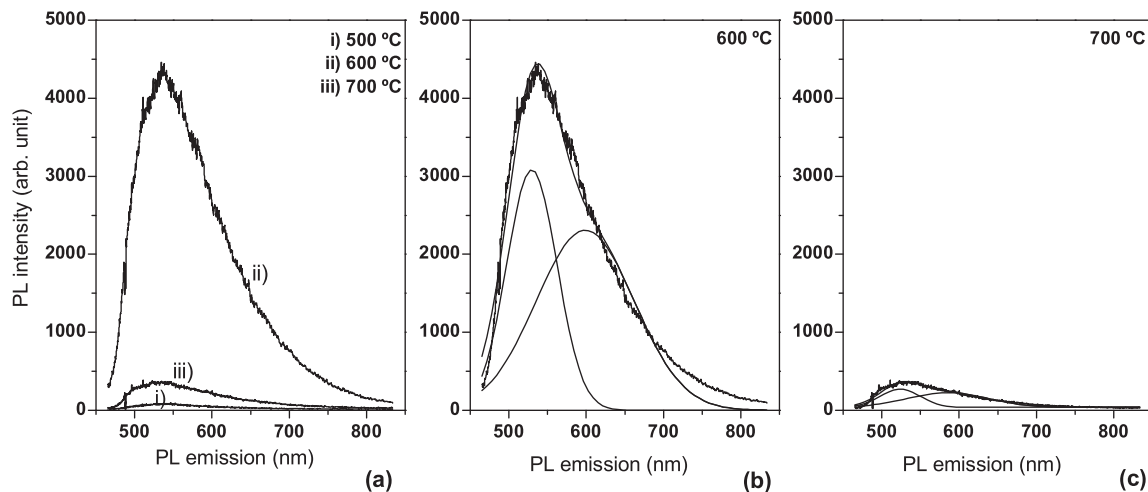


Figura 6.15: (a) Espectros de emissão FL à temperatura ambiente dos pós de SrWO₄ tratados termicamente a i) 500, ii) 600 e iii) 700 °C. (b) Banda experimental de emissão FL e seu ajuste numérico, seguido de suas duas bandas decompostas para a estrutura tratada a 600 °C. (c) Banda de emissão experimental FL e seu ajuste seguido de duas bandas decompostas para a estrutura tratada a 700 °C.

Tabela 6.5: Evolução da fração verde da banda de emissão FL com o aumento do grau de ordem estrutural no composto SrWO₄.

Amostras	Pico 1 (nm)	Pico 2 (nm)	A1/AE	A2/AE	A1/AF	A2/AF	AF/AE
Amostra tratada a 500 °C	-	-	-	-	-	-	-
Amostra tratada a 600 °C	530	599	0.39	0.60	0.39	0.61	0.99
Amostra tratada a 700 °C	524	587	0.40	0.58	0.41	0.59	0.98

A1, A2, AE e AF são áreas da banda verde decomposta, da banda vermelha decomposta, da banda experimental e da banda ajustada, respectivamente.

Densidade de estados (DOS) dos três modelos periódicos BWO-c, BWO-b e BWO-pw do composto BaWO_4 são apresentadas na Figura 6.16. Na Figura 6.16(a) estão apresentados os DOS atômicos e total do modelo cristalino BWO-c, os estados entorno da banda de *gap* são principalmente formados pelos orbitais $2p$ ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) dos oxigênios (O) e $5d$ ($5d_{z^2}$, $5d_{x^2-y^2}$, $5d_{xz}$, $5d_{yz}$, $5d_{xy}$) dos tungstênios (W). A energia de *gap* deste modelo é 6.35 eV. Na BV, a banda de estados entorno de -5 eV no DOS total é formada pelos estados ligantes $2p$ (O) e antiligantes $5d$ (W). A banda entre ≈ -2.5 e 0 eV é predominada pelos estados não ligantes $2p$ (O). Na BC, a banda entorno de 6.5 eV é formada pelos estados antiligantes $2p$ (O) e ligantes $5d_e$ ($5d_{z^2}$, $5d_{x^2-y^2}$) (W). A banda entorno de 10 eV é formada principalmente pelos estados $2p$ (O) e $5d_{t_2}$ ($5d_{xz}$, $5d_{yz}$, $5d_{xy}$). Observa-se que os bários não contribuem na região de fronteira, os estados ligantes $5p$ (Ba) em torno de -10 eV possui uma fraca interação com os oxigênios quando comparada à interação O e W, indicada no DOS em torno de -5 eV. Estes dados apontam que as ligações W-O são mais fortes que as ligações Ba-O, concordando com o trabalho de Basiev *et al.*,⁹ onde o *cluster* WO_4 possui fortes ligações covalentes W-O, existindo fraca interação entre os *clusters* WO_4 e os modificadores de rede A (A = Pb, Ba ou Sr).

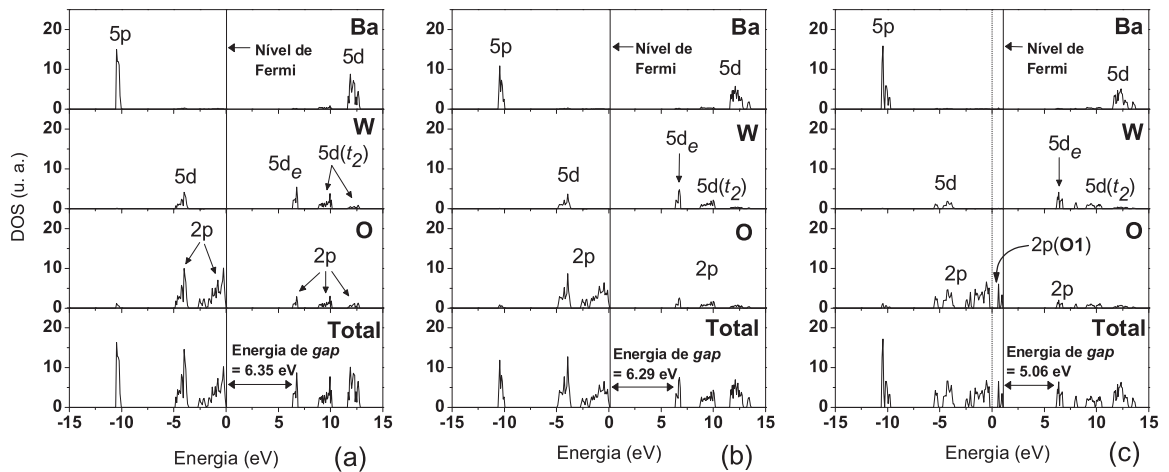


Figura 6.16: DOS atômicos e total dos modelos periódicos (a) BWO-c, (b) BWO-b e (c) BWO-bw da estrutura BaWO_4 .

O DOS do modelo BWO-b apresentado na Figura 6.16(b) é muito similar ao DOS do modelo cristalino BWO-c. Com o deslocamento de um Ba por célula unitária a estrutura eletrônica sofreu uma leve perturbação, causando uma ligeira diminuição na energia de *gap* para 6.29 eV, devido a um leve espalhamento de estados $2p$ (O) para a banda de *gap*. Estes estados localizados são principalmente de caráter $2p$ de dois oxigênios na qual foram quebradas suas ligações com o Ba deslocado.

O modelo BWO-bw, onde tanto um Ba e um W foram deslocados por célula, já apresenta uma maior perturbação na estrutura eletrônica, como pode ser visto nos DOS da Figura 6.16(c). Esta perturbação causa um maior espalhamento de estados para a banda de *gap*, diminuindo ainda mais a energia de *gap* para 5.06 eV. A maior perturbação na estrutura eletrônica é devida principalmente ao deslocamento do W, quebrando a ligação com o oxigênio O1, como ilustrado na Figura 5.2(c). Os estados localizados são

principalmente de caráter $2p$ do oxigênio O1.

A Tabela 6.6 apresenta cargas líquidas de cada *cluster* dos três modelos periódicos do composto BaWO_4 . O *cluster* Ba_2O_6 é formado por um bário (rotulado como Ba2 na Figura 5.2) e por somente seis oxigênios, devido ao deslocamento do Ba2 no sentido oposto do oxigênio rotulado como O2. O *cluster* W_2O_3 é formado por um tungstênio (rotulado como W2) e por somente três oxigênios, devido ao deslocamento do W2 no sentido oposto de um oxigênio rotulado como O1. Os *clusters* Ba_1O_8 , Ba_2O_8 , W_1O_4 e W_2O_4 são *clusters* regulares como ilustrados na Figura 5.2.

Tabela 6.6: Cargas de clusters nos modelos periódicos do composto BaWO_4 e as respectivas energias de gap destes modelos.

Cargas dos clusters BWO-c $ e $	Cargas dos clusters BWO-b $ e $	Cargas dos clusters BWO-bw $ e $
Ba ₁ O ₈ : -1.66 Ba ₂ O ₈ : -1.66 W ₁ O ₄ : 1.66 W ₂ O ₄ : 1.66	Ba ₁ O ₈ : -2.05 Ba ₂ O ₆ : -0.83 W ₁ O ₄ : 1.44 W ₂ O ₄ : 1.44	Ba ₁ O ₈ : -2.28 Ba ₂ O ₆ : -1.06 W ₁ O ₄ : 1.44 W ₂ O ₃ : 1.90
Ganho local de carga δ_c dos clusters BWO-c $ e $	Ganho local de carga δ_b dos clusters BWO-b $ e $	Ganho local de carga δ_{bw} dos clusters BWO-bw $ e $
Ba ₁ O ₈ : 0.00 Ba ₂ O ₈ : 0.00 W ₁ O ₄ : 0.00 W ₂ O ₄ : 0.00	Ba ₁ O ₈ : -0.40 Ba ₂ O ₆ : +0.83 W ₁ O ₄ : -0.22 W ₂ O ₄ : -0.21	Ba ₁ O ₈ : -0.63 Ba ₂ O ₆ : +0.60 W ₁ O ₄ : -0.21 W ₂ O ₃ : +0.24
Energia de gap = 6.35 eV	Energia de gap = 6.29 eV	Energia de gap = 5.06 eV

Para o modelo BWO-b, a carga do *cluster* Ba_2O_6 é positivamente aumentada por um ganho local de carga $\delta_b = +0.83 |e|$, e, conseqüentemente, um buraco local foi induzido pela perda de ligação do Ba2 com dois ânions de oxigênio, que é compensado por ganhos eletrônicos em outros *clusters* ao longo da célula.

Para o modelo BWO-bw, a carga do *cluster* Ba_2O_6 é positivamente aumentada por um ganho local $\delta_b = +0.60 |e|$. Este ganho é menor que o ganho do *cluster* Ba_2O_6 no modelo BWO-b porque o deslocamento do W2 induz a uma compensação de carga. Estes dados resultam que um buraco local é maior no caso de uma deformação (BWO-b) do que no caso de duas deformações (BWO-bw) por célula devido às compensações de cargas por outros *clusters* adjacentes. Este comportamento indica que estruturas contendo um menor grau de desordem estrutural têm maiores buracos locais e, conseqüentemente, são mais favoráveis para a intensa emissão FL, porque maiores buracos locais são mais favoráveis para atrair elétrons excitados, por fótons, por exemplo.

O DOS total do composto SrWO_4 , Figura 6.17, é muito semelhante com os DOS total do BaWO_4 na região de fronteira onde na banda por volta de -5 eV é principalmente formada pelos estados ligantes $2p$ dos oxigênios equivalentemente distribuídos e pelos estados anti-ligantes $5d$ dos tungstênios, também equivalentemente distribuídos. A parte superior da banda de valência é principalmente formada por estados $2p$ (O). Os estados dos Sr, assim como os estados dos Ba, não contribuem na região de fronteira. A parte inferior da BC é predominantemente formada pelos estados ligantes $5d$ (W) e antiligantes $2p$ (O), e, particularmente a estrutura do modelo SWO-sw, sofre maior perturbação eletrônica devido à desordem do W. Os estados localizados são predominantemente de caráter $2p$ do oxigênio O1, o oxigênio no qual quebrou a ligação com o W deslocado. O Modelo SWO-c tem uma energia de *gap* de 6.19 eV e o modelo SWO-s sofre

uma ligeira diminuição de *gap* para 6.11 eV. O modelo SWO-sw apresenta uma energia de *gap* de 5.37 eV.

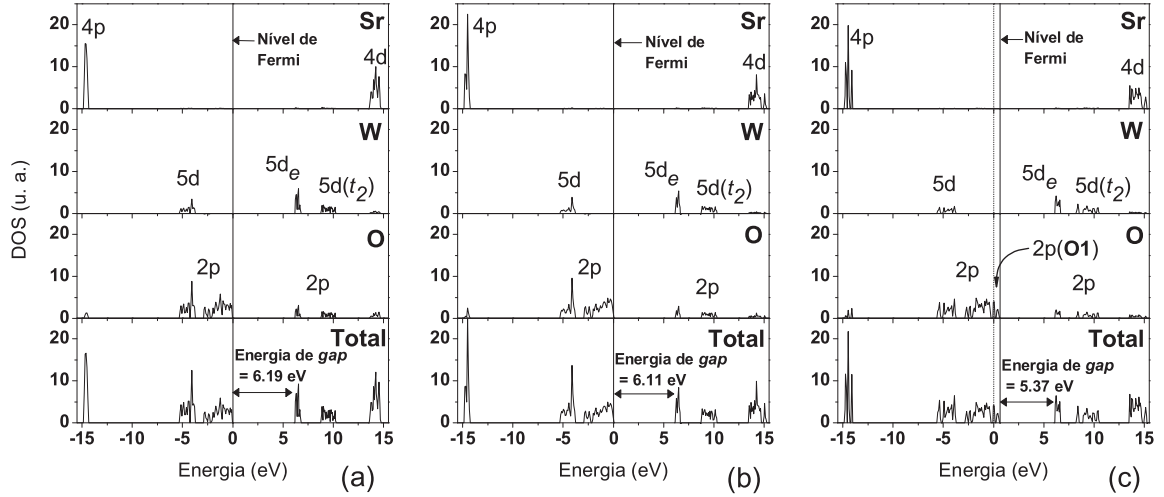


Figura 6.17: DOS atômicos e total dos modelos periódicos (a) SWO-c, (b) SWO-s e (c) SWO-sw da estrutura SrWO_4 .

Os estados localizados na banda de *gap* estão ligados à desordem estrutural como já foi sugerida pelas medidas de absorvância dos compostos BaWO_4 e SrWO_4 apresentadas, respectivamente, nas Figuras 6.12 e 6.13, onde as estruturas tratadas a 600°C apresentaram menores energias de *gap* que as energias de *gap* das respectivas estruturas tratadas a 700°C .

A distribuição de carga nos *clusters* dos modelos periódicos do composto SrWO_4 é similar à dos modelos do BaWO_4 , como podem ser observadas nas Tabelas 6.6 e 6.7. A Tabela 6.7 apresenta cargas líquidas de cada *cluster* dos três modelos periódicos do composto SrWO_4 . O *cluster* Sr_2O_6 é formado por um estrôncio (rotulado como Sr2 na Figura 5.3) e por somente seis oxigênios devido ao deslocamento do Sr2 no sentido oposto do oxigênio rotulado como O2. O *cluster* W_2O_3 é formado por um tungstênio (rotulado como W2) e por somente três oxigênios devido ao deslocamento do W2 no sentido oposto de um oxigênio rotulado como O1. Os *clusters* Sr_1O_8 , Sr_2O_8 , W_1O_4 e W_2O_4 são *clusters* regulares como ilustrados na Figura 5.3.

Para o modelo SWO-s, no *cluster* Sr_2O_6 é induzido um buraco local de $\delta_s = +0.84 |e|$ devido à perda de ligação do Sr2 com dois ânions de oxigênio.

Para o modelo SWO-sw, no *cluster* Sr_2O_6 é induzido um menor buraco local $\delta_s = +0.63 |e|$, este ganho local de carga é menor porque o deslocamento do W2 induz a compensações de carga ao longo da célula. Estes dados significam que um buraco local é maior no caso de uma deformação (SWO-s) do que no caso de duas deformações (SWO-sw) devido às compensações de cargas por outros *clusters* adjacentes na célula. Este comportamento indica que estruturas SrWO_4 contendo um menor grau de desordem estrutural têm maiores buracos locais e, conseqüentemente, são mais favoráveis para a intensa emissão FL, porque maiores buracos locais são mais favoráveis para atrair elétrons excitados.

Tabela 6.7: Cargas de clusters nos modelos periódicos do composto SrWO₄ e as respectivas energias de gap destes modelos.

Cargas dos clusters SWO-c e	Cargas dos clusters SWO-s e	Cargas dos clusters SWO-sw e
Sr1O ₈ : -1.68	Sr1O ₈ : -2.09	Sr1O ₈ : -2.32
Sr2O ₈ : -1.68	Sr2O ₆ : -0.83	Sr2O ₆ : -1.05
W1O ₄ : 1.68	W1O ₄ : 1.46	W1O ₄ : 1.46
W2O ₄ : 1.68	W2O ₄ : 1.46	W2O ₃ : 1.91
Ganho local de carga δ_c dos clusters SWO-c e	Ganho local de carga δ_s dos clusters SWO-s e	Ganho local de carga δ_{sw} dos clusters SWO-sw e
Sr1O ₈ : 0.00	Sr1O ₈ : -0.41	Sr1O ₈ : -0.64
Sr2O ₈ : 0.00	Sr2O ₆ : +0.84	Sr2O ₆ : +0.63
W1O ₄ : 0.00	W1O ₄ : -0.22	W1O ₄ : -0.22
W2O ₄ : 0.00	W2O ₄ : -0.21	W2O ₃ : +0.23
Energia de gap = 6.19 eV	Energia de gap = 6.11 eV	Energia de gap = 5.37 eV

As estruturas eletrônicas das scheelitas PbWO₄, BaWO₄ e SrWO₄ possuem as seguintes similaridades:

- Os estados de fronteira são formados principalmente pelos orbitais $2p$ dos oxigênios e pelos orbitais $5d$ dos tungstênios. Veja as Figuras 6.7, 6.16 e 6.17.

- O deslocamento somente do modificador de rede na estrutura causa uma ligeira diminuição de energia de *gap*.

- O deslocamento do formador de rede (W) na estrutura causa uma maior perturbação eletrônica ocorrendo uma considerável diminuição de energia de *gap* com uma maior densidade de estados localizados, quando comparadas com os modelos que envolvem somente a desordem de modificadores de rede. Os estados localizados possuem caráter predominante dos orbitais $2p$ dos oxigênios com ligações perturbadas devido às deformações na rede.

- São formados buracos eletrônicos locais com a desordem nos modelos periódicos deformados.

- Tais buracos locais são mais intensos quando há desordens somente de modificadores de rede, indicando, neste caso, uma condição favorável para a intensa emissão FL. Isto porque quanto mais intenso um buraco local mais provável será a sua recombinação com elétron quando excitado. Este comportamento concorda fortemente com os resultados experimentais de FL e Raman dos compostos BaWO₄ e SrWO₄, onde tais experimentos mostram que a mais intensas emissões FL ocorrem quando há desordem somente dos modificadores de rede (Ba ou Sr).

A estrutura eletrônica do scheelita PbWO₄ apresenta uma peculiaridade quando comparada com as estruturas eletrônicas do BaWO₄ e do SrWO₄. O modificador de rede Pb apresenta estados ($6s$ e $6p$) na região de fronteira, enquanto que os modificadores de rede Ba e Sr não contribuem para esta região, veja as Figuras 6.7, 6.16 e 6.17.

As transformações estruturais, para os compostos PbWO₄, BaWO₄ e SrWO₄ sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, ocorrem da fase desordenada para a ordenada (cristalina) por tratamento térmico. Estas transformações começaram do estágio inicial de poliesterificação da solução de citrato contendo cátions tungstênio (W^{6+}) e modificadores de rede A ($A = Pb^{2+}$, Ba^{2+} ou Sr^{2+}). O tungstênio tende idealmente a se ligar com quatro oxigênios, formando o *cluster* WO₄, o modificador A entretanto,

tende idealmente a se ligar com oito oxigênios em uma configuração pseudocúbica AQ. O formador de rede (tungstênio) se organiza antes que o modificador de rede A. Na estrutura dos tungstatos pouco antes da completa ordem estrutural os modificadores de rede A estão rearranjados em diferentes coordenações, enquanto os *clusters* de tungstênio WO_4 já estão regulares, e neste estágio a emissão FL é máxima. Quando a completa ordem (ordem a curta, média e longa distância) é alcançada, somente existem *clusters* regulares WO_4 e AO_8 e a emissão FL desaparece.

As análises dos espectros de absorbância e dos resultados teóricos mecânico-quânticos apontaram o surgimento de estados localizados na banda de *gap* em estruturas AWO_4 deformadas. O aumento do grau de desordem estrutural diminui a energia de *gap*, como podem ser vistos nas Figuras 6.3, 6.12, 6.13 e nas Tabelas 6.3, 6.6 e 6.7. A desordem estrutural pode favorecer a emissão FL com uma energia de excitação menor que a energia de *gap* cristalino, mas este efeito único é insuficiente para gerar intensa emissão FL à temperatura ambiente. Pode ser visto que as amostras mais desordenadas (a amostra do PbWO_4 tratada a 200°C , e cada uma das amostras tratadas a 500°C do BaWO_4 e do SrWO_4) apresentam uma emissão FL menos intensa que as amostras desordenadas com maior grau de ordem (a amostra de PbWO_4 tratada a 400°C , e cada uma das amostras tratadas a 600°C dos BaWO_4 e SrWO_4). As energias de *gap* experimentais das amostras AWO_4 contendo ordem-desordem estrutural são maiores que a energia de excitação (≈ 2.54 eV). Tal observação confirma o fato apontado por Montoncello *et al.*¹³⁹ que medidas de absorbância raramente detectam regiões de baixa densidade de estados localizados dentro da banda de *gap* do material.

Os buracos locais, como apresentados nas Tabelas 6.3, 6.6 e 6.7, podem ser encarados como extremos de momentos de dipolos elétricos locais na rede (momentos de dipolos da ordem dos parâmetros de rede). A Figura 6.18 ilustra qualitativamente a natureza da variação de momentos de dipolos elétricos com a evolução do grau de ordem estrutural, indicados pelos resultados teóricos e experimentais. Na região de alta desordem estrutural os momentos de dipolos são praticamente nulos devido ao grande número de diferentes deformações locais formando momentos com direções aleatórias. Na região próxima ao cristal ideal, os momentos de dipolos são também praticamente nulos devido à redução considerável do número e do grau de deformações na rede. Com o aumento do grau de ordem estrutural, partindo da região de alta desordem, os momentos de dipolos tornam-se mais intensos chegando à distribuição de máxima intensidade dos momentos de dipolo quando na região de alto grau de ordem onde há somente desordens locais dos modificadores de rede A, na qual esta condição é a mais favorável para a emissão FL.

6.2 - Processos de intercalação e difusão de Li na estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$

6.2.1 - Processo de Intercalação

Primeiro, foi realizado um estudo detalhado no processo de intercalação de 0, 1, 2, e 3 Li inseridos na célula unitária da estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.375$), resultando nas concentrações de $\text{Li } x = 0, 0.125, 0.250$ e 0.375 , respectivamente. Diferentes configurações foram calculadas, e, para cada configuração, os possíveis arranjos locais de Li não equivalentes também foram calculados. A Tabela 6.8 apresenta os valores de energia total e relativa (ΔE) por célula unitária da estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.375$) para o arranjo mais estável de cada configuração. Não houve significantes variações (menos de

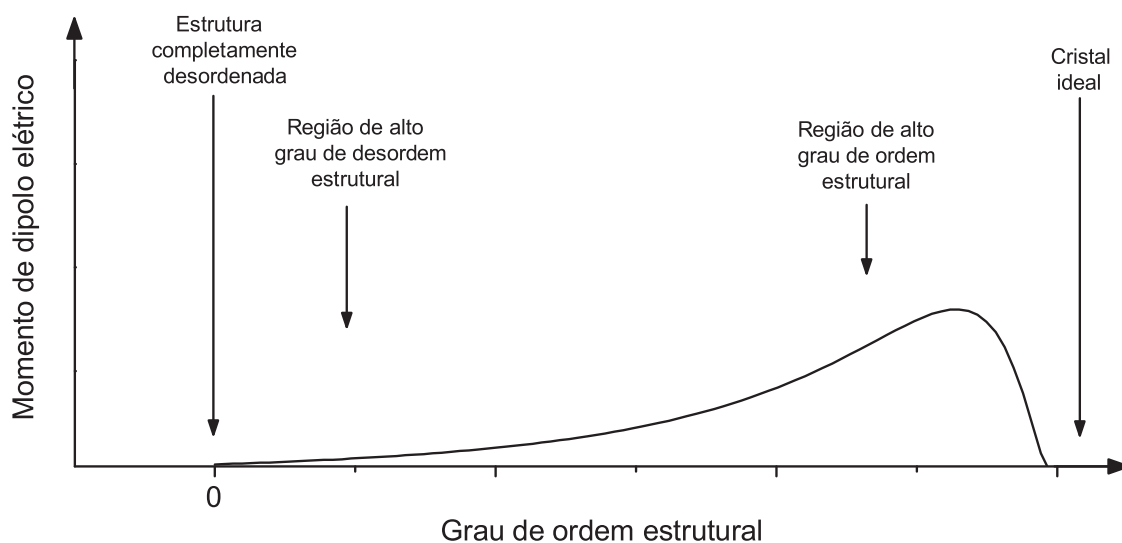


Figura 6.18: Diagrama qualitativo de distribuição de momentos de dipolos elétricos locais em função do grau de ordem na rede.

1%) nos parâmetros de rede das estruturas com a inserção de Li.

A estrutura espinélio LiTi_2O_4 ($x = 0$) possui uma configuração na qual todos os oito Li estão localizados nos sítios tetraédricos $8a$ enquanto todos os sítios octaédricos $16c$ estão vazios, sendo rotulada como configuração 8-0. Na configuração 7-1, sete Li são mantidos nos sítios $8a$ e um Li foi deslocado para um sítio $16c$. Em princípio, existem dezesseis possibilidades para os sítios octaédricos, mas existem somente três arranjos locais não equivalentes. O arranjo local de Li mais estável para a configuração 7-1 é ilustrado na Figura 6.19(a), sendo 1.55 eV menos estável que o da configuração 8-0 (veja a Tabela 6.8). A configuração na qual seis Li permanecem em sítios $8a$ e dois Li foram deslocados para dois sítios $16c$ é descrita como configuração 6-2 e apresenta quatro arranjos não equivalentes, o mais estável está ilustrado na Figura 6.19(b). Este arranjo é 2.01 e 0.46 eV menos estável que os arranjos das configurações 8-0 e 7-1, respectivamente.

Para a composição $x = 0.125$ ($\text{Li}_{1.125}\text{Ti}_2\text{O}_4$) o arranjo da configuração 8-1 (configuração na qual oito Li estão nos sítios $8a$ e um Li inserido em um sítio $16c$) está ilustrado na Figura 6.19(c), enquanto os arranjos mais estáveis das configurações 7-2 e 6-3 são, respectivamente, 0.47 e 0.91 eV menos estáveis que o arranjo 8-1, observe a Tabela 6.8. Os arranjos das configurações 7-2 e 6-3 são ilustrados nas Figuras 6.19(d) e 6.19(e), respectivamente.

A Tabela 6.8 também apresenta os arranjos mais estáveis das configurações 8-2, 7-3 e 6-4 da composição $x = 0.250$ ($\text{Li}_{1.250}\text{Ti}_2\text{O}_4$). Um fato interessante nesta concentração de Li, é que a estrutura com o arranjo 7-3 é mais estável (0.46 eV por célula unitária) que com o arranjo 8-2. Isto implica que para cada dois Li inseridos por célula unitária já é favorável energeticamente a migração de um Li de um sítio tetraédrico $8a$ para um octaédrico $16c$. Este resultado indica que a partir desta composição $x = 0.250$ (ou próxima a esta composição) iniciam-se migrações de Li de sítios $8a$ para sítios $16c$ no processo experimental de inserção de Li na estrutura espinélio $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$.

Os diferentes arranjos locais de Li das configurações 8-2 e 7-3 são ilustrados

na Figura 6.20 e seus respectivos diagramas de energia relativa são ilustrados na Figura 6.21. Os três arranjos não equivalentes da configuração 8-2 estão ilustrados na Figura 6.20(a) e a ordem energética é $E_{18-2} < E_{28-2} < E_{38-2}$, onde o subscrito é o tipo da configuração. O arranjo mais estável da configuração 7-3 (E_{17-3}) é descrito como E1 na Figura 6.20(b), existem dezenove arranjos não equivalentes desta configuração. Mas o fato do arranjo mais estável da configuração 6-4, ilustrado na Figura 6.20(c), ser menos estável que os arranjos mais estáveis das configurações 8-2 e 7-3 (veja Tabela 6.8 e Figura 6.20) implica que, para cada dois Li inseridos por célula unitária não é energeticamente favorável a migração de dois Li de sítios $8a$ para $16c$. Este resultado indica, adicionalmente, que num processo experimental de inserção de Li, o número de Li migrando de sítios $8a$ para sítios $16c$ é menor que o número de Li inseridos na rede pelo menos nesta composição $\text{Li}_{1.250}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (ou nas proximidades desta composição).

Tabela 6.8: Valores de energia total e relativa ΔE por célula unitária da estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ para o arranjo mais estável de cada configuração.

	Configuração T-O	Energia (eV)	ΔE (eV)
LiTi_2O_4	8-0	-458.350	0.00
	7-1	-456.803	1.55
	6-2	-456.343	2.01
$\text{Li}_{1.125}\text{Ti}_2\text{O}_4$	8-1	-459.989	0.00
	7-2	-459.515	0.47
	6-3	-459.077	0.91
$\text{Li}_{1.250}\text{Ti}_2\text{O}_4$	8-2	-461.630	0.00
	7-3	-462.092	-0.46
	6-4	-461.612	0.02
$\text{Li}_{1.375}\text{Ti}_2\text{O}_4$	8-3	-463.335	0.00
	7-4	-464.503	-1.17

T : número de Li em sítios tetraédricos $8a$.

O : número de Li em sítios octaédricos $16c$.

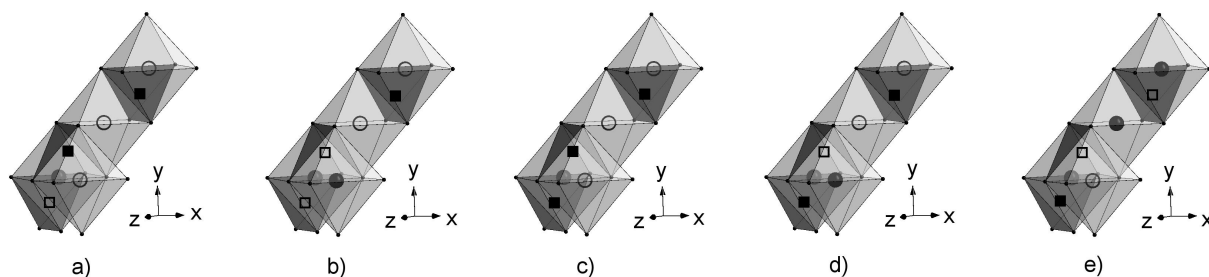


Figura 6.19: Ilustração para cada arranjo de Li mais estável de uma das configurações a) 7-1, b) 6-2, c) 8-1, d) 7-2, e) 6-3. Os círculos são sítios octaédricos $16c$ e os quadrados são sítios tetraédricos $8a$. Os círculos e os quadrados negros são sítios ocupados por Li, enquanto os círculos e os quadrados cinza são sítios vazios.

Para a composição $x = 0.375$ ($\text{Li}_{1.375}\text{Ti}_2\text{O}_4$), os valores das energias relativas para os diferentes arranjos das configurações 8-3 e 7-4 são listadas nas Figuras 6.22(a) e 6.22(b), respectivamente. No diagrama de energia destas configurações pode ser observado

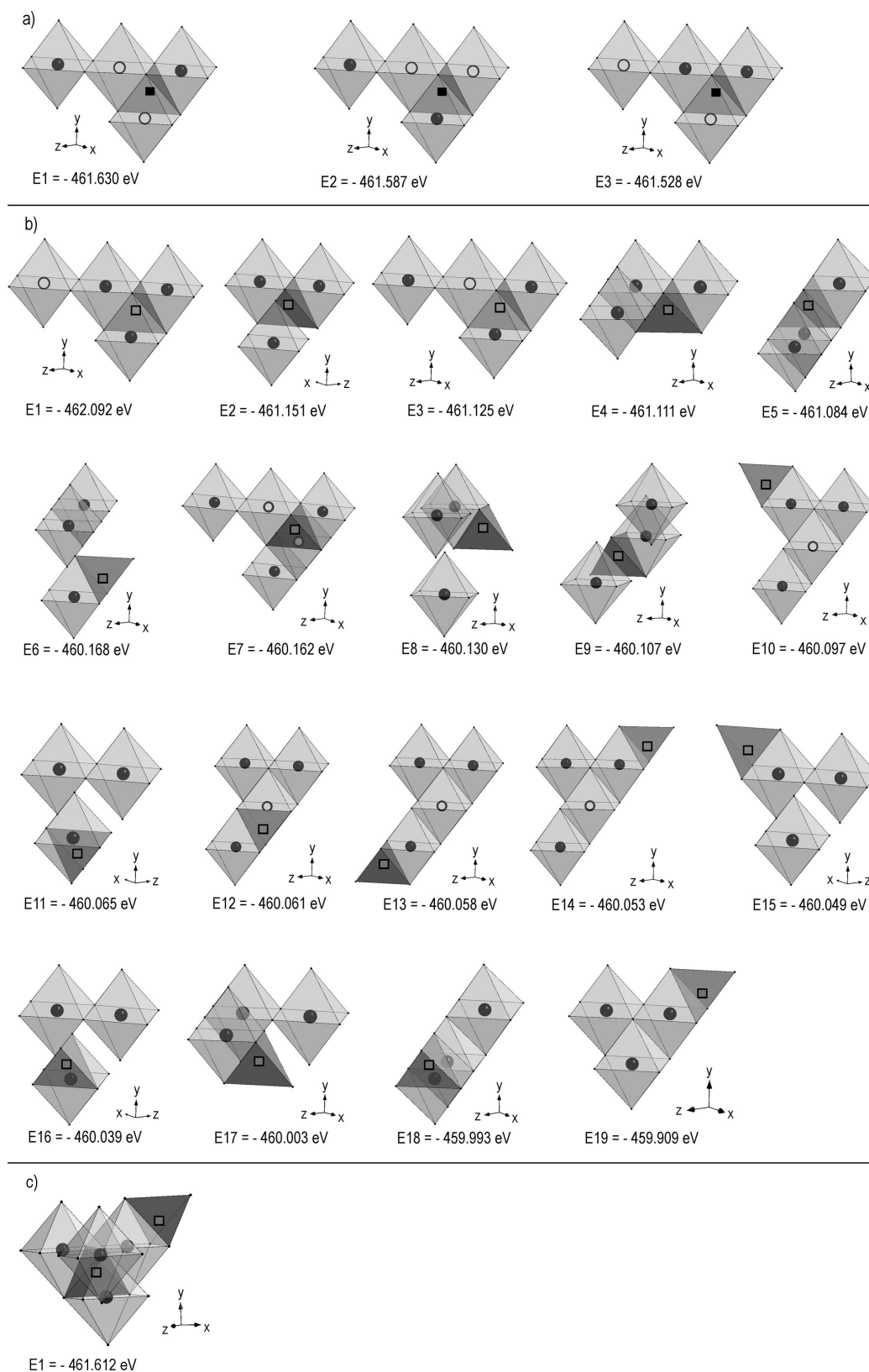


Figura 6.20: (a) Arranjos de Li da configuração 8-2, (b) arranjos de Li da configuração 7-3 e (c) o arranjo mais estável da configuração 6-4 na estrutura $\text{Li}_{1.250}\text{Ti}_2\text{O}_4$. Os círculos são sítios octaédricos $16c$ e os quadrados são sítios tetraédricos $8a$. Os círculos e os quadrados negros são sítios ocupados por Li, enquanto os círculos e os quadrados cinza são sítios vazios. Os valores de energia por célula unitária da estrutura $\text{Li}_{1.250}\text{Ti}_2\text{O}_4$ são apresentados.

que quatro arranjos da configuração 7-4 são mais estáveis que os da configuração 8-3. Considerando somente os arranjos mais estáveis, a estabilização da configuração 8-3 para 7-4 (1.17 eV) é maior em relação à configuração 8-2 para 7-4 (0.46 eV). Isto implica que a migração de 1 Li de um sítio $8a$ para um $16c$ torna-se mais favorável na inserção de 3 Li por célula unitária que na inserção de somente 2 Li. Este resultado indica que, pelo menos até a composição $\text{Li}_{1.375}\text{Ti}_2\text{O}_4$, a migração de Li de sítios $8a$ para sítios $16c$ é favorecida com o aumento do número de Li inseridos experimentalmente na rede.

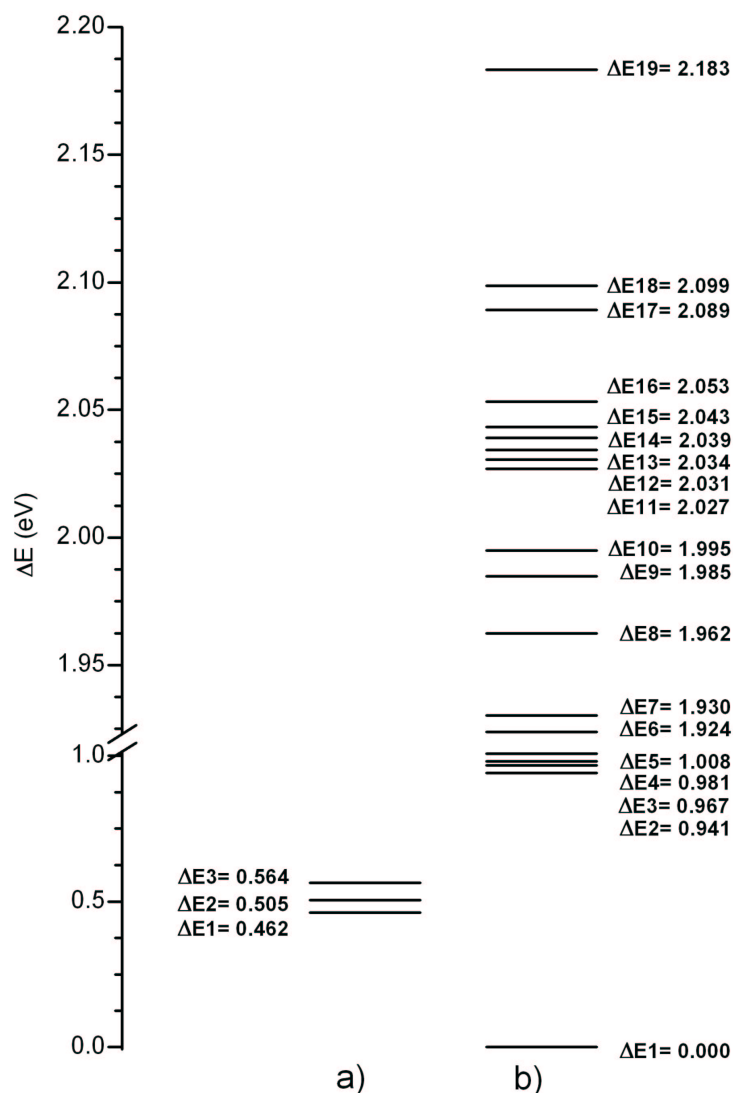


Figura 6.21: Diagrama dos valores de energia relativa por célula unitária $\text{Li}_{1.250}\text{Ti}_2\text{O}_4$ contendo os arranjos de Li não equivalentes das configurações (a) 8-2 e (b) 7-3. As diferenças de energia foram com relação ao arranjo E_{7-3} (-462.092 eV).

A Tabela 6.9 apresenta os valores de energias de intercalação por célula unitária dos arranjos mais estáveis das diferentes configurações em $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.375$), resultando em valores no intervalo de -1.3 a -6.9 eV. Quando os oito Li permanecem nos sítios $8a$, cada Li intercalado no sítio $16c$ contribui com um ganho de estabilidade em aproximadamente 1.4 eV. Entretanto, quando sete ou seis Li são mantidos nos sítios $8a$ a estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.375$) torna-se mais estável em aproximadamente 2.4 eV por Li inserido. Estes resultados indicam que o processo de inserção de Li é favorável em

todo o intervalo estudado.

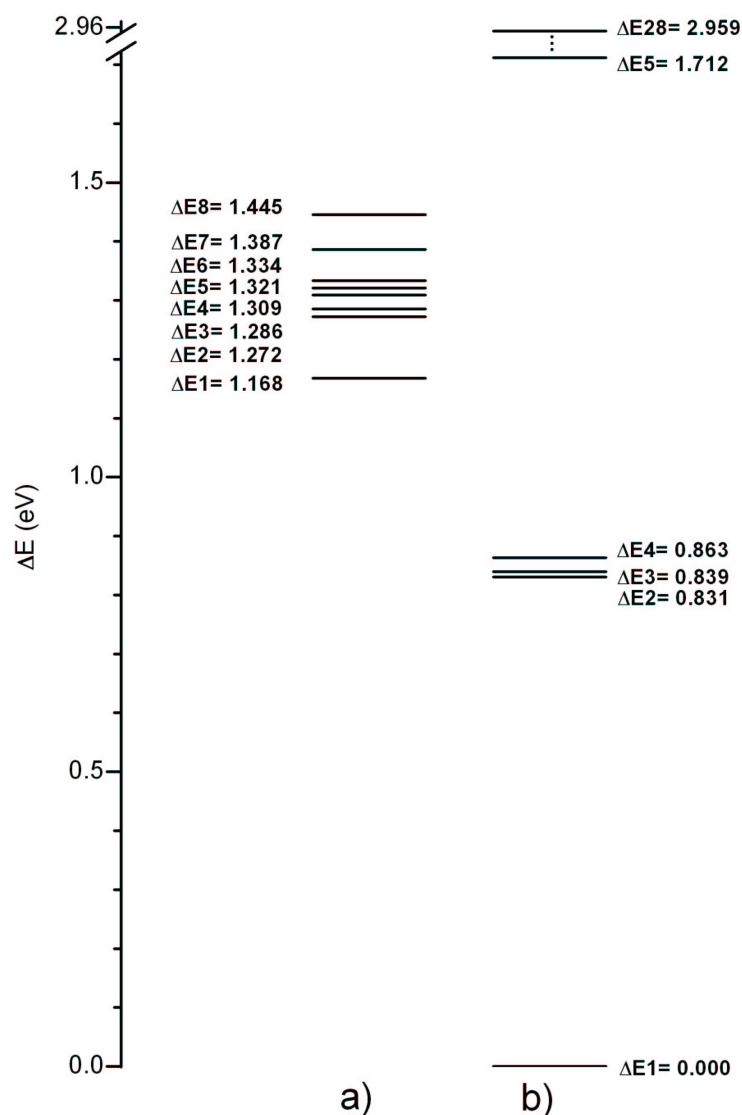


Figura 6.22: Diagrama dos valores de energia relativa por célula unitária $\text{Li}_{1.375}\text{Ti}_2\text{O}_4$ contendo os arranjos de Li não equivalentes das configurações (a) 8-3 e (b) 7-4. As diferenças de energia foram com relação ao arranjo E_{17-4} (-464.503 eV).

Uma análise geral, dos resultados apresentados nas Tabelas 6.8 e 6.9 e nas Figuras 6.19-6.22, mostra que:

- A inserção de Li é favorável energeticamente na rede $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ em todo o intervalo da composição x analisado ($0 \leq x \leq 0.375$).
- Migrações de Li de sítios $8a$ para sítios $16c$ iniciam-se a partir da concentração de Li inseridos $x = 0.250$.
- Estas migrações são favorecidas com o aumento do número de Li inseridos na rede pelo menos até a composição $\text{Li}_{1.375}\text{Ti}_2\text{O}_4$.

Tabela 6.9: Valores de energia de intercalação E_{int} por célula unitária da estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ para os arranjos mais estáveis das diferentes configurações, calculados pela equação 5.1. Os valores de energia para um Li é -0.274 eV.

	LiTi_2O_4	$\text{Li}_{1.125}\text{Ti}_2\text{O}_4$	$\text{Li}_{1.250}\text{Ti}_2\text{O}_4$	$\text{Li}_{1.375}\text{Ti}_2\text{O}_4$
Configuração	8-0	8-1	8-2	8-3
E_{int} (eV)	0.00	-1.37	-2.73	-4.16
Configuração	7-1	7-2	7-3	7-4
E_{int} (eV)	0.00	-2.44	-4.74	-6.88
Configuração	6-2	6-3	6-4	
E_{int} (eV)	0.00	-2.46	-4.72	

6.2.2 - Caminhos de difusão

Em um processo de inserção de Li na estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), pode-se supor que em uma determinada concentração x se mantém aproximadamente constante durante um intervalo de tempo Δt , e que neste intervalo ocorram migrações de Li em sítios tetraédricos $8a$ para sítios octaédricos $16c$.

Baseado na suposição acima, para uma dada concentração x de Li, diferentes caminhos de difusão de Li podem ser investigados teoricamente com o objetivo de identificar quais os caminhos são mais favoráveis energeticamente. As possibilidades de caminhos de migração podem ser divididas em quatro diferentes classes:

1) Caminhos de difusão de Li envolvendo os arranjos mais estáveis de cada configuração, isto é, difusão de Li de um sítio $8a$ do arranjo mais estável da configuração inicial até um sítio $16c$ formando o arranjo mais estável da configuração final. Por simplicidade, um caminho desta classe é rotulado como Caminho 1 da classe ($+\rightarrow +$), ou simplesmente, Caminho $1_{(+ \rightarrow +)}$.

Supondo que durante um processo experimental de inserção de Li é formado um largo intervalo de diferentes arranjos locais de Li, devido às tensões internas provocadas pela aplicação de diferença de potencial, então pode-se também considerar migrações de Li de sítios $8a$ para $16c$ envolvendo arranjos menos estáveis, desde que tais migrações sejam favoráveis energeticamente. A investigação das possibilidades de caminhos de migração envolvendo arranjos menos estáveis pode ser seguida nas classes:

2) Caminhos de difusão de Li de sítios $8a$ do arranjo mais estável da configuração inicial até sítios $16c$ formando arranjos menos estáveis. Um caminho desta classe é rotulado como um Caminho $2_{(+ \rightarrow -)}$.

3) Caminhos de difusão de Li de sítios $8a$ de arranjos menos estáveis até sítios $16c$ formando o arranjo mais estável da configuração final. Um caminho desta classe é chamado como um Caminho $3_{(- \rightarrow +)}$.

4) Caminhos de difusão de Li de sítios $8a$ em arranjos menos estáveis até sítios $16c$ formando outros arranjos menos estáveis. Um caminho desta classe é classificado como um Caminho $4_{(- \rightarrow -)}$.

Devido os resultados previamente obtidos no processo de intercalação, na qual os deslocamentos de Li de sítios $8a$ para sítios $16c$ são favorecidos a partir da concentração $x = 0.250$, então os caminhos de migração de Li foram analisados nas concentrações $x = 0.250$ e 0.375 .

6.2.2.1 - Caminhos de difusão na estrutura $\text{Li}_{1.250}\text{Ti}_2\text{O}_4$

6.2.2.1.1 - Caminhos $1_{(+ \rightarrow +)}$

Considerando os Caminhos $1_{(+ \rightarrow +)}$, para a composição $x = 0.250$, no arranjo $E1_{8-2}$ um Li difunde de um sítio $8a$ até um sítio $16c$ formando o arranjo $E1_{7-3}$, este caminho de migração é chamado como *Caminho 1.1*. Para a composição $x = 0.375$, um Li difunde de um sítio $8a$ no arranjo $E1_{8-3}$ até um sítio $16c$ formando o arranjo $E1_{7-4}$, este caminho é chamado como *Caminho 1.2*.

Os resultados obtidos do *Caminho 1.1* são esboçados e ilustrados na Figura 6.23. Para desenvolver os Caminhos $1_{(+ \rightarrow +)}$ na estrutura $Li_{1.250}Ti_2O_4$ são necessárias pelos menos duas migrações de dois diferentes Li, como será detalhadamente explicado a seguir. Caminhos de migração pertencentes à classe do *Caminho 1.1* foram analisados e divididos em três subclasses:

Caminho 1.1a, iniciando do arranjo mais estável da configuração 8-2 ($E1_{8-2}$), um Li foi migrado de um sítio $8a$ para um sítio adjacente $16c$ formando o arranjo $E3_{7-3}$, em seguida, deste arranjo um Li migra de outro sítio $16c$ para um sítio adjacente também $16c$, formando o arranjo mais estável da configuração 7-3 ($E1_{7-3}$) como ilustrado na Figura 6.23(a).

Caminho 1.1b, iniciando também do arranjo $E1_{8-2}$, um Li migra de um sítio $16c$ para outro sítio adjacente $16c$ formando o arranjo $E3_{8-2}$, depois, um Li foi migrado de um sítio $8a$ para um sítio $16c$, formando também o arranjo final $E1_{7-3}$, como ilustrado na Figura 6.23(b).

Caminho 1.1c, nesta subclasse os dois Li envolvidos na difusão dos *Caminhos 1.1a* e *1.1b* migram simultaneamente. A superfície ilustrada na Figura 6.23(c) é um ajuste numérico de 36 pontos de energia nesta área. Estes pontos são valores calculados de diferentes possibilidades de migrações simultâneas destes dois Li. Observe que os *Caminhos 1.1a* e *1.1b* podem ser considerados numericamente como casos particulares do *Caminho 1.1c*, isto é, o perfil de energia dos *Caminhos 1.1a* e *1.1b* são curvas contidas nesta superfície. A curva de energia da primeira etapa do *Caminho 1.1a* (primeiro gráfico da Figura 6.23(a)) é a curva de extremo frontal esquerdo da superfície, e a curva da segunda etapa do *Caminho 1.1a* (segundo gráfico da Figura 6.23(a)) é a curva de extremo frontal direito da superfície. A curva de energia da primeira etapa do *Caminho 1.1b* (primeiro gráfico da Figura 6.23(b)) é a curva de extremo de fundo esquerdo da superfície, e a curva da segunda etapa do *Caminho 1.1b* (segundo gráfico da Figura 6.23(b)) é a curva de extremo de fundo direito da superfície.

Uma análise dos resultados mostra que a primeira etapa do *Caminho 1.1a* está associada a um aumento contínuo da energia $E1_{8-2}$ para $E3_{7-3}$ (0.50 eV), enquanto a segunda etapa apresenta uma alta barreira de potencial 3.92 eV para formar o arranjo $E1_{7-3}$. Este comportamento na energia corresponde a diferentes migrações que estão associadas à sobreposição de densidade da nuvem eletrônica do Li com as dos oxigênios vizinhos no caminho de migração. Na primeira etapa, um Li migra de um sítio $8a$ para um $16c$ e, na metade deste percurso, cruza o centro de um triângulo formado por três oxigênios equidistantes, sem causar significantes modificações estruturais. Entretanto, esta etapa apresenta uma baixa barreira de potencial. A distância do Li no centro do triângulo para cada um dos três oxigênios é de 1.86 Å. Na segunda etapa, outro Li migra entre sítios octaédricos adjacentes passando, na metade do percurso, entre dois oxigênios, aumentando a distância entre estes oxigênios de 3.07 para 3.28 Å devido à forte repulsão com a nuvem eletrônica do Li, pois a distância do Li neste ponto para cada um dos dois oxigênios passa de 1.53 para 1.64 Å.

Na primeira etapa do *Caminho 1.1b*, ocorre a migração de Li entre sítios octaédricos. A sobreposição da densidade eletrônica do Li com as dois oxigênios é máxima

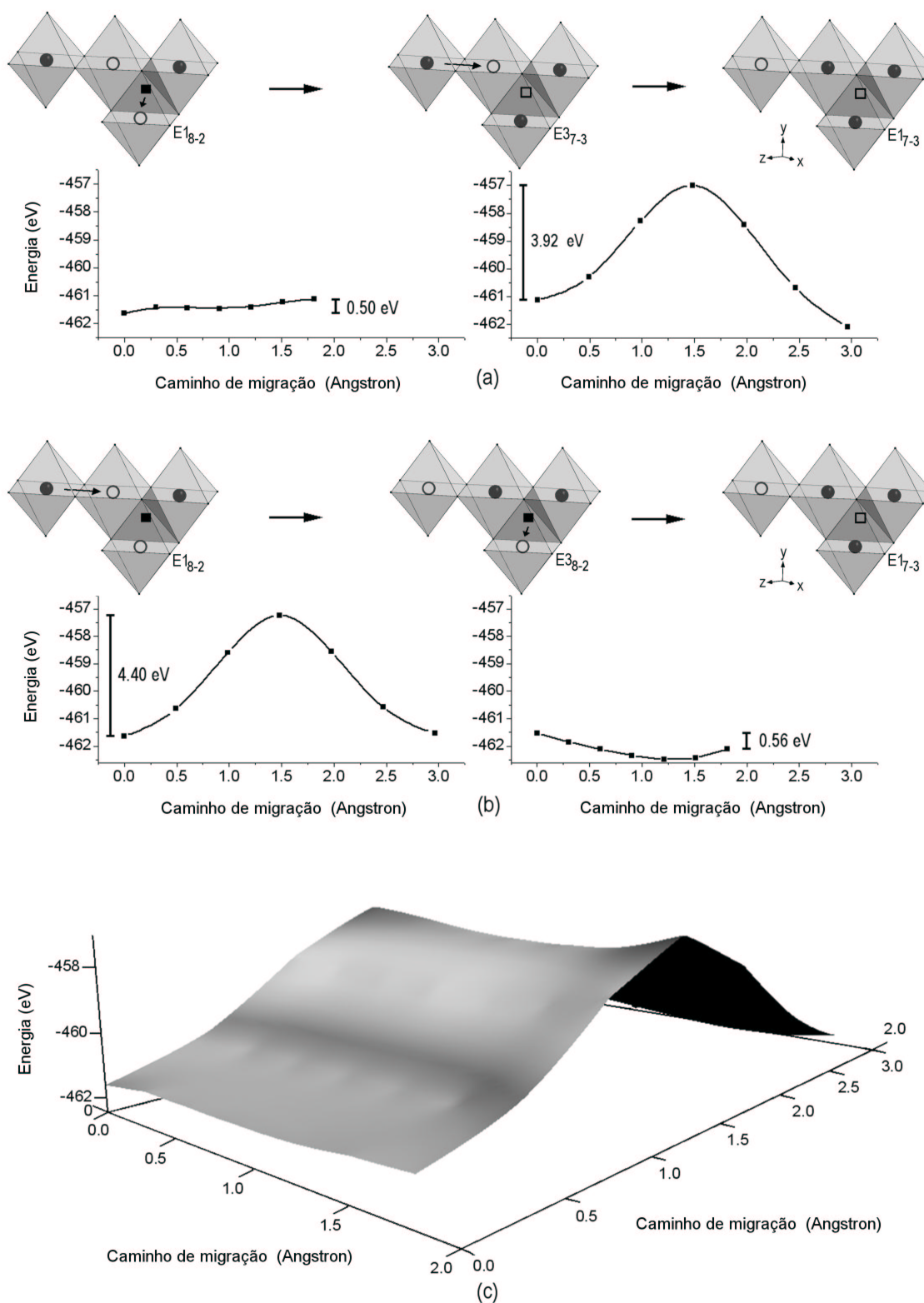


Figura 6.23: Perfil de energia dos caminhos de migração de Li na classe 1) para a estrutura $\text{Li}_{1.250}\text{Ti}_2\text{O}_4$: (a) *Caminho 1.1a* envolvendo duas migrações do arranjo E_{18-2} para o E_{17-3} ; (b) *Caminho 1.1b* envolvendo outras duas migrações do E_{18-2} para o E_{17-3} ; (c) *Caminho 1.1c*; superfície de energia descrevendo diversas possibilidades de caminhos simultâneos de Li.

na metade do percurso, causando uma alta barreira de energia de 4.40 eV e também, um aumento na distância entre estes oxigênios de 3.07 para 3.29 Å. Na segunda etapa, o Li migra do sítio $8a$ para o sítio $16c$ sem barreira de energia. Este último caminho de migração é o mesmo caminho da primeira etapa do *Caminho 1.1a*. O fato deste caminho não apresentar barreira está relacionado com seu diferente arranjo local de Li. Como pode ser visto na primeira etapa do *Caminho 1.1a* (primeiro gráfico da Figura 6.23(a)), a migração do Li do sítio $8a$ para o sítio $16c$ é iniciado a partir do arranjo $E1_{8-2}$. Neste arranjo, o Li do sítio $8a$ é repellido por somente um Li de um sítio adjacente $16c$. Já na segunda etapa do *Caminho 1.1b* (segundo gráfico da Figura 6.23(b)), a migração do Li do sítio $8a$ para o sítio $16c$ é iniciado a partir do arranjo $E3_{8-2}$. Neste arranjo o Li do sítio $8a$ é repellido por dois Li de sítios adjacentes $16c$.

No *Caminho 1.1c*, ilustrado na Figura 6.23(c), a formação do arranjo $E1_{7-3}$ a partir do arranjo $E1_{8-2}$ envolve uma mínima barreira de energia de 3.84 eV. Esta alta barreira é devido à migração entre sítios octaédricos $16c$.

Estes resultados implicam que, no percurso de migração de Li entre sítios, os oxigênios vizinhos contribuem para a barreira de energia enquanto o número de Li vizinhos contribui na diminuição da barreira, devido à ação das forças repulsivas.

6.2.2.1.2 - Caminhos $2_{(+ \rightarrow -)}$ e $4_{(- \rightarrow -)}$

Como pode ser vista na Figura 6.21, a estrutura $Li_{1.250}Ti_2O_4$ tem somente um arranjo da configuração 7-3 ($E1_{7-3}$) mais estável que os arranjos da configuração 8-2. Nota-se, que para esta composição não há possibilidades de caminhos de migração das classes $2_{(+ \rightarrow -)}$ e $4_{(- \rightarrow -)}$, desde que tais caminhos sejam favoráveis energeticamente, ou seja, desde que o arranjo da configuração final seja mais estável que o arranjo da configuração inicial.

6.2.2.1.3 - Caminhos $3_{(- \rightarrow +)}$

Considerando os Caminhos $3_{(- \rightarrow +)}$, para $x = 0.250$, restam então somente duas possibilidades de caminhos (veja a Figura 6.21); primeira, um Li ou mais Li, se necessário, migram inicialmente do arranjo $E2_{8-2}$ até formar o arranjo mais estável da configuração 7-3 ($E1_{7-3}$), formando o caminho de migração chamado de *Caminho 3.1*. Segunda possibilidade, um Li (ou mais) migra a partir do arranjo $E3_{8-2}$ até formar o arranjo $E1_{7-3}$, formando o caminho chamado de *Caminho 3.3*.

a) *Caminhos 3.1*

Os resultados obtidos do *Caminho 3.1* são esboçados e ilustrados na Figura 6.24. Para realizar o *Caminho 3.1* são necessárias pelos menos duas migrações de dois diferentes Li, similar ao *Caminho 1.1* (Figura 6.23). Caminhos de migração pertencentes à classe do *Caminho 3.1* também foram analisados e divididos em três subclasses:

Caminho 3.1a, ilustrado na Figura 6.24(a), a partir de um dos arranjos menos estáveis da configuração 8-2, o arranjo $E2_{8-2}$, um Li foi migrado de um sítio $8a$ para um sítio adjacente $16c$ formando o arranjo $E3_{7-3}$, em seguida, deste arranjo, um Li foi migrado de outro sítio $16c$ para um sítio adjacente também $16c$, formando o arranjo mais estável da configuração 7-3 ($E1_{7-3}$). Este caminho apresenta um aumento contínuo da energia $E2_{8-2}$ para $E3_{7-3}$ (0.46 eV), enquanto a segunda etapa apresenta uma alta barreira de 3.92 eV para formar o arranjo $E1_{7-3}$. Esta etapa é conseqüentemente a mesma segunda etapa do *Caminho 1.1a*. Este comportamento na energia, como já foi comentado na seção 6.2.2.1.1, corresponde à forte sobreposição da densidade eletrônica do Li com as dos dois oxigênios vizinhos no caminho de migração. Na primeira etapa, similar à

primeira etapa do *Caminho 1.1a*, um Li migra de um sítio $8a$ para um $16c$ e, ao longo deste percurso, cruza o centro de um triângulo formado por três oxigênios equidistantes sem causar significantes modificações estruturais e, conseqüentemente, apresentando uma baixa barreira de potencial.

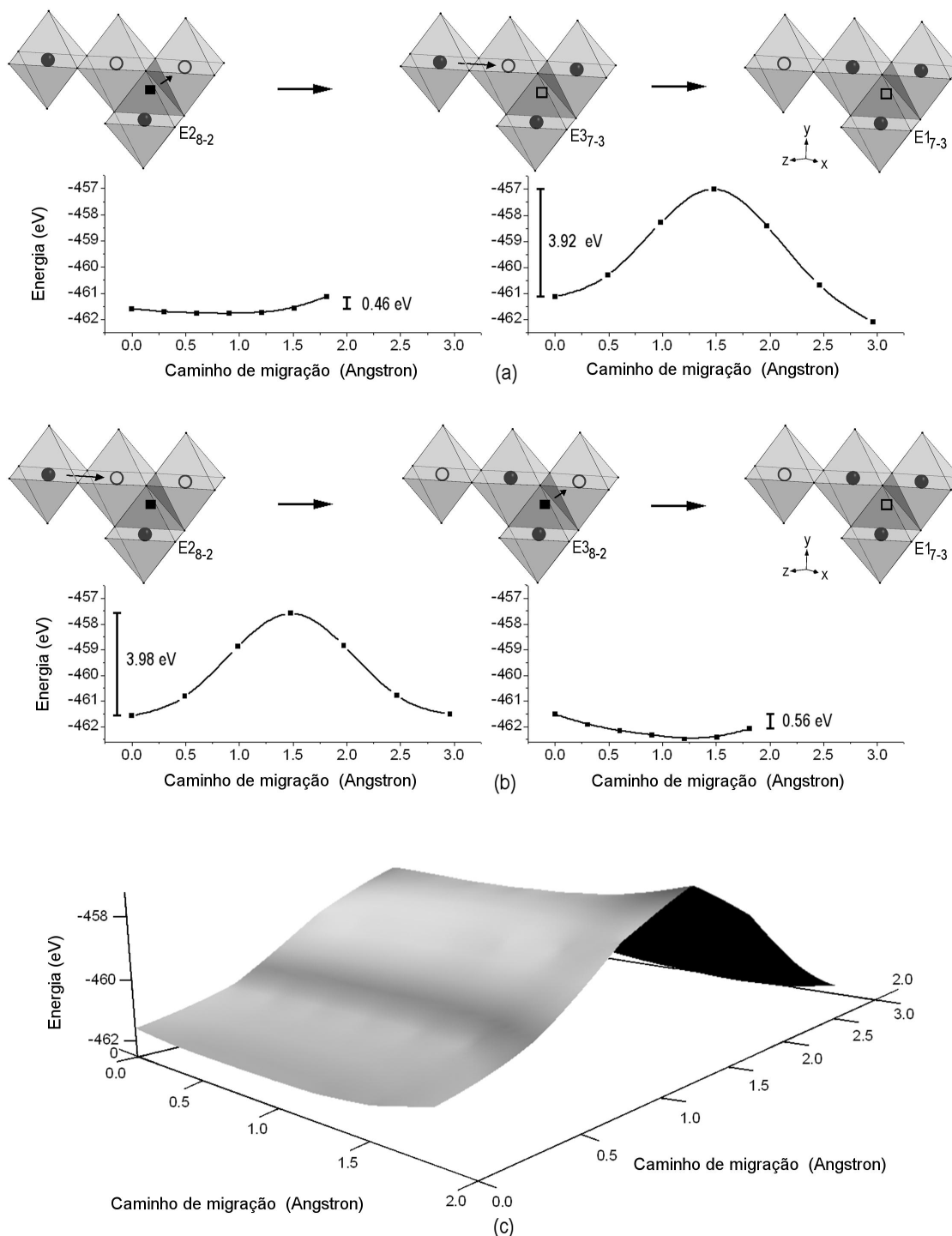


Figura 6.24: Perfil de energia dos caminhos de migração de Li na classe 3) para a estrutura $\text{Li}_{1.250}\text{Ti}_2\text{O}_4$: (a) *Caminho 3.1a* envolvendo duas migrações do arranjo E_{28-2} para o E_{17-3} ; (b) *Caminho 3.1b* envolvendo outras duas migrações do E_{28-2} para o E_{17-3} ; (c) *Caminho 3.1c*; superfície de energia descrevendo diversas possibilidades de caminhos simultâneos de Li.

Caminho 3.1b, ilustrado na Figura 6.24(b), iniciando também do arranjo $E_{2_{8-2}}$, um Li migra de um sítio $16c$ para outro sítio $16c$, formando o arranjo $E_{3_{8-2}}$, depois, um Li migra de um sítio $8a$ para um sítio $16c$, formando assim também o arranjo $E_{1_{7-3}}$. No primeiro gráfico da Figura 6.24(b) é esboçado o perfil de energia na primeira etapa do *Caminho 3.1b*, similar à primeira etapa do *Caminho 1.1b* (primeiro gráfico da Figura 6.23(b)), onde ocorre a migração de Li entre sítios octaédricos $16c$ por uma alta barreira de energia de 3.98 eV, ocorrendo também, um aumento na distância de 3.07 para 3.29 Å entre os dois oxigênios na metade do percurso. A segunda etapa do *Caminho 3.1b*, conseqüentemente, é a mesma do *Caminho 1.1b*, observe os segundos gráficos das Figuras 6.23(b) e 6.24(b).

Caminho 3.1c, os dois Li envolvidos na difusão dos *Caminhos 3.1a* e *3.1b* migram simultaneamente a partir do arranjo $E_{2_{8-2}}$ até formar o arranjo final $E_{1_{7-3}}$. A superfície ilustrada na Figura 6.24(c) é um ajuste numérico de também 36 pontos de energia nesta área. Estes pontos são valores calculados de diferentes possibilidades de migrações simultâneas destes dois Li. Este caminho envolve uma mínima barreira de potencial de 3.77 eV, esta alta barreira é devido à forte sobreposição da densidade eletrônica do Li com as dos dois oxigênios na metade do percurso de migração entre sítios octaédricos $16c$.

b) *Caminhos 3.3*

A difusão de Li a partir do arranjo $E_{3_{8-2}}$ até formar o arranjo $E_{1_{7-3}}$, envolve somente uma migração de Li entre sítios tetraédrico e octaédrico. Este caminho já foi descrito na segunda etapa de cada um dos *Caminhos 1.1b* e *3.1b*, como mostram os segundos gráficos das Figuras 6.23(b) e 6.24(b). Então, este *Caminho 3.3* pode ser considerado como um segmento dos *Caminhos 1.1b* e *3.1b*.

6.2.2.2 - Caminhos de difusão na estrutura $\text{Li}_{1.375}\text{Ti}_2\text{O}_4$

Para a composição $x = 0.375$, quatro arranjos da configuração 7-4 são mais estáveis que os oito arranjos da configuração 8-3 (veja a Figura 6.22), e conseqüentemente, há várias possibilidades de caminhos de migração de Li entre ambas as configurações. Devido às várias possibilidades, foram selecionados quatro caminhos de difusão, um caminho para cada classe. Na seleção dos caminhos foi usado como critério escolher o caminho de difusão que envolve um menor número de migrações de Li entre sítios adjacentes na estrutura $\text{Li}_{1.375}\text{Ti}_2\text{O}_4$.

6.2.2.2.1 - Caminhos $1_{(+ \rightarrow +)}$

O caminho de difusão de Li a partir do arranjo $E_{1_{8-3}}$ até o arranjo final $E_{1_{7-4}}$ envolve pelos menos três caminhos de migração entre sítios adjacentes, duas migrações entre sítios $16c$ e uma migração entre sítios $8a$ e $16c$, sendo este caminho rotulado como *Caminho 1.2a*. O perfil de energia da migração inicial ($E_{1_{8-3}}$) entre sítios octaédricos, esboçado na Figura 6.25, já é suficiente para mostrar que este caminho de difusão possui no mínimo uma alta barreira de potencial de 4.22 eV, ou seja, não é um caminho favorável para a difusão de Li. Uma forte sobreposição da densidade eletrônica do Li e das densidades dos dois oxigênios durante a migração causa uma alta barreira de potencial, onde a sobreposição é máxima na metade do percurso pelo fato do Li se encontrar no ponto de mínima distância entre os dois oxigênios. Este comportamento de alta barreira na migração de Li entre sítios $16c$ adjacentes também ocorre, como já discutido, para a estrutura com composição $x = 0.250$. Isto indica que tal comportamento pode não ocorrer somente para as tais concentrações x estudadas aqui, mas sim podendo ocorrer

para outros valores de x no intervalo $0 \leq x \leq 1$.

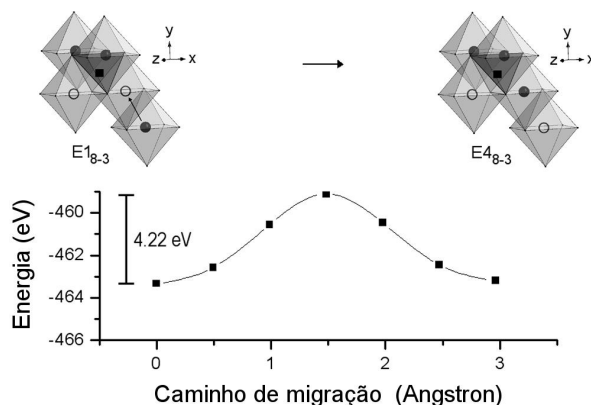


Figura 6.25: Perfil de energia de um segmento do *Caminho 1.2a* (caminho da classe 1) na estrutura $\text{Li}_{1.375}\text{Ti}_2\text{O}_4$ envolvendo migração de Li num sítio octaédrico do arranjo E_{18-3} para outro sítio octaédrico, e conseqüentemente, formando o arranjo E_{48-3} .

6.2.2.2.2 - Caminhos $2_{(+ \rightarrow -)}$

O caminho de difusão de Li a partir do arranjo E_{18-3} até a formação do arranjo E_{37-4} envolve pelo menos três caminhos de migração entre sítios $8a$ e $16c$, como ilustrado na Figura 6.26(a). Este caminho é chamado de *Caminho 2.2* e envolve três migrações: *i*) o Li do sítio $8a$ Tet1 (quadrado negro) migra para o sítio $16c$ Oct4 (círculo branco), *ii*) o Li do sítio $8a$ Tet2 (quadrado negro) migra para o sítio $16c$ Oct5 (círculo branco) e *iii*) o Li do sítio $16c$ Oct1 (círculo negro) migra para o sítio $8a$ Tet2.

a) *Caminho 2.2a*

O *Caminho 2.2* foi investigado em duas subclasses. O caminho da primeira subclasse, chamado *Caminho 2.2a* e ilustrado na Figura 6.26, envolveu três etapas de migração consecutivas: na primeira etapa, um Li migra do sítio $8a$ Tet1 para o sítio $16c$ Oct4 através dos pontos 1, 2, 3, 4 e 5. Na segunda etapa, um Li migra do sítio $8a$ Tet2 para o sítio $16c$ Oct5 através dos pontos 1', 2', 3', 4' e 5'. Na terceira etapa, um Li migra do sítio $16c$ Oct1 para o sítio $8a$ Tet2, através dos pontos 1'', 2'', 3'', 4'' e 5''. Esta forma de caminho apresenta uma baixa barreira de energia de 0.54 eV, quando comparada com a barreira de 4.22 eV de uma segmento do *Caminho 1.2* (Figura 6.25) envolvendo migração de Li entre sítios octaédricos, como pode ser visto na curva que ilustra o *Caminho 2.2a* do gráfico na Figura 6.26(b). Esta baixa barreira de potencial se deve ao fato dos Li migrarem somente entre sítios $8a$ e $16c$, passando pelo centro de um triângulo formado por três oxigênios, sem causar uma forte sobreposição das nuvens eletrônicas dos Li e destes oxigênios vizinhos. Isto ocorre devido à maior distância entre Li e oxigênios (1.86 Å) que a distância (1.64 Å) que envolvem migrações de Li somente entre sítios $16c$.

b) *Caminho 2.2b*

O caminho da segunda subclasse, chamado *Caminho 2.2b*, envolve uma possibilidade de migrações simultâneas dos Li envolvidos. Em um primeiro passo, os Li dos sítios Tet1, Tet2 e Oct1 migram simultaneamente para os pontos 1, 1' e 1'' respectivamente. No segundo passo, estes Li dos pontos 1, 1' e 1'' migram simultaneamente para os pontos 2, 2' e 2'', respectivamente, e assim sucessivamente até formar o arranjo E_{37-4} . Este caminho contínuo *Caminho 2.2b* apresenta um barreira de 0.48 eV, menor que a

barreira do *Caminho 2.2a*, e também é mais realístico que o *Caminho 2.2a*, pelo fato das forças repulsivas agirem sobre os três Li ao mesmo tempo. Veja a curva *Caminho 2.2b* do gráfico na Figura 6.26(b).

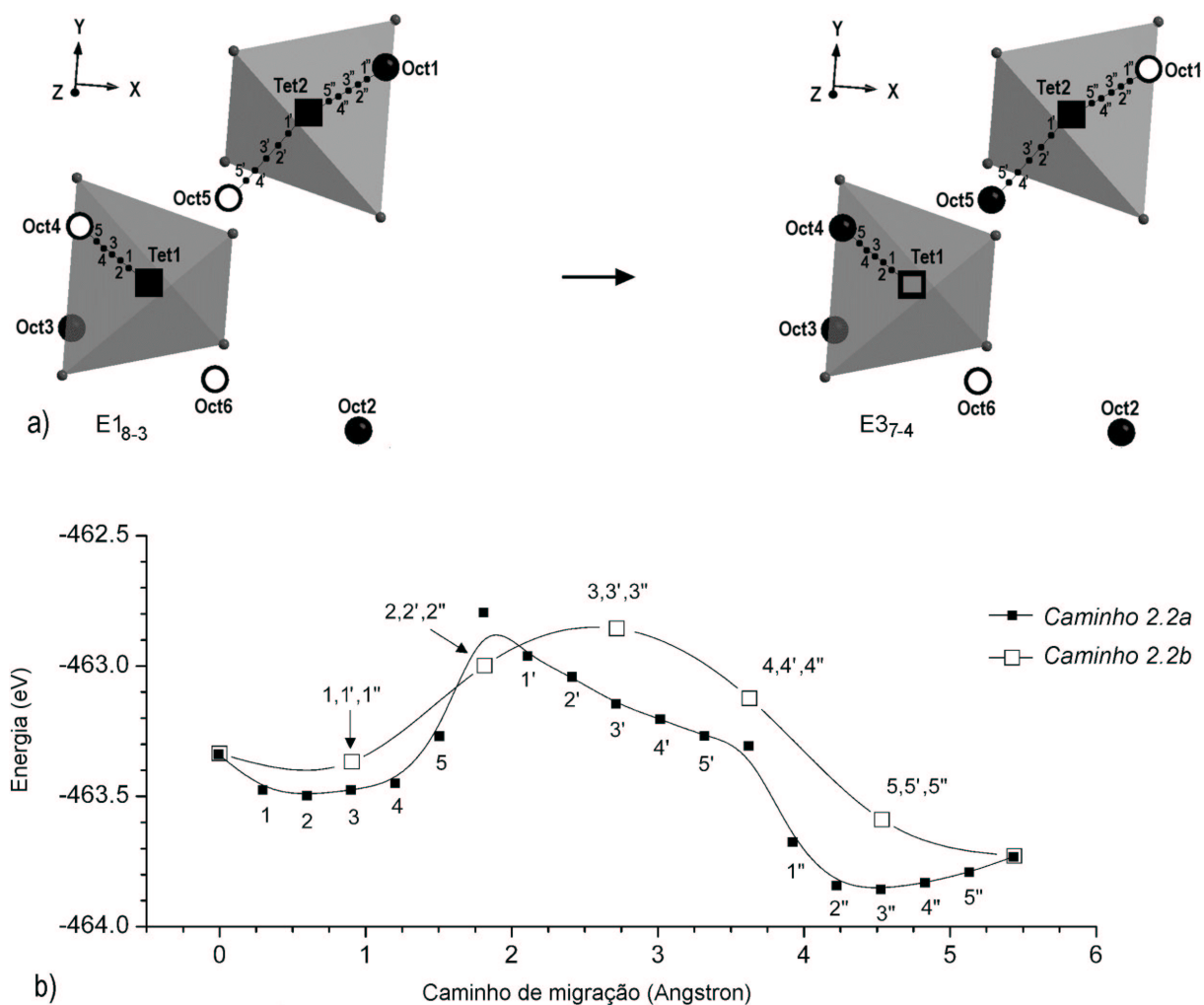


Figura 6.26: a) Ilustração do *Caminho 2.2* da classe 2) na estrutura $\text{Li}_{1.375}\text{Ti}_2\text{O}_4$, que envolve três migrações entre sítios $8a$ e $16c$, iniciando do arranjo E_{18-3} até a formação do arranjo E_{37-4} . b) Perfil de energia do *Caminho 2.2a* (quadrados negros) e do *Caminho 2.2b* (quadrados brancos).

6.2.2.2.3 - Caminhos $3_{(- \rightarrow +)}$

Os caminhos da classe 3) para a composição $x = 0.375$ são rotulados como *Caminhos 3.2*. A Figura 6.27(a) ilustra um caminho de migração de Li de um sítio $8a$ do arranjo E_{8-3} para um sítio $16c$ formando o arranjo E_{17-4} , descrito como *Caminho 3.2a*. Este caminho envolve somente uma migração sem barreira de potencial do sítio $8a$ para o $16c$, resultando o arranjo E_{17-4} 1.44 eV mais estável que o E_{8-3} .

6.2.2.2.4 - Caminhos $4_{(- \rightarrow -)}$

Os caminhos da classe 4) para a estrutura $\text{Li}_{1.375}\text{Ti}_2\text{O}_4$ são rotulados como *Caminhos 4.2*. A Figura 6.27(b) ilustra um caminho de migração de Li de um sítio $8a$ do arranjo E_{48-3} para um sítio $16c$ formando o arranjo E_{27-4} , descrito como *Caminho 4.2a*. Este caminho também envolve somente uma migração sem barreira de potencial do sítio

tetraédrico para octaédrico, resultando o arranjo final (E_{2-4}), que é 0.48 eV mais estável que o arranjo E_{4-3} .

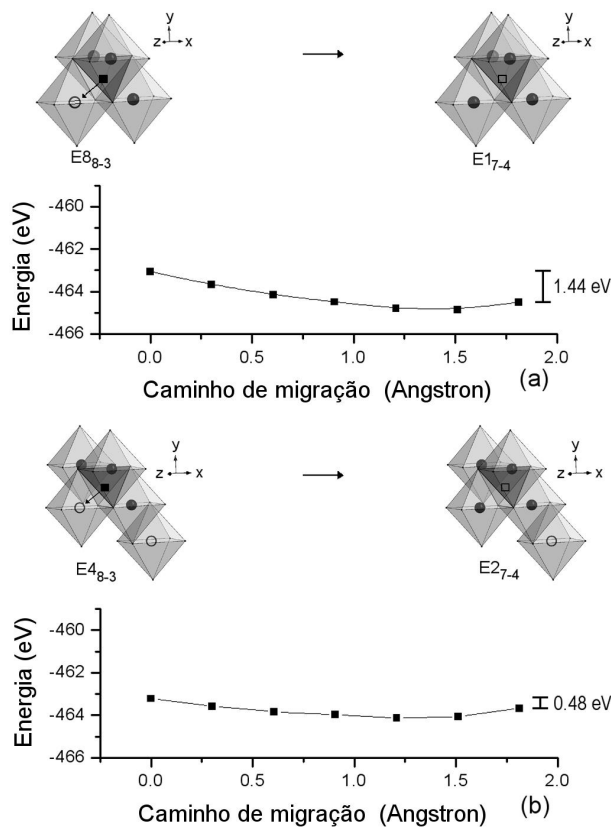


Figura 6.27: Perfil de energia de caminhos de difusão das classes 3) e 4) para a concentração de Li $x = 0.375$: (a) *Caminho 3.2a* envolvendo a migração de Li em um sítio tetraédrico $8a$ do arranjo E_{8-3} para um sítio octaédrico $16c$ formando o arranjo E_{17-4} . (b) *Caminho 4.2a* envolvendo a migração de Li em um sítio $8a$ do arranjo E_{4-3} para um sítio $16c$ formando o arranjo E_{27-4} .

O processo de rearranjo E_{8-3} para E_{17-4} está associado a uma estabilização de 1.44 eV que é maior que a do processo de arranjo E_{4-3} para E_{27-4} (0.48 eV). Isto é devido ao fato de que o Li do sítio $8a$ no arranjo E_{8-3} é repelido por três Li vizinhos de sítios $16c$ adjacentes como apresentados na ilustração da Figura 6.27(a). O Li do sítio $8a$ no arranjo E_{4-3} é repelido também por três Li de sítios $16c$, mas somente dois Li são de sítios adjacentes, como ilustrados na Figura 6.27(b). Isto implica que a força de repulsão sobre o Li do sítio $8a$ no arranjo E_{8-3} é maior que sobre o Li do sítio $8a$ no arranjo E_{4-3} , tornando-se assim a migração de Li no *Caminho 3.2a* (Figura 6.27(a)) mais favorável que no *Caminho 4.2a* (Figura 6.27(b)).

O *Caminho 4.2a* pode ser considerado como um segmento do *Caminho 1.2a* porque é continuidade do caminho da Figura 6.25.

É importante associar a barreira de potencial com o coeficiente de difusão ao longo de vários caminhos de difusão analisados aqui em diferentes configurações. Dado que a frequência de salto do Li Γ é proporcional à exponencial da barreira de ativação (equação 5.3), o coeficiente de difusão D_J pode ser obtido levando-se em conta a distância de migração (equação 5.2). Para a composição $x = 0.250$, os caminhos simultâneos (*Caminho*

1.1c) de E1₈₋₂ para E1₇₋₃, envolve uma mínima barreira de 3.84 eV, enquanto os caminhos simultâneos (*Caminho 3.1c*) de E2₈₋₂ para E1₇₋₃, envolve uma mínima barreira de 3.77 eV. Estes valores elevados de barreira é contribuição da forte sobreposição das nuvens eletrônicas de Li e de dois oxigênios próximos (1.64 Å) quando envolve migração de Li entre sítios octaédricos 16c adjacentes. Os coeficientes D_J obtidos a partir dos valores destas barreiras são da ordem de 10^{-19} cm²s⁻¹ (calculada para 900 °C, equação 5.3). Para a composição $x = 0.375$, a migração de Li entre sítios 16c ilustrada na Figura 6.25, envolve uma barreira de 4.22 eV, na qual este valor também resulta o coeficiente D_J na ordem de 10^{-19} cm²s⁻¹. Entretanto, o *Caminho 2.2*, descrito na Figura 6.26, apresenta uma baixa barreira de 0.48 eV, que resulta no coeficiente $D_J = 2.8 \cdot 10^{-5}$ cm²s⁻¹ (calculada para 900 °C). Dois resultados experimentais de coeficiente de difusão de Li em estruturas de óxidos de titânio podem ser encontrados nas referências^{140,141}. A primeira, usa medidas de difração de nêutrons para a estrutura espinélio Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄, e os valores obtidos de coeficientes de difusão são 1.3, 2.0 e $2.2 \cdot 10^{-6}$ cm²s⁻¹ nas temperaturas 860, 880 e 900 °C, respectivamente. A segunda referência trata-se de um recente estudo, também na estrutura espinélio Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄, que resultou no valor de frequência $\Gamma = 4.9 \cdot 10^8$ s⁻¹ ($D_J \approx 2 \cdot 10^{-7}$ cm²s⁻¹) em torno de 420 K por meio de NMR (Ressonância Magnética Nuclear) e espectroscopia de impedância. Estes resultados podem ser interpretados como uma medida resultante das numerosas possibilidades de migração total comparada com os resultados teóricos desta Tese.

Capítulo 7

Conclusões

7.1 - Fotoluminescência nos tungstatos PbWO_4 , BaWO_4 e SrWO_4

- A construção de modelos periódicos dos compostos PbWO_4 , BaWO_4 e SrWO_4 foi baseada em dados experimentais aqui apresentados mostrando que a intensa emissão FL não é favorável para estruturas altamente ordenadas e nem para estruturas altamente desordenadas, evidenciando que a intensa emissão FL depende do grau de ordem-desordem estrutural em tais compostos.

- Para cada composto foram construídos modelos deformados e um modelo cristalino totalmente ordenado. Os modelos deformados apresentaram distribuições não homogêneas de cargas, resultando na formação de buracos eletrônicos armadilhados em suas redes.

- Para cada composto, foram construídos dois modelos deformados, um modelo deformado pelos deslocamentos de um tungstênio e de um modificador de rede A (Pb, Ba ou Sr) por célula. O outro modelo possui um menor grau de desordem estrutural, pois a deformação deste modelo foi causada somente pelo deslocamento de um modificador de rede A por célula.

- Buracos eletrônicos locais são mais intensos na rede dos modelos deformados com menor grau de desordem, isto é, dos modelos deformados somente pelo deslocamento de um modificador de rede A por célula. Este tipo de desordem na estrutura indica que esta é a condição de deformação mais favorável para a intensa emissão FL quando tal estrutura for submetida a uma excitação eletromagnética. Isto porque os mais intensos buracos são mais prováveis de recombinar com os elétrons excitados para a constituição de decaimentos radiativos.

- O fato dos modelos periódicos, com suas redes deformadas com a desordem somente dos modificadores de rede A, ser mais favorável para a intensa emissão FL, concorda fortemente com os resultados experimentais de FL e Raman, que evidenciaram que as mais intensas emissões FL dos compostos apresentaram desordem somente dos modificadores de redes A.

7.2 - Intercalação e difusão de Li na estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$

Processos de intercalação e difusão de Li foram investigados na estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.375$) por meio de cálculos mecânico-quânticos, baseados na Teoria do Funcional da Densidade com aproximação do gradiente generalizado GGA. Os resulta-

dos teóricos apresentaram uma compreensão aprofundada, identificando os estágios mais favoráveis do processo de difusão que não podem ser identificados experimentalmente durante a inserção e extração do Li no sólido. Várias possibilidades de caminhos de migração de Li e suas respectivas barreiras de potencial foram analisadas em diferentes rearranjos locais de Li para cada composição considerada. Os principais resultados podem ser resumidos:

i) Cálculos predizem que a estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ torna-se mais estável após o processo de inserção de Li em sítios *16c* para todo o intervalo estudado de x , enquanto que o processo de difusão de Li entre sítios tetraédricos *8a* e octaédricos *16c* são energeticamente favoráveis somente a partir da composição $x \geq 0.250$. Este fato, além de apontar que a difusão de Li só ocorre após a inserção de Li na rede, também aponta que, pelo menos até a composição $x = 0.375$, o número de Li migrando entre sítios *8a* e *16c* é menor que o número de Li inseridos na rede, existindo um equilíbrio da razão de Li migrados/inseridos na qual a estrutura melhor se estabiliza.

ii) O processo de difusão de Li a partir do arranjo local mais estável de uma configuração inicial, formando o arranjo mais estável da configuração final, envolvem pelo menos uma migração entre sítios *16c*. Isto ocorre desde que o critério do caminho de difusão seja o menor caminho possível. As migrações entre sítios *16c* apresentam altas barreiras em torno de 4 eV, implicando uma forte sobreposição das nuvens eletrônica do Li migrante e de dois oxigênios na metade do caminho de migração. Isto causa um aumento da carga negativa do Li, além de aumentar a distância entre os dois oxigênios, devido à repulsão com a nuvem eletrônica do Li.

iii) Os Li alojados em arranjos locais menos estáveis tornam-se livres para a difusão com menor custo energético que os Li alojados em arranjos mais estáveis. Isto se deve pelos Li em arranjos mais estáveis estarem mais fortemente ligados que os Li em arranjos menos estáveis. Entretanto, os caminhos de difusão em arranjos menos estáveis, envolvendo migrações de Li entre sítios *8a* e *16c*, são mais favoráveis porque os Li migram sem ou com baixas barreiras de potencial (≈ 0.5 eV). Isto ocorre quando os Li passam através do centro de um triângulo cujos vértices são constituídos por três oxigênios, que praticamente não causam modificação estrutural.

Capítulo 8

Sugestões para futuros trabalhos

- Pesquisar intensivamente as inúmeras possibilidades de migração de Li a partir do arranjo mais estável de uma determinada configuração inicial para a formação do arranjo mais estável da configuração final envolvendo somente migrações entre sítios $8a$ e $16c$, não considerando o critério do caminho de difusão como menor caminho possível.
- Investigar as composições $0.375 < x \leq 1.000$ na estrutura $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$.
- Investigar migrações mais de um Li simultaneamente com o objetivo de identificar as condições para difusão com mínima barreira de energia possível.
- Desenvolver uma teoria analítica para calcular diretamente o número e quais os arranjos não equivalentes para cada composição.
- Investigar a migração de Li de sítios tetraédricos $8a$ para sítios octaédricos $16c$ utilizando os sítios tetraédricos $8b$ e $48f$ como vias.
- Realizar os cálculos anteriormente utilizados e acima mencionados, aplicando campo elétrico em diferentes direções no cristal para efeito de comparação nos perfis de energia e da barreira de potencial.

Referências Bibliográficas

1. VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A. & CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional* Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
2. HOHENBERG, P. & KOHN, W. "Inhomogeneous electron gas". *Phys. Rev.* **136**: B864, 1964.
3. KOHN, W. & SHAM, L. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". *Phys. Rev.* **140**: A1133, 1965.
4. DELLEY, B. J. "An all-electron numerical-method for solving the local density functional for polyatomic-molecules". *J. Phys. Chem.* **92**: 508, 1990.
5. PISANI, C. *Quantum Mechanical ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*. Springer, Heidelberg, 1996.
6. PARR, R. G. & YANG, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* Oxford University Press, New York, 1997.
7. CERNY, P.; JELINKOVA, H.; ZVEREV, P. G. & BASIEV, T. T. "Solid state lasers with Raman frequency conversion". *Prog. Quantum Electron.* **28**: 113, 2004.
8. CERNY, P.; JELINKOVA, H.; BASIEV, T. T. & ZVEREV, P. G. "Highly efficient picosecond Raman generators based on the BaWO₄ crystal in the near infrared, visible, and ultraviolet". *IEEE J. Quantum Electron.* **38**: 1471, 2002.
9. BASIEV, T. T.; SOBOL, A. A.; VORONKO, Y. K. & ZVEREV, P. G. "Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers". *Opt. Mater.* **15**: 205, 2000.
10. ZVEREV, P. G.; BASIEV, T. T.; SOBOL, A. A.; SKORNYAKOV, V. V.; IVLEVA, L. I.; POLOZKOV, N. M. & OSIKO, V. V. "Stimulated Raman scattering in alkaline-earth tungstate crystals". *Quantum Electron.* **30**: 55, 2000.
11. CERNY, P.; ZVEREV, P. G.; JELINKOVA, H. & BASIEV, T. T. "Efficient Raman shifting of picosecond pulses using BaWO₄ crystal". *Opt. Commun.* **177**: 397, 2000.
12. BASIEV, T. T.; SOBOL, A. A.; ZVEREV, P. G.; IVLEVA, L. I.; OSIKO, V. V. & POWELL, R. C. "Raman spectroscopy of crystals for stimulated Raman scattering". *Opt. Mater.* **11**: 307, 1999.
13. ZVEREV, P. G.; BASIEV, T. T.; OSIKO, V. V.; KULKOV, A. M.; VOITSEKHOVSKII, V. N. & YAKOBSON, V. E. "Physical, chemical and optical properties of barium nitrate Raman crystal". *Opt. Mater.* **11**: 315, 1999.

14. BASIEV, T. T.; SOBOL, A. A.; ZVEREV, P. G.; OSIKO, V. V. & POWELL, R. C. "Comparative spontaneous Raman spectroscopy of crystals for Raman lasers". *Appl. Optics* **38**: 594, 1999.
15. KROGER, F. A. *Some Aspects of the Luminescence of Solids* Elsevier, Amsterdam, 1948.
16. GROENINK, J. A. & BLASSE, G. "Some new observations on the luminescence of PbMoO_4 and PbWO_4 ". *J. Solid State Chem.* **32**: 9, 1980.
17. BLASSE, G. & GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, Berlin, 1994.
18. BELSKY, A. N.; MIKHAILIN, V. V.; VASILEV, A. N.; DAFINEI, I.; LECOQ, P.; PEDRINI, C.; CHEVALLIER, P.; DHEZ, P. & MARTIN, P. "Fast luminescence of undoped PbWO_4 crystal". *Chem. Phys. Lett.* **243**: 552, 1995.
19. TAMULAITIS, G.; BURACAS, S.; MARTINOV, V. P.; RYZHIKOV, V. D.; GUTBROD, H. H. & MANKO, V. I.; "Photoluminescence of PbWO_4 single crystals". *Phys. Status Solidi A* **157**: 187, 1996.
20. MURK, V.; NIKL, M.; MIHOKOVA, E. & NITSCH, K. "A study of electron excitations in CaWO_4 and PbWO_4 ". *J. Phys.: Condes. Matter* **9**: 249, 1997.
21. MILLERS, D.; CHERNOV, S.; GRIGORJEVA, L. & PANKRATOV, V. "The energy transfer to the luminescence centers in PbWO_4 ". *Radiat. Meas.* **29**: 263, 1998.
22. NIKL, M.; STRAKOVA, P.; NITSCH, K.; PETRICEK, V.; MUCKA, V.; JAROLIMEK, O.; NOVAK, J. & FABENI, P. "Energy transfer processes in PbWQ luminescence". *Chem. Phys. Lett.* **291**: 300, 1998.
23. MARTINI, M.; MEINARDI, F.; SPINOLO, G.; VEDDA, A.; NIKL, M. & USUKI, Y. "Shallow traps in PbWO_4 studied by wavelength-resolved thermally stimulated luminescence". *Phys. Rev. B* **60**: 4653, 1999.
24. ANTONENKO, O.; CHUKOVA, O.; HIZHNYI, Y.; NEDILKO, S. & SCHERBATSKYI, V. "Luminescent characterization of lead tungstate crystals doped with europium, praseodymium, and ytterbium ions". *Opt. Mater.* **28**: 643, 2006.
25. BARYSHEVSKY, V. G.; KORZHIK, M. V.; MOROZ, V. I.; PAVLENKO, V. B.; KOBKO, A. S.; FYODOROV, A. A.; KACHANOV, V. A.; SOLOVJANOV, V. L.; ZADNEPROVSKY, B. I. & NEFYODOV, V. A. "Single-crystals of tungsten compounds as promising materials for the total absorption detectors of the em calorimeters". *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **322**: 231, 1992.
26. KOBAYASHI, M.; ISHII, M.; USUKI, Y. & YAHAGI, H. "Scintillation characteristics of PbWO_4 single-crystals at room-temperature". *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **333**: 429, 1993.
27. BLASSE, G. "Scintillator materials". *Chem. Mat.* **6**: 1465, 1994.
28. LECOQ, P.; DAFINEI, I.; AUFRAY, E.; SCHNEEGANS, M.; KORZHIK, M. V.; MISSEVITCH, O. V.; PAVLENKO, V. B.; FEDOROV, A. A.; ANNENKOV, A. N. & KOSTYLEV, V. L. "Lead tungstate PbWO_4 scintillators for LHC em calorimetry". *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **365**: 291, 1995.

29. NIKL, M.; NITSCH, K.; POLAK, K.; MIHOKOVA, E.; DAFINEI, I.; AUFFRAY, E.; LECOQ, P.; REICHE, P.; UECKER, R. & PAZZI, G. P. "Slow components in the photoluminescence and scintillation decays of PbWO_4 single crystals". *Phys. Status Solidi B* **195**: 311, 1996.
30. ZHU, R. Y.; MA, D. A.; NEWMAN, H. B.; WOODY, C. L.; KIERSTEAD, J. A.; STOLL, S. P. & LEVY, P. W. "A study on the properties of lead tungstate crystals". *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **376**: 319, 1996.
31. KORZHIK, M. V.; PAVLENKO, V. B.; TIMOSCHENKO, T. N.; KATCHANOV, V. A.; SINGOVSKII, A. V.; ANNENKOV, A. N.; LIGUN, V. A.; SOLSKII, I. M. & PEIGNEUX, J. P. "Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO_4 single crystals". *Phys. Status Solidi A* **154**: 779, 1996.
32. KOBAYASHI, M.; ISHII, M.; HARADA, K.; USUKI, Y.; OKUNO, H.; SHIMIZU, H. & YAZAWA, T. "Scintillation and phosphorescence of PbWO_4 crystals". *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **373**: 333, 1996.
33. LECOQ, P. "Ten years of lead tungstate development". *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **537**: 15, 2005.
34. NIKL, M.; NITSCH, K.; HYBLER, J.; CHVAL, J. & REICHE, P. "Origin of the 420 nm absorption band in PbWO_4 single crystals". *Phys. Status Solidi B* **196**: K7, 1996.
35. NIKL, M.; ROSA, J.; NITSCH, K.; ASATRYAN, H. R.; BACCARO, S.; CECILIA, A.; MONTECCHI, M.; BORGIA, B.; DAFINEI, I. & DIEMOZ, M. "Optical and EPR study of point defects in PbWO_4 single crystals". *Mater. Sci. Forum.* **239-242**: 271, 1997.
36. ANNENKOV, A.; AUFFRAY, E.; KORZHIK, M.; LECOQ, P. & PEIGNEUX, J. P. "On the origin of the transmission damage in lead tungstate crystals under irradiation". *Phys. Status Solidi A* **170**: 47, 1998.
37. HAN, B. G.; FENG, X. Q.; HU, G. Q.; ZHANG, Y. X. & YIN, Z. W. "Annealing effects and radiation damage mechanisms of PbWO_4 single crystals". *J. Appl. Phys.* **86**: 3571, 1999.
38. SHEVCHUK, V. N. & KAYUN, I. V. "Temperature dependence of the permittivity of PbWO_4 crystals in the range 290-550 K". *Phys. Solid State* **47**: 632, 2005.
39. LIU, T. Y.; ZHANG, Q. R. & ZHUANG, S. L. "Study on the optical polarized properties for the PbWO_4 crystal with a pair of V-Pb^{2-} - V-O^{2+} ". *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **142**: 139, 2005.
40. ZHANG, Q. R.; LIU, T. Y.; CHEN, J. & FENG, X. Q. "Light-induced coloration and transformation process in PbWO_4 crystals and the effects of the defect pair V-Pb-V-O ". *Phys. Rev. B* **68**: 064101, 2003.
41. NIKL, M.; "Wide band gap scintillation materials Progress in the technology and material understanding". *Phys. Status Solidi A* **178**: 595, 2000.
42. NIKL, M.; NITSCH, K.; BACCARO, S.; CECILIA, A.; MONTECCHI, M.; BORGIA, B.; DAFINEI, I.; DIEMOZ, M.; MARTINI, M. & ROSETTA, E. "Radiation induced formation of color centers in PbWO_4 single crystals". *J. Appl. Phys.* **82**: 5758, 1997.

43. ANNENKOV, A. N.; FEDOROV, A. A.; GALEZ, P.; KACHANOV, V. A.; KORZHIK, M. V.; LIGUN, V. D.; MOREAU, J. M.; NEFEDOV, V. N.; PAVLENKO, V. B. & PEIGNEUX, J. P. "The influence of additional doping on the spectroscopic and scintillation parameters of PbWO_4 crystals". *Phys. Status Solidi A* **156**: 493, 1996.
44. QI, Z. M.; SHI, C. S.; ZHOU, D. F.; TANG, H. G.; LIU, T. & HU, T. D. "The green emission and local structure of the scintillator PbWO_4 ". *Physica B* **307**: 45, 2001.
45. SHI, C.; WEI, Y.; YANG, X.; ZHOU, D.; GUO, C.; LIAO, J. & TANG, H. "Spectral properties and thermoluminescence of PbWO_4 crystals annealed in different atmospheres". *Chem. Phys. Lett.* **328**: 1, 2000.
46. ANNENKOV, A. A.; KORZHIK, M. V. & LECOQ, P. "Lead tungstate scintillation material". *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **490**: 30, 2002.
47. BACCARO, S.; BORGIA, B.; CECILIA, A.; DAFINEI, I.; DIEMOZ, M.; FABENI, P.; NIKI, M.; MARTINI, M.; MONTECCHI, M. & PAZZI, G. "Investigation of lead tungstate PbWO_4 crystal properties". *Nucl. Phys. B* **61**: 66, 1998.
48. SOKOLENKO, E. V.; ZHUKOVSKII, V. M.; BUYANOVA, E. S. & KRASNOBAEV, Y. A. "Luminescent properties of oxygen disordered scheelite structure tungstates steady state luminescence". *Inorg. Mater.* **34**: 499, 1998.
49. SINELNIKOV, B. M.; SOKOLENKO, E. V. & ZVEKOV, V. Y. "The nature of green luminescence centers in scheelite". *Inorg. Mater.* **32**: 999, 1996.
50. CHEN, Y. H.; SHI, C. S. & HU, G. Q. "Influence of Sb doping on the luminescent properties of PbWO_4 single crystals". *J. Appl. Phys.* **87**: 1503, 2000.
51. HUANG, Y. L.; ZHU, W. L. & FENG, X. Q. "The effects of sequential annealing in air atmosphere on luminescence properties of PbWO_4 single crystal". *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **133**: 39, 2003.
52. PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; RANGEL, J. H.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; DELEGA, P. & VARELA, J. A. "Photoluminescence of disordered ABO_3 perovskites". *Appl. Phys. Lett.* **77**: 824, 2000.
53. LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; CARREÑO, N. L. V.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C. A.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; LANCIOTTI JR., F. & CAMPOS, C. E. M. "Photoluminescence of nanostructured PbTiO_3 processed by high-energy mechanical milling". *Appl. Phys. Lett.* **78**: 2148, 2001.
54. PIZANI, P. S.; BASSO, H. C.; LANCIOTTI, F.; BOSCHI, T. M.; PONTES, F. M.; LONGO, E. & LEITE, E. R. "Visible photoluminescence in amorphous ABO_3 perovskites". *Appl. Phys. Lett.* **81**: 253, 2002.
55. PICON, F. C. *Preparação de Pós Cerâmicos com Propriedades Luminescentes*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCAR, 2005. Dissertação de mestrado, 126 p.
56. MAURERA, M. A. M. A.; SOUZA, A. G.; SOLEDADE, L. E. B.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; LEITE, E. R. & VARELA, J. A. "Microstructural and optical characterization of CaWO_4 and SrWO_4 thin films prepared by a chemical solution method". *Mater. Lett.* **58**: 727, 2004.

57. PONTES, F. M.; MAURERA, M. A. M. A.; SOUZA, A. G.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; MAGNANI, R.; MACHADO, M. A. C.; PIZANI, P. S. & VARELA, J. A. "Preparation, structural and optical characterization of BaWO₄ and PbWO₄ thin films prepared by a chemical route". *J. European Ceram. Soc.* **23**: 3001, 2003.
58. MAURERA, M. A. M. A. *Preparação de Tungstatos Cerâmicos do Tipo Sheelita com Propriedades Luminescentes*. Natal, Programa de Pós-Graduação em Química - UFRN, 2002. Tese de doutorado, 108 p.
59. KAKIHANA, M.; OKUBO, T.; ARIMA, M.; NAKAMURA, Y.; YASHIMA, M. & YOSHIMURA, M. "Polymerized complex route to the synthesis of pure SrTiO₃ at reduced temperatures Implication for formation of Sr-Ti heterometallic citric acid complex". *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **12**: 95, 1998.
60. KAKIHANA, M. & YOSHIMURA, M. "Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method". *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**: 1427, 1999.
61. PONTES, F. M.; RANGEL, J. H. G.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ARAUJO, E. B. & EIRAS, J. A. "Low temperature synthesis and electrical properties of PbTiO₃ thin films prepared by the polymeric precursor method". *Thin Solid Films* **366**: 232, 2000.
62. PONTES, F. M.; LONGO, E.; RANGEL, J. H.; BERNARDI, M. I.; LEITE, E. R. & VARELA, J. A. "Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ thin films by polymeric precursor method". *Mater. Lett.* **43**: 249, 2000.
63. ANICETE-SANTOS, M.; ORHAN, E.; MAURERA, M. A. M. A. de; SIMÕES, L. G. P.; SOUZA, A. G.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A. & LONGO, E. "Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO₄". *Phys. Rev. B* **75**: 165105, 2007.
64. LIMA, R. C.; ANICETE-SANTOS, M.; ORHAN, E.; MAURERA, M. A. M. A.; SOUZA, A. G.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Photoluminescent property of mechanically milled BaWO₄ powder". *J. Lumines.* **126**: 741, 2007.
65. ANICETE-SANTOS, M.; PICON, F. C.; ESCOTE, M. T.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Room-temperature photoluminescence in structurally disordered SrWO₄". *Appl. Phys. Lett.* **88**: 211913, 2006.
66. ORHAN, E.; ANICETE-SANTOS, M.; MAURERA, M. A. M. A.; PONTES, F. M.; PAIVA-SANTOS, C. O.; SOUZA, A. G.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S. & LONGO, E. "Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in SrWO₄ thin films: the role of disorder". *Chem. Phys.* **312**: 1, 2005.
67. ORHAN, E.; ANICETE-SANTOS, M.; MAURERA, M. A. M. A.; PONTES, F. M.; SOUZA, A. G.; ANDRES, J.; BELTRAN, A.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; TAFT, C. A. & LONGO, E. "Towards an insight on the photoluminescence of disordered CaWO₄ from a joint experimental and theoretical analysis". *J. Solid State Chem.* **178**: 1284, 2005.

68. TARASCON, J. M. & ARMAND, M. "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries". *Nature* **414**: 359, 2001.
69. THOMAS, J. "Lithium batteries - A spectacularly reactive cathode". *Nature Mater.* **2**: 705, 2003.
70. HAMMAMI, A.; RAYMOND, N. & ARMAND, M. "Runaway risk of forming toxic compounds". *Nature* **424**: 635, 2003.
71. SCROSATI, B. "Challenge of Portable Power". *Nature* **373**: 557, 1995.
72. BAZITO, F. F. C. & TORRESI, R. M. "Cathodes for lithium ion batteries: The benefits of using nanostructured materials". *J. Brazilian Chem. Soc.* **17**: 627, 2006.
73. COLBOW, K. M.; DAHN, J. R. & HAERING, R. R. "Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ". *J. Power Sources* **26**: 397, 1989.
74. JOHNSTON, D. C.; PRAKASH, H.; ZACHARIASEN, W. H. & VISWANATHAN, R. "High-temperature superconductivity in Li-Ti-O ternary-system". *Mater. Res. Bull.* **8**: 777, 1973.
75. DESCHANVRES, A.; RAVEAU, B. & SEKKAL, Z. "Synthesis and crystallographic study of new solid solution of spinelle $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ less than or equal to x less than or equal to 0,333". *Mater. Res. Bull.* **6**: 699, 1971.
76. FERG, E.; GUMMOW, R. J.; KOCK, A. & THACKERAY, M. M. "Spinel anodes for lithium-ion batteries". *J. Electrochem Soc.* **141**: L147, 1994.
77. OHZUKU, T.; UEDA, A. & YAMAMOTO, N. "Zero-strain insertion material of $\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells". *J. Electrochem Soc.* **142**: 1431, 1995.
78. PERAMUNAGE, D. & ABRAHAM, K. M. "Preparation of micron-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its electrochemistry in polyacrylonitrile electrolyte-based lithium cells". *J. Electrochem Soc.* **145**: 2609, 1998.
79. ARIYOSHI, K.; YAMATO, R. & OHZUKU, T. "Zero-strain insertion mechanism of $\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ for advanced lithium-ion (shuttlecock) batteries". *Electrochimica Acta* **51**: 1125, 2005.
80. RONCI, F.; REALE, P.; SCROSATI, B.; PANERO, S.; ALBERTINI, V. R.; PERFETTI, P.; MICHIEL, M. di & MERINO, J. M. "High-resolution in-situ structural measurements of the $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ "Zero-Strain"insertion material". *J. Phys. Chem. B* **106**: 3082, 2002.
81. MURPHY, D. W.; GREENBLATT, M.; ZAHURAK, S. M.; CAVA, R. J.; WASZCZAK, J. V.; HULL, G. W. & HUTTON, R. S. "Lithium insertion in anatase - a new route to the spinel LiTi_2O_2 ". *Revue De Chimie Minerale* **19**: 441, 1982.
82. CAVA, R. J.; MURPHY, D. W.; ZAHURAK, S.; SANTORO, A. & ROTH, R. S. "The crystal-structures of the lithium-inserted metal-oxides $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ anatase, LiTi_2O_4 spinel, and $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ ". *J. Solid State Chem.* **53**: 64, 1984.

83. JOHNSTON, D. C. "Superconducting and normal state properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spinel compounds. 1. preparation, crystallography, superconducting properties, electrical-resistivity, dielectric behavior, and magnetic-susceptibility." *J. Low Temperature Phys.* **25**: 145, 1976.
84. ZACHAUCHRISTIANSEN, B.; WEST, K.; JACOBSEN, T. & ATLUNG, S. "Lithium Insertion in Oxide Spinel". *Solid State Ionics* **40-1**: 580, 1990.
85. RA, W. Y.; NAKAYAMA, M.; UCHIMOTO, Y. & WAKIHARA, M. "Experimental and computational study of the electronic structural changes in LiTi_2O_4 spinel compounds upon electrochemical Li insertion reactions". *J. Phys. Chem. B* **109**: 1130, 2005.
86. TAKAHASHI, Y.; GOTOH, Y. & AKIMOTO, J. "Structure and electron density analysis of oxide spinel LiTi_2O_4 ". *J. Phys. Chem. Solids* **63**: 987, 2002.
87. MOSHOPOULOU, E. G. "Superconductivity in the spinel compound LiTi_2O_4 ". *J. Am. Ceram. Soc.* **82**: 3317, 1999.
88. KASTTER, D. "Algebraic quantum field theory". *Ann. Univ. Sarav. Scientia* **4**: 206, 1956.
89. KASTTER, D. "Local quantum field theory". *Ann. Univ. Sarav. Scientia* **5**: 186, 1956.
90. BARCELOS-NETO, J. *Mecânica Newtoniana, Lagrangiana e Hamiltoniana* Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
91. VON NEUMANN, J. "Die eindeutigkeit der schrödingerschen operatores". *Math. Ann.* **104**: 570, 1931.
92. VON NEUMANN, J. *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics* Princeton Univ. Press, 1955.
93. GARDING, L. & WIGHTMANN, A. S. "Representations of the commutation relations". *Proc. Natn. Acad. Sci.* **40**: 617, 1954.
94. GARDING, L. & WIGHTMANN, A. S. "Representations of the anticommutation relations". *Proc. Natn. Acad. Sci.* **40**: 622, 1954.
95. ROCHA FILHO, T. M. & VIANNA, J. D. M. "Jordan algebra and field theory". *Int. J. Theor. Phys.* **26**: 951, 1987.
96. SCHWINGER, J. "The theory of quantized fields.I". *Phys. Rev.* **82**: 914, 1951.
97. SCHWINGER, J. *Quantum Kinematics and Dynamics*. Addison Wesley Publs. Company, New York, 1991.
98. DIRAC, P. A. M. *The Principles of Quantum Mechanics*. The Clarendon Press, Oxford, 1947.
99. A palestra Nobel pode ser encontrada em <http://www.nobel.se/chemistry>
100. SLATER, J. C. "The theory of complex spectra". *Phys. Rev.* **34**: 1293, 1929.

101. CONDON, E. U. "The theory of complex spectra". *Phys. Rev.* **36**: 1121, 1930.
102. ROOHTAAN, C. C. J. "New developments in molecular orbital theory". *Rev. Mod. Phys.* **23**: 69, 1951.
103. MCWEENY, R. & SUTCLIFFE, B. T. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London, 1976.
104. SLATER, J. C. *Quantum Theory of Matter*. McGraw-Hill, New York, 1968.
105. BUTKOV, E. *Mathematical Physics*. Addison Wesley Publs. Company, New York, 1968.
106. FROESE-FISHER, C. *The Hartree-Fock Methods for Atoms*. John Wiley & Sons, New York, 1977.
107. THOMAS, L. H. "The calculation of atomic fields". *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**: 542, 1927.
108. FERMI, E. "Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente". *Z. Physik* **48**: 73, 1928.
109. WIGNER, E. & SEITZ, F. "On the constitution of metallic sodium". *Phys. Rev.* **43**: 804, 1933.
110. SLATER, J. C. "Electronic energy bands in metals". *Phys. Rev.* **45**: 794, 1934.
111. SLATER, J. C. "The electronic structure of metals". *Rev. Mod. Phys.* **6**: 209, 1934.
112. KOKALJ, A. "XCrySDen - a new program for displaying crystalline structures and electron densities". *J. Mol. Graph.* **17**: 176, 1999.
113. SAUNDERS, V. R.; DOSEVI, R.; ROETTI, C.; CAUSA, M.; HARRISON, N. M.; ORLANDO, R. & ZICOVICH-WILSON, C. M. *CRYSTAL98 User's manual*. University of Torino, Torino, Italy, 1998.
114. CABAL, V. L.; *OPTIM User's manual*. Departamento de Quimica Fisica y Analitica, University of Oviedo, Oviedo, Spain, 1998.
115. SAUNDERS, V. R.; DOSEVI, R.; ROETTI, C.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; HARRISON, N. M.; DOLL, K.; CIVALLERI, B.; BUSH, I. J.; D'ARCO, P. & LLUNELL, M. *CRYSTAL03 User's manual*. University of Torino, Torino, Italy, 2003.
116. KRESSE, G. & HAFNER, J. "Ab-initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal amorphous-semiconductor transition in germanium". *Phys. Rev. B.* **49**: 14251, 1994.
117. KRESSE, G. & FURTHMULLER, J. "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set". *Comput. Mater. Sci.* **6**: 15, 1996.
118. BROYDEN, C. G. "A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations". *Math. Comput.* **19**: 577, 1965.

119. PULAY, P. *Modern Theoretical Chemistry* H. F. Schaefer Plenum, New York, 1977.
120. CAR, R. & PARRINELLO, M. "Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory". *Phys. Rev. Lett.* **55**: 2471, 1985.
121. VANDERBILT, D. "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism". *Phys. Rev. B.* **41**: 7892, 1990.
122. KRESSE, G. & HAFNER, J. "Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition-elements". *J. Phys.-Condes. Matter* **6**: 8245, 1994.
123. KRESSE, G. & JOUBERT, J. "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method". *Phys. Rev. B.* **59**: 1758, 1999.
124. MONKHORST, H. J. & PACK, J. D. "Special points for Brillouin-zone integrations". *Phys. Rev. B.* **13**: 5188, 1976.
125. LEE, C.; YANG, W. & PARR, R. G. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B* **37**: 785, 1988.
126. BECKE, A. D. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". *J. Chem. Phys.* **98**: 5648, 1993.
127. HU, C. H. & CHONG, D. P. *Encyclopedia of Computational Chemistry* Wiley, Chichester, 1998.
128. <http://www.crystal.unito.it>
129. MOREAU, J. M.; GALEZ, P.; PEIGNEUX, J. P.; & KORZHIK, M. V. "Structural characterization of PbWO_4 and related new phase $\text{Pb}_7\text{W}_8\text{O}_{(32-x)}$ ". *J. Alloy. Compd.* **238**: 46, 1996.
130. GURMEN, E.; DANIELS, E. & KING, J. S. "Crystal structure refinement of SrMoO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 , and BaWO_4 by neutron diffraction". *J. Chem. Phys.* **55**: 1093, 1971.
131. PERDEW, J. P. & WANG, Y. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation-energy". *Phys. Rev. B* **45**: 13244, 1992.
132. PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J. & FIOLETTI, C. "Atoms, molecules, solids, and surfaces - applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation". *Phys. Rev. B* **46**: 6671, 1992.
133. VINEYARD, G. H. "Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes". *J. Phys. Chem. Solids* **3**: 121, 1957.
134. WOOD, D. L. & TAUC, J. "Weak absorption tails in amorphous semiconductors". *Phys. Rev. B* **5**: 3144, 1972.
135. BRADLEY, C. J. & CRACKNELL, A. P. *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*. Clarendon Press, Oxford, 1972.
136. VANLOO, W. "Luminescence of lead molybdate and lead tungstate. I. Experimental". *Phys. Status Solidi A-Appl. Res.* **27**: 565, 1975.

137. Ficha Cristalográfica JCPDS 8-457
138. Ficha Cristalográfica JCPDS 8-490
139. MONTONCELLO, F.; CAROTTA, M. C.; CAVICCHI, B.; FERRONI, M.; GIBERTI, A.; GUIDI, V.; MALAGU, C.; MARTINELLI, G. & MEINARDI, F. "Near-infrared photoluminescence in titania: Evidence for phonon-replica effect". *J. Appl. Phys.* **94**: 1501, 2003.
140. TAKAI, S.; KAMATA, M.; FUJINE, S.; YONEDA, K.; KANDA, K. & ESAKA, T. "Diffusion coefficient measurement of lithium ion in sintered $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ by means of neutron radiography". *Solid State Ionics* **123**: 165, 1999.
141. WILKENING, M.; AMADE, R.; IWANIAK, W. & HEITJANS, P. "Ultraslow Li diffusion in spinel-type structured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - A comparison of results from solid state NMR and impedance spectroscopy". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**: 1239, 2007.

Apêndice A

Principais publicações

A.1 - Artigos publicados

ANICETE-SANTOS, M.; PICON, F. C.; ESCOTE, M. T.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Room-temperature photoluminescence in structurally disordered SrWO₄". *Appl. Phys. Lett.* **88**: 211913, 2006.

ANICETE-SANTOS, M.; ORHAN, E.; MAURERA, M. A. M. A. de; SIMÕES, L. G. P.; SOUZA, A. G.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A. & LONGO, E. "Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO₄". *Phys. Rev. B* **75**: 165105, 2007.

ANICETE-SANTOS, M.; GRACIA, L.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Intercalation Processes and Diffusion Paths of Lithium Ions in Spinel-type Structured Li_{1+x}Ti₂O₄: A Density Functional Theory Study". *Phys. Rev. B* **77**: 085112, 2008.

A.2 - Trabalho submetido

ANICETE-SANTOS, M.; PICON, F. C.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "The role of short-range disorder in BaWO₄ crystal to the intense green photoluminescence".