

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Jailsson Silva Lima

Efeitos de Inserção do Íon de Cobre na Matriz
Cristalina do $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$: Estudo de Primeiros
Princípios

UFS – São Cristóvão

Janeiro de 2018

Jailsson Silva Lima

**Efeitos de Inserção do Íon de Cobre na Matriz Cristalina do
 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$: Estudo de Primeiros Princípios**

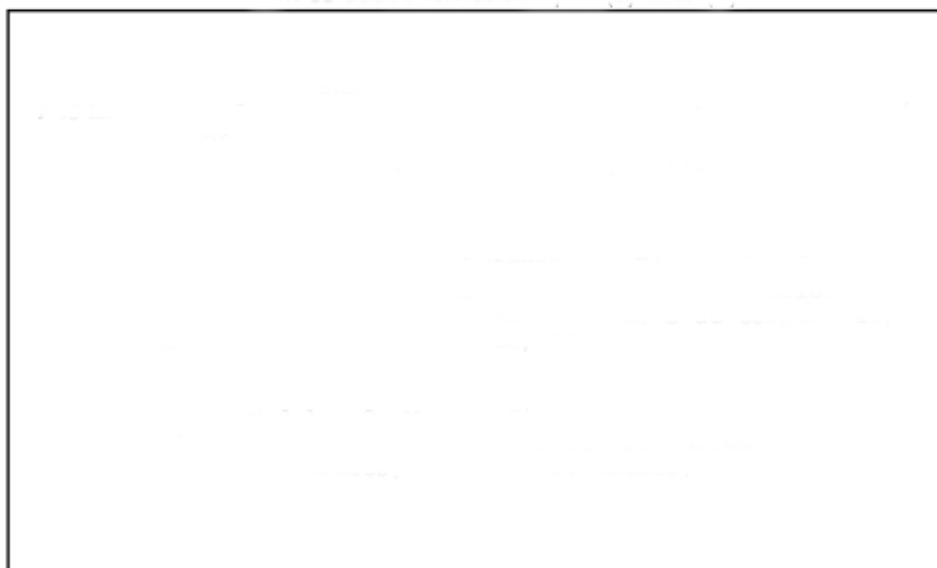
Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-graduação em Física – NPGFI-UFS, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física. *EXEMPLAR DE DEFESA*

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Milan Lalic

**UFS – São Cristóvão
Janeiro de 2018**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca



Jailsson Silva Lima

**Effects of Insertion of the Copper Ion on the Crystalline
Matrix of the $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$: First Principles Study**

Master dissertation submitted to the Nucleus of
Post-graduation in Physics – NPGFI-UFS, in partial
fulfillment of the requirements for the degree of
the Master Physics. *EXAMINATION BOARD
PRESENTATION COPY*

Concentration Area: Physics of Condensed Matter

Advisor: Prof. Dr. Milan Lalic

**UFS – São Cristóvão
January 2018**

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Milan Lalic por me orientar desde os tempos de Iniciação Científica e por ter influenciado na minha formação acadêmica.
- Aos meus professores do Núcleo de Pós-Graduação em Física pela dedicação nas disciplinas do mestrado: Francisco Almeida, Nelson Salazar e Mário Ernesto.
- Ao professor Adilmo Francisco pelas dúvidas que tirou.
- Ao Laboratório Computacional de Alto Desempenho (LCAD) da Universidade Federal de Sergipe (UFS) pelo acesso ao Cluster, com o qual foi possível simular com rapidez os meus trabalhos.
- À Itauan Eduão da equipe LCAD por ter disponibilizado seu tempo pra me ajudar em um momento que precisei resolver problemas técnicos de acesso ao Cluster.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado.
- Aos colegas do grupo de pesquisa pelas dúvidas tiradas assim que precisei de ajuda deles: Clédson Santos, Osmar Souza e Lucas Santana.
- Aos meus familiares que sempre me apoiaram no meu crescimento acadêmico.

RESUMO

LIMA, J. S. **Efeitos de Inserção do Íon de Cobre na Matriz Cristalina do $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$: Estudo de Primeiros Princípios**. 2018. 113 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Núcleo de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – SE, 2018.

Nessa dissertação foram estudados os efeitos da inserção do íon de Cu na matriz cristalina do $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) utilizando técnicas computacionais de primeiros princípios baseadas na teoria do funcional da densidade. Foi aplicado o método FP-LAPW implementado no código WIEN2K. Os efeitos de correlação e troca foram tratados com o funcional GGA-PBE (para otimização estrutural) e com o potencial TB-mbj (para o cálculo das propriedades eletrônicas). Dentro da matriz cristalina há dois possíveis sítios de acomodação da impureza, Ge^{4+} e Bi^{3+} . Os estudos experimentais têm mostrado que a maioria das impurezas de metais de transição tem mais preferência em se acomodar no sítio Ge^{4+} . Este fato surpreende, pois espera-se que as impurezas substituam o sítio do Bi^{3+} , por ele ter o estado de carga mais compatível e maior raio iônico. Por outro lado, o íon de Cu é um dos poucos que tem preferência pelo sítio do Bi^{3+} . Ele se acomoda neste sítio com configuração eletrônica $3d^9$ e com estado de oxidação 2+. Então, com o objetivo de compreender estes fatos não explicados ainda pelos experimentos, foram simuladas dois sistemas distintos: (1) o cristal BGO com impureza de Cu no sítio de Ge^{4+} , e (2) o cristal BGO com impureza de Cu no sítio de Bi^{3+} . O defeito foi estudado nos estados de carga neutro, carregado positivamente e negativamente. A preferência da inserção foi estimada a partir dos cálculos da energia de formação dos defeitos. Também foram calculadas propriedades eletrônicas e aplicada a teoria quântica de átomos em moléculas com objetivo de estimar o estado de oxidação do Cu. Os resultados confirmaram a preferência de acomodação do íon de Cu no sítio do Bi^{3+} , em acordo com os resultados obtidos por técnicas experimentais como a EPR. A análise da estrutura eletrônica mostrou que a valência do Cu é 2+ ($3d^9$) independentemente do estado de carga. Foram analisadas e esclarecidas as mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas do composto BGO na presença da impureza de Cu em ambos os sítios da incorporação.

Palavras-chave: Composto $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, Física dos Defeitos, Cálculos DFT, Propriedades Eletrônicas, Energias de Formação do Defeito.

ABSTRACT

LIMA, J. S. **Effects of Insertion of the Copper Ion on the Crystalline Matrix of the $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$: First Principles Study**. 2018. 113 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Núcleo de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – SE, 2018.

In this dissertation the effects of insertion of the Cu ion into the $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) crystalline matrix were studied by means of the first-order computational techniques based on the density functional theory. The FP-LAPW method implemented in the WIEN2K code was applied. Correlation and exchange effects were treated with the GGA-PBE functional (for structural optimization) and with the TB-mbj potential (for the calculation of the electronic properties). Within the BGO crystalline matrix there are two possible accommodation sites of the impurity, Ge^{4+} and Bi^{3+} . Experimental studies have shown that most of the transition metal impurities prefer to accommodate at the Ge^{4+} site. This is surprising, since the impurities are expected to replace the Bi^{3+} site because it has the more compatible charge state and the larger ionic radius. On the other hand, the Cu ion is one of the few that has a preference for the Bi^{3+} site. It accommodates at this site with an electronic configuration $3d^9$ and with oxidation state 2+. In order to understand these facts, not yet explained by the experiments, two distinct systems were simulated: (1) the BGO crystal with Cu impurity at the Ge^{4+} site, and (2) the BGO crystal with Cu impurity at the Bi^{3+} site. The defect was studied in the neutral, positively and negatively charged state. The insertion preference was estimated from the calculations of the defect formation energy. Electronic properties were also calculated and the quantum theory of atoms in molecules was applied to estimate the oxidation state of Cu. The results confirmed the preference of accommodation of the Cu ion at the Bi^{3+} site, in accordance with the results obtained by experimental techniques such as EPR. The electron structure analysis showed that the Cu valence is 2+ ($3d^9$) regardless of the charge state. The changes of the structural, electronic and magnetic properties of the BGO compound in the presence of Cu impurity at both sites of the incorporation were analysed and clarified.

Keywords: Compound $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, Physics of Defects, DFT Calculations, Electronic Properties, Defect Formation Energies.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Ilustração do problema quântico de muitos átomos interagentes em três dimensões. Os vetores $\vec{r}$ e $\vec{R}$ representam as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente.	25
Figura 2 – Ilustrando a ideia de Kohn e Sham. No sistema (2) $V_{eff}[\rho_2(\vec{r})]$ é uma energia potencial efetiva que contém os efeitos de troca e correlação das partículas, enquanto que $T_{fic}[\rho_2(\vec{r})]$ é a energia cinética do sistema fictício de N elétrons não interagentes. A energia do sistema (1) é aquela mostrada anteriormente através da equação 2.18.	32
Figura 3 – Ciclo autoconsistente para resolver as equações de Kohn-Sham.	37
Figura 4 – A célula unitária é particionada em duas regiões: esferas atômicas e região intersticial. Cada esfera atômica tem seu raio R_{MT} (Raio Muffin-tin) e não podem ser sobrepostas.	43
Figura 5 – Ilustração de como a energia E_l é escolhida no centro da banda l . “DOS” é a densidade de estados (estados/energia/volume). “ E_{bottom} ” e “ E_{top} ” são os níveis de energia correspondentes ao mínimo e máximo da banda l , respectivamente.	44
Figura 6 – Topologia da densidade de carga para a molécula de etileno (C_2H_4).	48
Figura 7 – Ilustração da partição do espaço molecular em bacias atômicas, exemplo da molécula do ácido salicílico.	49
Figura 8 – Estrutura cristalina dos BMOs. O grupo espacial é $I23$	55
Figura 9 – Otimização estrutural para $Bi_{12}GeO_{20}$ puro com o potencial GGA.	65
Figura 10 – Densidade total de estados “TDOS” (estados/eV/Célula) e densidade parcial de estados “PDOS” (estados/eV/Átomos) para $Bi_{12}GeO_{20}$ puro.	74
Figura 11 – “TDOS” (estados/eV/Célula) para BGO com $Cu \rightarrow Ge^{4+}$. Para “ $q=-1$ ”, o MBJ não está convergido.	75
Figura 12 – Densidade total de estados “TDOS” (estados/eV/Átomo) para o átomo de Cu quando ele é inserido no sítio Ge^{4+}	76
Figura 13 – Densidade total de estados “TDOS” (estados/eV/Átomo) dos oxigênios vizinhos da impureza para BGO com $Cu \rightarrow Ge^{4+}$	77
Figura 14 – “TDOS” (estados/eV/Célula) para BGO com $Cu \rightarrow Bi^{3+}$. Para “ $q=-1$ ”, o MBJ não está convergido.	80
Figura 15 – Densidade total de estados “TDOS” (estados/eV/Átomo) para o átomo de Cu quando ele é inserido no sítio Bi^{3+}	81

Figura 16 – Densidade total de estados “TDOS” (estados/eV/Átomo) dos oxigênios vizinhos da impureza para BGO com $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$	82
Figura 17 – Curvas de energia de formação do defeito da tabela 6 em função do nível de Fermi.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Os quatro tipos de pontos críticos estáveis. Classificação a partir dos sinais dos autovalores da equação 3.5.	51
Tabela 2	– Raio das esferas atômicas e orbitais de valência para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ puro e dopado com íon de Cu.	61
Tabela 3	– Posições atômicas em coordenadas fracionárias otimizadas para o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ puro.	66
Tabela 4	– Distância entre o sítio de substituição e os átomos vizinhos em Å. O estado de carga é q (0: neutro, +1: remoção de um elétron, −1: adição de um elétron).	67
Tabela 5	– Momentos magnéticos (total e por átomo em unidade de μ_B) e cargas de Bader (em unidades de carga do elétron) para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio tetraédrico Ge^{4+} e no sítio de baixa simetria Bi^{3+} . A impureza de Cu no sítio Ge^{4+} possui quatro oxigênios vizinhos de iguais distâncias – o oxigênio listado é um desses quatro. O oxigênio listado no sítio Bi^{3+} é um dos seis oxigênios próximos do sítio – foi escolhido o que tem a menor distância. Os valores de momento magnético e cargas de Bader para os demais átomos estão nas tabelas do anexo A.3 para ambos os sítios de dopagem. A variável q é o estado de carga do sistema. O símbolo RI significa região intersticial. Os valores na cor vermelha correspondem aos cálculos não convergidos.	69
Tabela 6	– Energia de formação do defeito em eV para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com íon de Cu para os três estados de carga. A variável ϵ_f é o nível de Fermi. Os valores na cor vermelha correspondem aos cálculos não convergidos.	84
Tabela 7	– posições atômicas em coordenadas fracionárias otimizadas para o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de Ge^{4+} . O estado de carga do sistema é neutro (q=0). Os cálculos foram convergidos com o potencial GGA sem interação Spin Órbita (SO).	100
Tabela 8	– posições atômicas em coordenadas fracionárias otimizadas para o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de Ge^{4+} . O estado de carga do sistema é neutro (q=+1). Os cálculos foram convergidos com o potencial GGA sem interação Spin Órbita (SO).	101

Tabela 9 – posições atômicas em coordenadas fracionárias otimizadas para o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de Ge^{4+} . O estado de carga do sistema é neutro ($q=-1$). Os cálculos foram convergidos com o potencial GGA sem interação Spin Órbita (SO).	102
Tabela 10 – posições atômicas em coordenadas fracionárias otimizadas para o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de Bi^{3+} . O estado de carga do sistema é neutro ($q=0$). Os cálculos foram convergidos com o potencial GGA sem interação Spin Órbita (SO).	103
Tabela 11 – posições atômicas em coordenadas fracionárias otimizadas para o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de Bi^{3+} . O estado de carga do sistema é neutro ($q=+1$). Os cálculos foram convergidos com o potencial GGA sem interação Spin Órbita (SO).	104
Tabela 12 – posições atômicas em coordenadas fracionárias otimizadas para o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de Bi^{3+} . O estado de carga do sistema é neutro ($q=-1$). Os cálculos foram convergidos com o potencial GGA sem interação Spin Órbita (SO).	105
Tabela 13 – Energia de formação do defeito em eV para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu. Os potenciais químicos são μ_Z com $Z=(\text{Cu},\text{Ge},\text{Bi})$. λ são os autovalores. O máximo da banda de valência é E_V . O nível de fermi é ϵ_f	106
Tabela 14 – Momentos magnéticos e cargas de Bader para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio tetraédrico Ge^{4+} . Os momentos magnéticos são dados em unidade de magnetón de Bohr (μ_B) e a carga de bader em unidade de carga do elétron. Quando não se aplica a interação spin órbita (SO), há cinco átomos inequivalentes (Bi, Cu, O_1 , O_2 , O_3), os oxigênios O_3 são os primeiros vizinhos do sítio tetraédrico Ge^{4+} . Contudo, quando se aplica SO há uma quebra de simetria aumentando para nove átomos inequivalentes (Bi_1 , Bi_2 , Bi_3 , Cu, O_1 , O_2 , O_3 , O_4 , O_5), os oxigênios O_5 são os primeiros vizinhos do sítio tetraédrico Ge^{4+} . A variável q é o estado de carga do sistema (0: neutro; +1: remoção de um elétron ao sistema; -1: adição de um elétron ao sistema). As cargas de Bader foram calculadas utilizando o código computacional CRITIC2 [72]. . .	107
Tabela 15 – $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ puro. Momento magnético (em unidade de magnetón de bohr) e cargas de Bader (em unidade de carga do elétron). As cargas de bader foram calculadas com o código CRITIC2 [72]. O número de átomos inequivalentes é cinco sem interação spin órbita (SO). Quando se aplica SO, a simetria é reduzida, o número de átomos inequivalentes torna-se nove.	108

Tabela 16 – Momento magnético total e por átomo (em unidade de magnetón de bohr) e cargas de Bader (em unidade de carga do elétron) para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de baixa simetria Bi^{3+} . As cargas de bader foram calculadas com o código CRITIC2 [72]. A dopagem neste sítio quebra totalmente a simetria, portanto, todos os átomos são inequivalentes. Calculos realizados para o potencial GGA. A variável q é o estado de carga (0: neutro; +1: remoção de um elétron do sistema; -1: adição de um elétron ao sistema).	109
Tabela 17 – Momento magnético total e por átomo (em unidade de magnetón de bohr) e cargas de Bader (em unidade de carga do elétron) para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de baixa simetria Bi^{3+} . As cargas de bader foram calculadas com o código CRITIC2 [72]. A dopagem neste sítio quebra totalmente a simetria, portanto, todos os átomos são inequivalentes. Calculos realizados para o potencial GGA+SO. A variável q é o estado de carga (0: neutro; +1: remoção de um elétron do sistema; -1: adição de um elétron ao sistema).	110
Tabela 18 – Momento magnético total e por átomo (em unidade de magnetón de bohr) e cargas de Bader (em unidade de carga do elétron) para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de baixa simetria Bi^{3+} . As cargas de bader foram calculadas com o código CRITIC2 [72]. A dopagem neste sítio quebra totalmente a simetria, portanto, todos os átomos são inequivalentes. Calculos realizados para o potencial MBJ+SO. A variável q é o estado de carga (0: neutro; +1: remoção de um elétron do sistema; -1: adição de um elétron ao sistema).	111

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Introdução	19
1.2	Objetivos e Motivações	20
1.3	Organização do trabalho	21
I	METODOLOGIA EMPREGADA	23
2	O PROBLEMA QUÂNTICO DE MUITOS CORPOS INTERAGEN- TES	25
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	26
2.2	Teoria do Funcional da Densidade	28
2.3	Equações de Kohn-Sham	31
2.4	Funcionais de troca e correlação	39
2.4.1	Aproximação da Densidade Local	39
2.4.2	Aproximação do Gradiente Generalizado	40
2.4.3	Potencial MBJ	41
2.5	O método FP-LAPW	42
3	TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS	47
3.1	Análise topológica da densidade eletrônica	48
3.2	Classificação dos Pontos Críticos	51
II	APLICAÇÃO METODOLÓGICA E RESULTADOS DA PESQUISA DO MESTRADO	53
4	MOTIVAÇÃO DA PESQUISA	55
4.1	Energia de Formação do Defeito	57
5	ESTUDO DE $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ DOPADO COM O ÍON DE Cu	61
5.1	Procedimentos computacionais e de dopagens	61
5.2	Otimização estrutural e relaxação das posições atômicas	64
5.3	Vizinhança do defeito	67
5.4	Momentos magnéticos e cargas de Bader	68

5.4.1	Sistema neutro ($q=0$)	70
5.4.2	Sistema carregado ($q=+1$)	70
5.4.3	Sistema carregado ($q=-1$)	71
5.5	Análise de Densidade dos Estados	73
5.5.1	Densidade de estados para BGO puro	73
5.5.2	Densidade de estados para BGO dopado com $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$	74
5.5.3	Densidade de estados para BGO dopado com $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$	79
5.6	Resultados para a energia de formação do defeito	83
6	CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS	87
6.1	Conclusões	87
6.2	Perspectivas Relacionadas a Dissertação	88
REFERÊNCIAS		89
APÊNDICE A	ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO ELÉTRON- NÚCLEO	97
ANEXO A	TABELAS	100
A.1	Otimização das posições atômicas de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	100
A.2	Energia de formação do defeito	106
A.3	Momentos magnéticos e cargas de Bader	107
ANEXO B	PÁGINAS INTERESSANTES NA INTERNET	113

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

A criação de métodos numéricos e computacionais sofisticados juntos com a modernização na computação têm tornado o problema quântico de muitos corpos interagentes menos difícil de ser tratado. Uma vez que, sabe-se que no contexto da Mecânica Quântica só é possível resolver analiticamente problemas de dois corpos. Como exemplo, os átomos hidrogenóides. Neste caso, a função de onda, que é uma “ferramenta” fundamental, é apenas função de três coordenadas espaciais. Já, para sistemas mais complexos, a obtenção desta função é bastante difícil. Pois, a mesma é função das coordenadas de todas as partículas (de todos os elétrons e de todos núcleos). Logo, a depender do tamanho do sistema, é praticamente impossível resolver o problema devido a enorme quantidade de cálculos a serem realizados. Daí, com o objetivo de facilitar o tratamento de sistemas muito difíceis, surge a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês: Density Functional Theory). A partir dela, nas últimas décadas muitos sólidos cristalinos puderam ser simulados computacionalmente e, a partir disso, muitas de suas propriedades físicas puderam ser reveladas.

A DFT começou a ser desenvolvida em 1964 a partir dos teoremas de Hohenberg-Kohn [1], onde era apresentada uma nova formulação da Mecânica Quântica baseada na densidade eletrônica. Porém, seu formalismo foi desenvolvido em 1965 por Walter Kohn e Lu Sham [2]. Na DFT, é estabelecendo que, assim como a função de onda, a densidade eletrônica contém toda a informação do sistema quântico. Nessa nova formulação, todos os observáveis físicos do sistema são funcionais da densidade eletrônica. Tal densidade, é uma variável fundamental. E não necessariamente a função de onda. Na DFT, o sistema que contém uma quantidade N de elétrons interagentes é substituído por N sistemas de um elétron que se move sob a ação de um potencial efetivo. O novo sistema é tratado de forma similar ao problema quântico de átomos hidrogenóides. Este potencial efetivo contém

todos os efeitos de troca e correlação recuperados, ou seja, a DFT troca um problema difícil (sistema de muitos interagentes extremamente correlacionados) por um mais simples (sistema não correlacionado) e ainda recupera os efeitos de troca e correlação. Porém, não se tem uma expressão exata para dá ao funcional de troca e correlação. Assim, são tratados com base em aproximações. Até então, estes funcionais são decisivos para a precisão da DFT. Apesar disso, ela é considerada uma teoria de grande destaque da atualidade devido a enorme quantidade de propriedades físicas que podem ser estudadas a partir de sua aplicação nos sólidos.

Em consequência da DFT, vários softwares com diversas metodologias foram desenvolvidos. Dentre os vários, o WIEN2k é um código computacional que tem uma implementação muito eficiente do método FP-LAPW [3–5] (do inglês: Full Potential Augmented Plane Wave). O método FP-LAPW é considerado um dos mais precisos para a realização de cálculos de estrutura eletrônica dos sólidos no contexto da DFT. Ele suporta vários tipos de funcionais de troca e correlação desenvolvidos nos últimos tempos. O WIEN2k vem sendo muito usado por uma infinidade de pesquisadores em diversas áreas de física da matéria condensada, com a finalidade de simular e prever várias propriedades físicas. Exemplos de propriedades são tais como: magnéticas, propriedades ópticas, forças atômicas, densidade de carga, eletrônicas (espectros de energias dos elétrons, densidade dos estados, energia de bandas).

Outra teoria que aborda o problema quântico de muitos átomos é a QTAIM (da denominação em inglês: Quantum Theory of Atoms in Molecules). Foi desenvolvida no início dos anos 60 por Richard Bader [6, 7]. Nela, a densidade de carga tem um papel fundamental na compreensão das observações da química experimental. A QTAIM também é uma nova formulação dos conceitos da Mecânica Quântica, pois ela resolve o problema quântico para cada átomo individualmente, enquanto a equação de Schrödinger resolve somente para o sistema por completo. Com a QTAIM, as informações topológicas dos sistemas são obtidas a partir do conhecimento da densidade de carga do sistema. Esta densidade pode ser tanto aquela obtida pelos experimentos quanto aquela obtida a partir de teorias como a DFT de Kohn-Sham. A análise na densidade de carga é feita a partir de cálculos do gradiente ($\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$) e laplaciana ($\vec{\nabla}^2\rho(\vec{r})$) da densidade de carga. Os resultados da aplicação são diversos, tais como análise das ligações químicas, estudos dos pontos críticos, estado de oxidação dos átomos.

1.2 Objetivos e Motivações

Os cristais de óxido de Bismuto com estrutura “sillenite” têm atraído muito interesse porque são materiais promissores para aplicações baseadas no efeito fotorrefrativo, tais como: holografia de multi comprimentos de onda [8], imagem holográfica e interferometria [9],

superfície holográfica de imagens em tempo real [10], e uma variedade de aplicações fotocatalíticas [11–13]. Usam-se também na interferometria dinâmica, em processamento óptico e armazenamento de informação, tecnologia piezo elétrica, óptico-acústica etc. [14,15]. Dentre os cristais com esta estrutura, o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, quando é dopado com íons de Cu, tem apresentado um fato que experimentalmente ainda não é explicado. Dentro da matriz cristalina há dois possíveis sítios de acomodação da impureza, Ge^{4+} e Bi^{3+} . Os estudos experimentais têm mostrado que a maioria das impurezas de metais de transição tem mais preferência em se acomodar no sítio Ge^{4+} [16–20]. Porém, estudos de EPR (do inglês: Electron Paramagnetic Resonance) revelam que o íon de Cu é um dos poucos que prefere o sítio Bi^{3+} [21]. Este fato surpreende. Ainda não há explicação experimental, uma vez que poderia ser imaginado o contrário se for levando em conta a diferença entre o raio iônico ou estado de carga dos íons de impureza.

Portanto, o objetivo da presente pesquisa de mestrado foi analisar as mudanças nas propriedades estruturais e eletrônicas do composto $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com o íon de Cu, especialmente, entender por que o Cu se insere preferencialmente no sítio do Bi^{3+} com a valência 2+ ($3d^9$). Este objetivo consistiu no uso das técnicas computacionais mencionadas anteriormente, com as quais foram obtidos resultados para os cálculos da estrutura eletrônica, energias de formação dos defeitos e análise do estado de oxidação através da teoria QTAIM.

1.3 Organização do trabalho

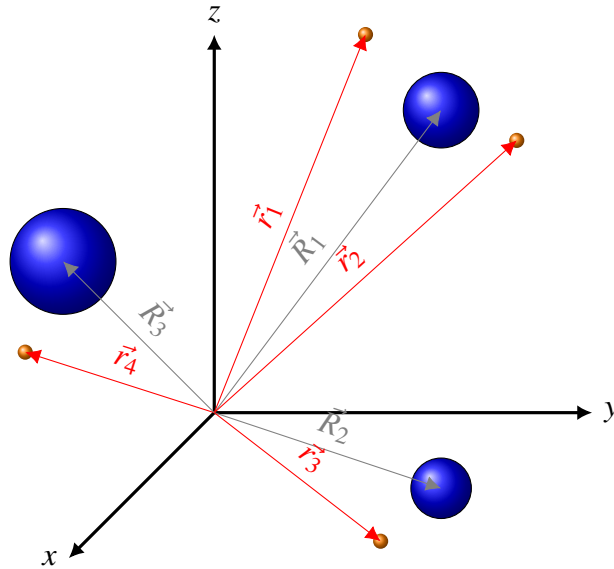
A organização desta dissertação segue duas partes. A primeira é constituída pelo capítulo 2 e 3, enquanto a segunda é pelo 4 e 5. No capítulo 2 é trabalhada toda a revisão da literatura necessária para o entendimento do problema quântico de muitos corpos interagentes e entendimento da teoria do funcional da densidade. No capítulo 3 é realizada uma abordagem sobre a teoria quântica de átomos em moléculas. O capítulo 4 é dedicado à motivação do trabalho de mestrado, e o capítulo 5 que é dedicado aos resultados e discussões da pesquisa. O capítulo 6 é dedicado às conclusões. Por fim, um capítulo em forma de anexo é dedicado às tabelas maiores contendo otimização das posições atômicas, momentos magnéticos de spin e energias de formação do defeito.

Parte I

Metodologia Empregada

O PROBLEMA QUÂNTICO DE MUITOS CORPOS INTERAGENTES

Figura 1 – Ilustração do problema quântico de muitos átomos interagentes em três dimensões. Os vetores $\vec{r}$ e $\vec{R}$ representam as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O sistema quântico de muitos corpos, conforme mostrado na figura 1, é descrito pelo seguinte operador hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \vec{\nabla}_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \vec{\nabla}_I^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.1)$$

em que os índices (i,j) são referentes aos elétrons e (I,J) aos núcleos; M_I e Z_I são massa e carga do núcleo I. O primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, o segundo a energia cinética dos núcleos, o terceiro a energia potencial de interação dos elétrons com os núcleos,

o quarto a energia potencial de interação entre elétrons, e o último é a energia potencial de interação entre núcleos. De forma mais compacta pode-se escrever o hamiltoniano com os termos respectivamente como

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e,n} + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,n}. \quad (2.2)$$

Para obter o espectro da energia dos elétrons E e funções de ondas $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$, é necessário resolver a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.3)$$

em que $\vec{r}=(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots)$ representa o conjunto de coordenadas dos elétrons e $\vec{R}=(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots)$ representa o conjunto de coordenadas nucleares, ou seja, a função de onda do sistema é função das posições de todos os elétrons e de todos os núcleos. Devido a existência dos termos de energia potencial de interação entre as partículas, esta equação só pode ser resolvida numericamente, pois é impossível de ser resolvida de forma analítica como é feito no problema quântico de dois corpos por simples técnica de separação de variáveis na equação Schrödinger.

Quando se trata de cálculos de estrutura eletrônica o inverso da massa do núcleo ($1/M$) é um parâmetro muito pequeno, logo, pode-se fazer uma aproximação para o hamiltoniano 2.2 que consiste em negligenciar a contribuição do termo $\hat{T}_n$. Por consequência disso, o termo $\hat{V}_{n,n}$ é tratado como uma constante para cada configuração de núcleos estáticos. Tal aproximação é denominada Aproximação de Born-Oppenheimer.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A massa de um núcleo atômico é muito grande quando comparada com a massa de um elétron, por conta disso pode-se afirmar que nos sólidos e moléculas quando um elétron se movimenta sua interação não perturba os núcleos, mas quando os núcleos se movimentam, os elétrons são fortemente perturbados com a interação. Logo, o movimento dos núcleos é negligenciado enquanto se avalia o movimento dos elétrons. Esta aproximação de núcleos estáticos é conhecida como *Aproximação de Born-Oppenheimer*, ela foi proposta no ano de 1927 por M. Born e J. R. Oppenheimer [22].

O movimento dos elétrons é separado do movimento dos núcleos ao aplicar a técnica de separação de variáveis,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R})\Psi_n(\vec{R}), \quad (2.4)$$

na função de onda total da equação 2.3, que é composta por uma função de onda puramente eletrônica, $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$, e uma puramente nuclear, $\Psi_n(\vec{R})$. A função de onda eletrônica possui as coordenadas nucleares como parâmetros, ou seja, variáveis nucleares $\vec{R}$ fixadas.

Substituindo a equação 2.4 na equação 2.3, tem-se

$$(\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n,e} + \hat{V}_{n,n} + \hat{V}_{e,e})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})\Psi_n(\vec{R}) = E\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})\Psi_n(\vec{R}). \quad (2.5)$$

Como se trata de núcleos fixos em uma certa configuração, o operador de energia cinética nuclear, $\hat{T}_n$, não atua na função de onda eletrônica, logo é válido escrever

$$\hat{T}_n\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})\Psi_n(\vec{R}) \cong \Psi_e(\vec{r}, \vec{R})\hat{T}_n\Psi_n(\vec{R}), \quad (2.6)$$

o que torna possível separar a equação 2.5 em duas equações diferenciais acopladas por uma constante que depende do conjunto de posições dos núcleos. Organizando a equação 2.5, resulta em:

$$\Psi_e\hat{T}_n\Psi_n + \Psi_n\hat{T}_e\Psi_e + (\hat{V}_{n,e} + \hat{V}_{n,n} + \hat{V}_{e,e})\Psi_e\Psi_n = E\Psi_e\Psi_n. \quad (2.7)$$

Em seguida, multiplicando por $1/(\Psi_e\Psi_n)$, obtém-se as equações separadas:

$$\frac{1}{\Psi_e}(\hat{T}_e\Psi_e) + (\hat{V}_{n,e} + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,n}) = E - \frac{1}{\Psi_n}(\hat{T}_n\Psi_n) = \text{Constante}. \quad (2.8)$$

A constante de separação das duas equações diferenciais obviamente é função das coordenadas nucleares fixas e será chamada de $U(\vec{R})$. Organizando melhor as equações anteriores, tem-se:

$$\begin{cases} \frac{1}{\Psi_e}(\hat{T}_e\Psi_e) + (\hat{V}_{n,e} + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,n}) = U(\vec{R}), & \text{para os elétrons;} \\ E - \frac{1}{\Psi_n}(\hat{T}_n\Psi_n) = U(\vec{R}), & \text{para os núcleos.} \end{cases} \quad (2.9)$$

Para a equação que descreve o movimento dos elétrons, tem-se:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{n,e} + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,n})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = (\hat{H}_e + \hat{V}_{nn})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = U(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.10)$$

em que $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{n,e} + \hat{V}_{e,e}$ é o hamiltoniano puramente eletrônico, já a energia de interação núcleo-núcleo $\hat{V}_{n,n}$ é uma constante adicional ao hamiltoniano $\hat{H}_e$, pois os núcleos são fixos e obviamente a energia potencial de interação entre eles não se altera com o movimento dos elétrons.

Para a equação que descreve o movimento dos núcleos, tem-se:

$$\hat{T}_n\Psi_n(\vec{R}) = (E - U(\vec{R}))\Psi_n(\vec{R}), \quad (2.11)$$

onde E é a energia total do sistema. A função constante $U(\vec{R})$ é obtida da equação 2.10 tratando os núcleos fixos e em seguida pode-se obter E pela equação 2.11.

Assim, aplicando a Aproximação de Born-Oppenheimer facilita bastante resolver o problema de muitos corpos, pois a partir de agora só é necessário resolver a equação puramente eletrônica, equação 2.10, e já podendo ser obtida a energia total do sistema.

No entanto, ela ainda é de difícil solução. Existe algumas teorias que buscam resolver a equação eletrônica tais como a Teoria de Hartree-Fock¹ e a Teoria do Funcional da Densidade, sendo esta última de bastante destaque na atualidade.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

O objetivo agora é resolver a equação eletrônica 2.10 para obter as funções de onda (estados quânticos) e espectro de energia dos elétrons. Mas, a obtenção da função de onda eletrônica $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ do sistema contendo N elétrons interagentes, como o da figura 1, é praticamente impossível computacionalmente, pois a função de onda possui $3N$ variáveis (três variáveis para cada posição de um elétron). Por exemplo, num sólido cristalino como o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ que contém trinta e três átomos, o número de elétrons N já pode ser considerado enorme. Uma alternativa para resolver esse problema com esforços computacionais extremamente reduzidos é a aplicabilidade da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, da denominação em inglês Density Functional Theory).

Na DFT, a densidade eletrônica é a variável fundamental do sistema e não mais a função de onda, pois a densidade possui apenas três coordenadas e a partir da obtenção do seu valor em um ponto do espaço torna possível obter a mesma informação que a função de onda daria sobre o estado quântico do sistema. O formalismo da DFT começou a ser desenvolvido a partir do ano 1964 graças ao trabalho de Walter Kohn e Pierre Hohenberg [1], no qual eles demonstraram que as grandezas físicas do sistema quântico de muitos corpos são funcionais da densidade eletrônica.

A energia do estado fundamental é obtida de maneira exata a partir da determinação da densidade eletrônica do estado fundamental. Eles propuseram dois teoremas que asseguram a veracidade dessas afirmações. Já no ano de 1965, Walter Kohn e Lu Sham publicaram um trabalho que demonstrou o formalismo numérico e computacional de como obter a densidade eletrônica do estado fundamental [2], consequentemente, a obtenção das propriedades físicas do estado fundamental. Esses dois trabalhos são as bases da teoria DFT.

Na verdade, a ideia de tratar a densidade eletrônica como variável fundamental é bem antiga, começando pela teoria de Teoria de Drude de metais. O modelo de Drude considera um metal como um gás homogêneo de elétrons no qual se aplica a teoria cinética dos gases, para obter a condução térmica e elétrica, sendo que as interações elétron-elétron e núcleo-elétron eram desprezadas, o que tornava o modelo pouco eficiente em prever as propriedades físicas dos sólidos. Um modelo posteriormente proposto e mais preciso,

¹ Hartree-Fock: O principal problema com a teoria de Hartree-Fock é que ela negligencia os efeitos de correlação, demanda muito tempo computacional, o que faz ela poder ser aplicada aos sistemas contendo poucos átomos. Um estudo detalhado desta teoria é encontrado em [23, 24].

fundamentado no modelo de Drude, é o modelo de Drude-Sommerfeld que usa a teoria estatística quântica de Fermi-Dirac em vez da estatística clássica de Maxwell-Boltzmann, dando resultados melhores do que o de Drude. Outro modelo mais preciso do que o de Drude-Sommerfeld foi o de Thomas-Fermi, proposto em 1927 com a publicação [25], o qual considera que os elétrons estão distribuídos uniformemente no espaço. Thomas e Fermi desenvolveram um funcional de energia que inclui a energia de troca para um gás de elétrons desenvolvido por Dirac². Mas, a teoria baseada na densidade eletrônica que dá resultados mais precisos para propriedades dos sólidos é a teoria DFT de Kohn-Sham. Portanto, só será abordada aqui a teoria DFT.

Teorema 1: Hohenberg-Kohn

O potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental.

Demonstração. Supondo que existam dois sistemas não degenerados, estão no estado fundamental, possuindo a mesma densidade eletrônica e potenciais externos diferentes. As grandezas $\rho_1(\vec{r})$, $V_1(\vec{r})$, $\hat{H}_1$ e $\Psi_1(\vec{r})$ são densidade eletrônica, potencial externo, hamiltoniano e função de onda, respectivamente, referente ao sistema 1. De forma análoga, para o sistema 2, tem-se: $\rho_2(\vec{r})$, $V_2(\vec{r})$, $\hat{H}_2$, $\Psi_2(\vec{r})$.

A energia potencial de atração elétron-núcleo é expressa como um funcional da densidade eletrônica,

$$V_{n,e}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3r, \quad (2.12)$$

em que $V_{ext}(\vec{r})$ é um potencial externo gerado pelos núcleos atômicos mais algum potencial devido a aplicação de algum campo externo ao sistema, caso exista tal campo. A equação 2.12 está demonstrada no [apêndice A](#).

O hamiltoniano do sistema 1 pode ser escrito como $\hat{H}_1 = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_1$ e o do sistema 2 como $\hat{H}_2 = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_2$, em que $\hat{T}$ é operador de energia cinética, $\hat{U}$ operador de energia potencial de interação elétron-elétron, $\hat{V}_1$ e $\hat{V}_2$ operadores de energia potencial de interação elétron-núcleo. A relação entre os dois hamiltonianos é:

$$\begin{cases} \hat{H}_1 = \hat{H}_2 + (\hat{V}_1 - \hat{V}_2); \\ \hat{H}_2 = \hat{H}_1 - (\hat{V}_1 - \hat{V}_2). \end{cases} \quad (2.13)$$

Aplicando o princípio variacional de Rayleigh-Ritz³ tem-se as desigualdades.

$$\begin{cases} E_1 \leq \langle \tilde{\Psi}_1 | \hat{H}_1 | \tilde{\Psi}_1 \rangle; \\ E_2 \leq \langle \tilde{\Psi}_2 | \hat{H}_2 | \tilde{\Psi}_2 \rangle. \end{cases} \quad (2.14)$$

² A teoria de Thomas-Fermi é abordada detalhadamente em [24]

³ Princípio variacional: ver o livro [26].

onde: $\tilde{\Psi}_1$ e $\tilde{\Psi}_2$ são funções de onda tentativas; E_1 é a energia do estado fundamental do sistema 1 quando $\tilde{\Psi}_1 = \Psi_1$; E_2 é a energia do estado fundamental do sistema 2 quando $\tilde{\Psi}_2 = \Psi_2$.

Utilizando a primeira equação 2.13 na primeira equação 2.14, com a função de onda tentativa $\tilde{\Psi}_1 = \Psi_2$, ou seja, $\tilde{\Psi}_1 \neq \Psi_1$, logo o princípio variacional assegura que é sempre válida a desigualdade:

$$\begin{aligned}
 E_1 &< \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle, \\
 &< \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 + (\hat{V}_1 - \hat{V}_2) | \Psi_2 \rangle, \\
 &< \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | (\hat{V}_1 - \hat{V}_2) | \Psi_2 \rangle, \\
 E_1 &< E_2 + \langle \Psi_2 | (\hat{V}_1 - \hat{V}_2) | \Psi_2 \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

De forma análoga, utilizando a segunda equação 2.13 na segunda equação 2.14, com a função de onda tentativa $\tilde{\Psi}_2 = \Psi_1$, ou seja, $\tilde{\Psi}_2 \neq \Psi_2$, tem-se:

$$\begin{aligned}
 E_2 &< \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle, \\
 E_2 &< \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 - (\hat{V}_1 - \hat{V}_2) | \Psi_1 \rangle, \\
 E_2 &< \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle - \langle \Psi_1 | \hat{V}_1 - \hat{V}_2 | \Psi_1 \rangle, \\
 E_2 &< E_1 - \langle \Psi_1 | \hat{V}_1 - \hat{V}_2 | \Psi_1 \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Somando a equação 2.15 com a equação 2.16 e em seguida escrevendo o valor médio do operador de energia potencial de interação elétron-núcleo na forma da equação 2.12, tem-se:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 + \int \left(V_{1ext}(\vec{r}) - V_{2ext}(\vec{r}) \right) \rho_2(\vec{r}) d^3r - \int \left(V_{1ext}(\vec{r}) - V_{2ext}(\vec{r}) \right) \rho_1(\vec{r}) d^3r. \tag{2.17}$$

Conclusão: se as densidades eletrônicas $\rho_1(\vec{r})$ e $\rho_2(\vec{r})$ forem idênticas na equação 2.17 encontra-se uma contradição: “ $E_1 + E_2 < E_1 + E_2$ ”. Logo, para que não haja contradição, o potencial externo sentido pelos elétrons tem de ser um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, não pode haver dois potenciais externos para a mesma densidade. Portanto, o teorema de Hohenberg-Kohn é verdadeiro e pode-se afirmar que os observáveis físicos do sistema são funcionais da densidade. $\square$

Teorema 2: Hohenberg-Kohn

Dada uma função densidade eletrônica tentativa, $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$, que integrada em todo espaço resulte no número de elétrons, $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d^3r = N_e$, ela é a verdadeira densidade do estado fundamental do sistema se minimizar a energia.

Demonstração. O [teorema 1](#) de Hohenberg-Kohn garante que os observáveis físicos são funcionais da densidade, logo, a energia puramente eletrônica pode ser escrita na seguinte forma funcional:

$$E_e[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e,e}[\rho(\vec{r})] + V_{n,e}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3r, \quad (2.18)$$

onde o funcional $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ é composto pela soma dos funcionais energia cinética eletrônica e energia potencial de interação entre elétrons. Este funcional $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ é conhecido como funcional universal de Hohenberg-Kohn. O funcional energia potencial de interação dos elétrons com os núcleos é dado na equação [2.12](#).

Pelo princípio variacional, tem-se:

$$\begin{cases} E_{oe} < \langle \tilde{\Psi}_e | \hat{H}_e | \tilde{\Psi}_e \rangle; \\ E_{oe} = \langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle; \end{cases} \quad (2.19)$$

em que: $\tilde{\Psi}_e$ é a função de onda tentativa; Ψ_e é a função de onda do estado fundamental; $\hat{H}_e$ o operador hamiltoniano eletrônico do sistema; E_{oe} a energia do estado fundamental. Desse modo, aplicando a equação [2.18](#) em [2.19](#), considerando $\tilde{\rho}(\vec{r})$ a densidade eletrônica tentativa e $\rho(\vec{r})$ densidade do estado fundamental, resulta em:

$$\left(F_{HK}[\tilde{\rho}(\vec{r})] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3r \right) > \left(F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3r \right), \quad (2.20)$$

$$E_e[\tilde{\rho}(\vec{r})] > E_e[\rho(\vec{r})]. \quad (2.21)$$

Conclusão: Para a densidade tentativa a energia é $\tilde{E}_e = E_e[\tilde{\rho}(\vec{r})]$. Para a densidade do estado fundamental a energia é $E_{e0} = E_e[\rho(\vec{r})]$. Logo, para a condição $\tilde{\rho}(\vec{r}) \neq \rho(\vec{r})$ a energia $\tilde{E}_e$ é sempre maior que E_{e0} . Portanto, a desigualdade dada na equação [2.21](#) garante que a densidade eletrônica tentativa só será a densidade do estado fundamental se ela for aquela que minimize a energia, ou seja, $\tilde{E}_e > E_{e0}$ para $\tilde{\rho}(\vec{r}) \neq \rho(\vec{r})$ e $\tilde{E}_e = E_{e0}$ para $\tilde{\rho}(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$, garantindo a veracidade do segundo teorema de Hohenberg-Kohn. $\square$

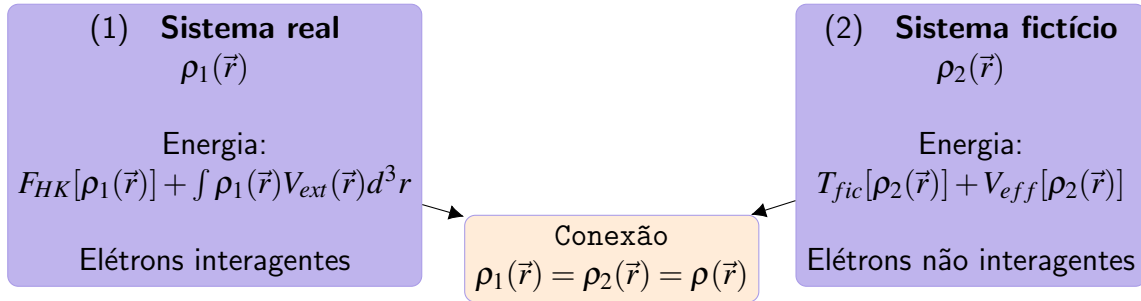
2.3 Equações de Kohn-Sham

No artigo de Kohn e Sham do ano 1965 [\[2\]](#) é apresentado todo o formalismo matemático de como obter um conjunto de equações que descrevem o sistema de muitos

elétrons interagentes sob ação de um potencial externo. A ideia central da teoria DFT de Kohn e Sham é trocar o sistema de elétrons interagentes por um sistema fictício de elétrons não interagentes, conforme está ilustrado na figura 2. O operador hamiltoniano do sistema fictício é composto pelo operador de energia cinética dos N “elétrons fictícios” somada com um operador potencial efetivo. Tal potencial contém todos os efeitos quânticos de troca e correlação, ou seja, a DFT substitui um sistema interagente por um sistema não interagente e ainda recupera os efeitos de troca e correlação do sistema verdadeiro.

Essa substituição é possível se as densidades de cargas de ambos os sistemas forem idênticas, pois a densidade que minimiza a energia do sistema fictício (estado fundamental do sistema fictício) é aquela que também minimiza a energia do sistema verdadeiro (densidade do estado fundamental do sistema verdadeiro). Assim, para conhecer a energia do estado fundamental do sistema verdadeiro (de elétrons interagentes) precisa-se somente da densidade de carga que deixe o funcional de energia da equação 2.18 minimizado. Dessa maneira, a precisão da teoria DFT depende dos funcionais de troca e correlação e, não pelo fato de substituir um sistema de elétrons interagentes por outro não interagente.

Figura 2 – Ilustrando a ideia de Kohn e Sham. No sistema (2) $V_{eff}[\rho_2(\vec{r})]$ é uma energia potencial efetiva que contém os efeitos de troca e correlação das partículas, enquanto que $T_{fic}[\rho_2(\vec{r})]$ é a energia cinética do sistema fictício de N elétrons não interagentes. A energia do sistema (1) é aquela mostrada anteriormente através da equação 2.18.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O operador hamiltoniano do sistema fictício é escrito na forma

$$\hat{H}_{fic}^{\sigma} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{-\hbar^2 \vec{\nabla}_i^2}{2m_e} + \hat{V}_{eff}^{\sigma}(\vec{r}) \right], \quad (2.22)$$

em que, $\hat{V}_{eff}^{\sigma}(\vec{r})$ é o operador de energia potencial referente ao potencial efetivo que atua em cada elétron do sistema fictício. É mais prático redefinir as unidades atômicas para unidades atômicas de Hartree, que consiste em transformar as constantes físicas iguais uma unidade ($\hbar = m_e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$). A equação de Schrödinger para este sistema tem a forma

$$\hat{H}_{fic}^{\sigma} \Psi_{fic}^{\sigma}(\vec{r}) = E_{fic} \Psi_{fic}^{\sigma}(\vec{r}), \quad (2.23)$$

onde σ é um símbolo para denotar que se leva em conta os estados de spin de cada elétron (spin up, spin down) e E_{fic} é a soma dos autovalores (energia total do sistema fictício), ou seja,

$$E_{fic} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i, \quad (2.24)$$

onde ε_i é o autovalor para a equação referente ao elétron i .

A função de onda total deste sistema de elétrons não correlacionados, $\Psi_{fic}^\sigma(\vec{r})$, é escrita em termos de determinantes de Slater [24], pois os elétrons são férmions e a construção do determinante possibilita ter funções de onda que sejam antissimétricas com relação a troca de coordenadas dos elétrons e, assim não violando a conservação da probabilidade, $\langle \Psi_{fic}^\sigma(\vec{r}) | \Psi_{fic}^\sigma(\vec{r}) \rangle = 1$, e ainda principalmente obedecendo o princípio de exclusão de Pauli. Determinante de Slater:

$$\Psi_{fic}^\sigma(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \psi_1^\sigma(\vec{r}_1) & \psi_2^\sigma(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N^\sigma(\vec{r}_1) \\ \psi_1^\sigma(\vec{r}_2) & \psi_2^\sigma(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N^\sigma(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1^\sigma(\vec{r}_N) & \psi_2^\sigma(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N^\sigma(\vec{r}_N) \end{bmatrix}, \quad (2.25)$$

em que, $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ é o número total de elétrons ($N^\uparrow$: spin up; $N^\downarrow$: spin down) e, as funções de onda dos elétrons, $\psi_i(\vec{r}_i)$, devem satisfazer a condição de ortonormalidade

$$\int \psi_i^* \psi_j d^3r = \delta_{ij}. \quad (2.26)$$

A densidade eletrônica da figura 2 é escrita como a soma do quadrado da densidade de probabilidade de cada elétron, $|\psi_i^\sigma(\vec{r})|^2$, que de uma forma geral levando em conta a polarização de spins é definida como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N |\psi_i^\sigma(\vec{r})|^2. \quad (2.27)$$

A energia cinética do sistema fictício da figura 2 é escrita como

$$T_{fic} = \langle \Psi_{fic}^\sigma | \hat{T}_{fic} | \Psi_{fic}^\sigma \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* \sigma[\rho(\vec{r})] \left(\vec{\nabla}^2 \psi_i^\sigma[\rho(\vec{r})] \right) d^3r, \quad (2.28)$$

que não é equivalente àquela da equação 2.18, mas o funcional de Hoemberg-Kohn é escrito em termos dela, desde que seja considerado um termo adicional chamado energia de correlação, $E_c[\rho(\vec{r})]$. Desta maneira, a relação entre as energias cinéticas dos sistemas (real; fictício) é $T_e[\rho(\vec{r})] = T_{fic}[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})]$. Na equação 2.28, apesar de T_{fic} não ter sido expresso como um funcional explícito de $\rho(\vec{r})$, isto é um funcional da densidade, pois, as funções de onda dos elétrons ($\psi_i^\sigma(\vec{r})$: orbitais de Kohn-Sham) são funcionais da densidade pela consequência do primeiro teorema de Hoemberg-Kohn [23, 24].

Logo, o funcional de Hoemberg-Kohn da equação 2.18 é expresso em termos do sistema fictício, assim:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = \underbrace{\left(T_{fic}[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] \right)}_{T_e[\rho(\vec{r})]} + \underbrace{\left(E_H[\rho(\vec{r})] + E_x[\rho(\vec{r})] \right)}_{V_{ee}[\rho(\vec{r})]}, \quad (2.29)$$

em que a energia de interação elétron-elétron, $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$, é composta pela energia clássica de interação coulombiana entre duas distribuições de carga ($E_H[\rho(\vec{r})]$: também conhecida por energia de Hartree) com um termo adicional de correção $E_x[\rho(\vec{r})]$, que é chamada de energia de troca (x: subíndice devido a denominação em inglês “exchange”). A soma desses dois termos adicionais de correção é conhecida por energia de Troca-Correlação (x: exchange; c: correlation):

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})]. \quad (2.30)$$

Utilizando a equação 2.29 na equação 2.18 tem-se uma expressão funcional para a energia total eletrônica do sistema interagente tudo em termos dos funcionais do sistema fictício (não interagente):

$$E_e[\rho(\vec{r})] = \underbrace{\left(T_{fic}[\psi_i^\sigma[\rho(\vec{r})]] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \right)}_{F_{HK}[\rho(\vec{r})]} + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3r, \quad (2.31)$$

sendo que a direita, o primeiro termo é a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes (fictício), o segundo a energia de Hartree que é a energia devido a interação clássica entre duas distribuições de cargas, o terceiro a energia de troca-correlação e, o último termo é a energia devido a interação dos elétrons do sistema (fictício) com um potencial externo – potencial gerado pelos núcleos atômicos mais potenciais adicionais gerados pela aplicação de campo externo ao sistema se for o caso de existir.

As funções de onda dos elétrons não correlacionados da equação 2.25 variam no espaço das funções contínuas e quadraticamente integrável, dessa forma, isso garante que a energia cinética $T_{fic}[\psi_i^\sigma[\rho(\vec{r})]]$ é finita e que a densidade $\rho(\vec{r})$ é normalizável, ou seja a integração da densidade eletrônica em todo o espaço resulta sempre no número de elétrons $\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$. A minimização do funcional da energia da equação 2.31 pode ser feita no espaço dessas funções de onda, pois são funcionais da densidade ($\psi_i^\sigma = \psi_i^\sigma[\rho(\vec{r})]$).

A condição de vínculo para o sistema é a conservação da probabilidade, que também é uma condição de ortonormalização. Portanto, o vínculo é:

$$\int \psi_i^{*\sigma}(\vec{r}) \psi_i^\sigma(\vec{r}) d^3r - 1 = 0. \quad (2.32)$$

Define-se $\rho_0(\vec{r})$ como aquela densidade eletrônica que deixa a energia minimizada - energia do estado fundamental. A minimização do funcional da equação 2.31 é feita através da

relação variacional (minimização de funcionais⁴) a seguir:

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^{*\sigma}} \left[E_e[\rho(\vec{r})] \right]_{\rho_0(\vec{r})} = 0. \quad (2.33)$$

Levando em consideração os vínculos apresentados na forma da equação 2.32 para cada elétron i a equação 2.33 é escrita na forma

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^{*\sigma}} \left[E_e[\rho(\vec{r})] - \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \left(\int \psi_i^{*\sigma}(\vec{r}) \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) d^3r - 1 \right) \right]_{\rho_0(\vec{r})} = 0, \quad (2.34)$$

em que, ε_i são os multiplicadores indeterminados de Lagrange. Substituindo a equação 2.31 na equação 2.34, resulta em:

$$\begin{aligned} \frac{\delta T_{fic}[\psi_i^{*\sigma}]}{\delta \psi_i^{*\sigma}} + \frac{\delta \rho}{\delta \psi_i^{*\sigma}} \left[\frac{\delta E_H(\rho)}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho} + \frac{\delta \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3r}{\delta \rho} \right] + \\ - \frac{\delta}{\delta \psi_i^{*\sigma}} \left[\int \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \psi_i^{*\sigma}(\vec{r}) \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) d^3r \right] = 0. \end{aligned} \quad (2.35)$$

A derivada do funcional de energia cinética (primeiro termo) é obtida da equação 2.28:

$$\frac{\delta T_{fic}[\psi_i^{*\sigma}]}{\delta \psi_i^{*\sigma}} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \frac{\delta}{\delta \psi_i^{*\sigma}} \left[\int \psi_i^{*\sigma}[\rho(\vec{r})] \left(\vec{\nabla}^2 \psi_i^{\sigma}[\rho(\vec{r})] \right) d^3r \right] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}^2 \psi_i^{\sigma}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.36)$$

A derivada do funcional da integral referente ao potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ (quarto termo) é dada por

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left[\int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3r \right] = v_{ext}(\vec{r}) \quad (2.37)$$

e, a derivada funcional de $\rho(\vec{r})$ com relação a $\psi_i^{*\sigma}(\vec{r})$ é obtida derivando a equação 2.27 com relação a $\psi_i^{*\sigma}(\vec{r})$:

$$\frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \psi_i^{*\sigma}} = \frac{\delta}{\delta \psi_i^{*\sigma}} \left[\sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N |\psi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2 \right] = \frac{\delta}{\delta \psi_i^{*\sigma}} \left[\sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \psi_i^{*\sigma}(\vec{r}) \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) \right] = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \psi_i^{\sigma}(\vec{r}). \quad (2.38)$$

Aplicando a derivada de funcionais no último termo, de forma análoga ao que foi feito nos termos anteriores, resulta em:

$$\sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \frac{\delta}{\delta \psi_i^{*\sigma}} \left[\int \psi_i^{*\sigma}(\vec{r}) \left(\varepsilon_i \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) \right) d^3r \right] = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \left(\varepsilon_i \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) \right). \quad (2.39)$$

Substituindo as equações de 2.36 até 2.39 em 2.35 resulta em

$$\sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \frac{-\vec{\nabla}^2}{2} \psi_i^{\sigma}[\rho(\vec{r})] + \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) \underbrace{\left[\frac{\delta E_H(\rho)}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho} + v_{ext}(\vec{r}) \right]}_{\text{potencial efetivo}} = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \left(\varepsilon_i \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) \right). \quad (2.40)$$

⁴ ver o livro [27]

O termo entre colchetes é um potencial efetivo que define-se como

$$V_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.41)$$

de modo que a equação 2.40 é escrita numa forma mais compacta:

$$\sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \epsilon_i \psi_i^{\sigma}(\vec{r}), \quad (2.42)$$

em que é uma expressão equivalente àquela definida na forma das equações 2.22 e 2.23. Na verdade, a equação 2.42 é um conjunto de N equações de Schrödinger que representa o movimento de partículas quânticas (elétrons) não interagentes que estão sob a ação de um potencial $V_{eff}(\vec{r})$ e seus autovalores são dados pelos multiplicadores de Lagrange ϵ_i com ($i = 1, 2, 3, \dots, N$). A soma desses autovalores é equivalente a energia total desse sistema de partículas não interagente, apesar de que o potencial $V_{eff}(\vec{r})$ contém informação do sistema de partículas interagente (sistema verdadeiro).

A energia clássica de interação Coulombiana entre duas distribuições de carga, $\rho(\vec{r})$ e $\rho(\vec{r}')$, é definida como

$$E_H(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')d^3r d^3r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.43)$$

Em seguida aplicando a derivada de funcional de forma análoga ao que foi feito na equação 2.37 resulta no potencial chamado “potencial de Hartree”:

$$\frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left[\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')d^3r d^3r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] = \int \frac{\rho(\vec{r}')d^3r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = V_H(\vec{r}). \quad (2.44)$$

Logo, o potencial efetivo da equação 2.41 passa a ser escrito como

$$V_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \left(\int \frac{\rho(\vec{r}')d^3r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.45)$$

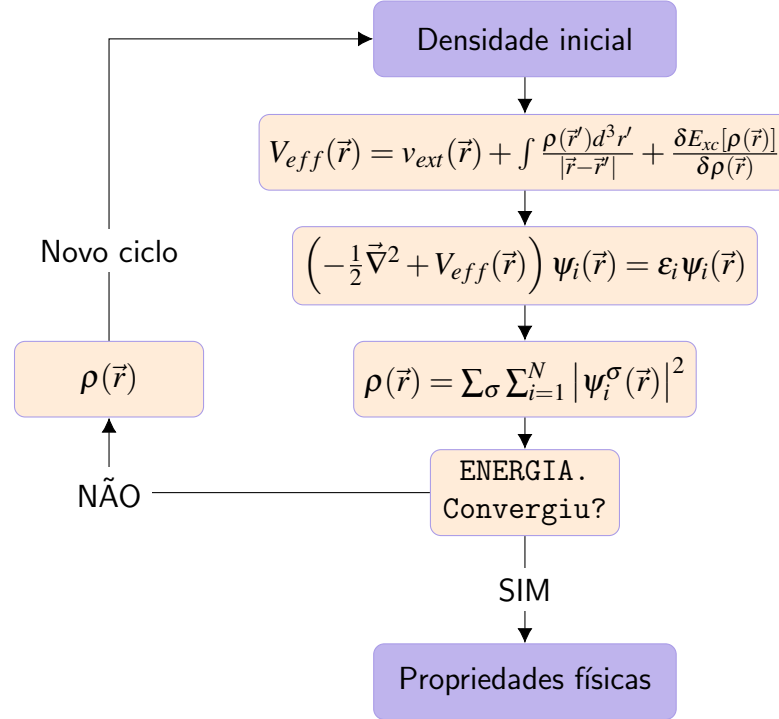
em que o primeiro termo é o potencial externo, o segundo o potencial de Hartree $V_H(\vec{r})$ e, o último é o potencial de troca e correlação que mais pra frente do capítulo será dado um tratamento a ele.

O conjunto de equações composto pelas equações 2.27, 2.42 e 2.45 é denominado de equações de Kohn-Sham, que de forma organizada são:

$$\begin{cases} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) \iff i = 1, 2, 3, \dots, N; \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N |\psi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2; \\ V_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \left(\int \frac{\rho(\vec{r}')d^3r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \end{cases} \quad (2.46)$$

Com este conjunto de equações é possível resolver o problema de muitos corpos interagentes apresentado no início deste capítulo na forma da equação 2.1. Elas só são resolvidas de forma computacional e autoconsistente. Na figura 3 é ilustrado o procedimento que se deve implementar nos computadores para resolver numericamente e em seguida obter a energia do estado fundamental do sistema depois de alguns ciclos executados.

Figura 3 – Ciclo autoconsistente para resolver as equações de Kohn-Sham.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Supondo que já seja conhecido o potencial de troca-correlação da equação 2.45, então, como ilustra na figura 3 os passos para convergir o sistema são os seguintes:

1. Estima-se uma densidade inicial (densidade tentativa) para finalidade de construção do potencial efetivo da equação 2.45. Geralmente, esta densidade inicial é obtida tendo alguma relação com a inversão da equação de Poisson da eletrostática.

$$\rho(\vec{r}) = -\epsilon_0 \vec{\nabla}^2 V(\vec{r}) \quad (2.47)$$

em que $V(\vec{r})$ é um potencial Coulombiano – Cada método ab-initio tem suas metodologias;

2. Com $V_{eff}(\vec{r})$ construído, resolve-se as equações de Kohn-Sham 2.42, assim, obtém-se os autovalores ϵ_i e os orbitais de Kohn-Sham $\psi_i^\sigma(\vec{r})$ e $\psi_i^{*\sigma}(\vec{r})$;

3. Uma nova densidade $\rho(\vec{r})$ é construída com os orbitais $\psi_i^\sigma(\vec{r})$ e $\psi_i^{*\sigma}(\vec{r})$. Em seguida é testado a condição de que a densidade é aquela que minimiza a energia total dentro de um critério de convergência. Se não convergiu, deve-se retornar ao primeiro passo com a densidade atual e fazer o procedimento todo novamente até convergir. O teste de convergência consiste em verificar se a densidade atual é aproximadamente igual a densidade dos passos anteriores dentro de uma precisão de 10^{-4} , por exemplo;
4. Com os ciclos completamente convergidos, tem-se a densidade do estado fundamental, com a qual se calcula as propriedades físicas do estado fundamental.

A energia cinética do sistema fictício, equação 2.28, pode ser expressa em termos desses autovalores obtidos ao resolver autoconsistentemente as equações de Kohn-Sham. Isto é feito utilizando as equações 2.22, 2.23, 2.24, expressando a média da energia total do sistema fictício na forma,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{fic}^\sigma | \hat{H}_{fic}^\sigma | \Psi_{fic}^\sigma \rangle &= \langle \Psi_{fic}^\sigma | \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \hat{v}_{eff}^\sigma(\vec{r}) \right] | \Psi_{fic}^\sigma \rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_i = \\ &= \underbrace{\sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^\sigma(\vec{r}) | \left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 \right] | \psi_i^\sigma(\vec{r}) \rangle}_{T_{fic}[\rho(\vec{r})]} + \underbrace{\sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^\sigma(\vec{r}) | \left[\hat{v}_{eff}^\sigma(\vec{r}) \right] | \psi_i^\sigma(\vec{r}) \rangle}_{\int \rho(\vec{r}) v_{eff}(\vec{r}) d^3r}, \quad (2.48) \end{aligned}$$

de modo que, ao expressar a média do operador de energia potencial efetiva na forma da equação 2.12 (demonstrada no Apêndice A), a energia cinética do sistema fictício é escrita em termos da soma dos autovalores de Kohn-Sham:

$$T_{fic}[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int \rho(\vec{r}) v_{eff}(\vec{r}) d^3r. \quad (2.49)$$

Em seguida, substituindo a equação 2.49 na equação 2.31 tem-se a seguinte equação para a energia total eletrônica do sistema interagente (sistema verdadeiro):

$$E_e[\rho(\vec{r})] = \underbrace{\left(\sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int \rho(\vec{r}) v_{eff}(\vec{r}) d^3r \right)}_{T_{fic}[\rho(\vec{r})]} + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3r, \quad (2.50)$$

O potencial $v_{eff}(\vec{r})$ da equação 2.50 é o potencial efetivo dado em uma das equações de Kohn-Sham, equação 2.46. Ele é composto pela soma de três potenciais, ou seja,

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}), \quad (2.51)$$

em que, ao ser substituído na equação 2.50 a faz resultar em:

$$E_e[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') d^3r d^3r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(r)] - \int \rho(\vec{r}) v_{xc}(\vec{r}) d^3r. \quad (2.52)$$

Esta última equação mostra que a energia total eletrônica não é a soma das energias dos orbitais. A energia total do sistema é obtida adicionando a energia potencial de interação núcleo-núcleo (consequência da aproximação de Born-Oppenheimer) na equação 2.52, ou seja,

$$E = E[\rho(\vec{r})] = E_e[\rho(\vec{r})] + V_{nn}. \quad (2.53)$$

Na verdade, ela pode ser escrita também como função das posições de todos os núcleos

$$E = E[\vec{R}, \rho(\vec{r})] = E_e[\vec{R}, \rho(\vec{r})] + V_{nn}(\vec{R}), \quad (2.54)$$

onde a configuração $\vec{R}$ de núcleos estática mais estável é aquela que deixa a energia e as forças minimizadas.

Voltando agora a falar da energia de Troca-Correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, ela não é obtida de forma exata. Mas, nos últimos anos alguns funcionais de troca-correlação vem sendo estudados e melhorados.

2.4 Funcionais de troca e correlação

Para uma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ de um sistema de muitos átomos não se pode dar uma expressão exata simples para o funcional energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. No entanto, a depender do tipo de sistema, algumas aproximações podem ser aplicadas dando resultados para diversas propriedades físicas em concordância com os experimentos.

2.4.1 Aproximação da Densidade Local

Se a densidade $\rho(\vec{r})$ varia suficientemente devagar, a energia de troca e correlação pode ser aproximada como um funcional local da densidade ou aproximadamente local. Uma representação adequada dos efeitos de troca e correlação, proposta em 1965 por Kohn e Sham [2], é escrita como

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})] d^3r. \quad (2.55)$$

onde, $\epsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})]$ é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons uniforme que depende unicamente da densidade $\rho(\vec{r})$ em um ponto conhecida pelas teorias do gás homogêneo de elétrons [23]. Se o sistema for Spin Polarizado, a densidade na equação 2.55 é igual a soma das contribuições dos dois spin ($\rho(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r})$). Esta aproximação é chamada LDA ou LSDA (do inglês: LSDA “Local Spin Density Approximation”; LDA “Local Density Approximation”).

Esta energia pode ser separada em duas, conforme feito anteriormente na equação 2.30,

$$\epsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x^h[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c^h[\rho(\vec{r})], \quad (2.56)$$

uma é a energia de troca ϵ_x^h e a outra a de correlação ϵ_c^h .

A energia de troca foi calculada analiticamente por Dirac em 1930 [28, 29] e é dada por

$$\epsilon_x^h(\vec{r}) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.57)$$

Mas a energia de correlação não pode ser calculada analiticamente. Daí, usando simulação de Monte Carlo Quântico, Ceperley e Alder (CA) [30] publicaram um estudo da energia total de um gás de elétrons uniforme e obtiveram a energia de correlação por elétron para um conjunto de densidades dada em termos do raio de Wigner⁵ r_s :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.58)$$

Alguns autores realizaram parametrizações nos resultados de CA para a obtenção de uma expressão analítica (interpolação) para a energia de correlação. Exemplos de parametrizações mais conhecidas para LDA e que suportam os casos spin polarizados são VWN (Vosko-Wilk-Nusair 1980 [31]), PZ (Perdew-Zunger 1981 [32]) e PW (Perdew-Wang 1992 [33]). Assim, na PW, que é a parametrização mais usada, a energia de correlação é obtida por [29]:

$$\epsilon_c^h(r_s) = \alpha_1(1 + \alpha_2 r_s) \ln \left(1 + \frac{1}{\alpha_1(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right), \quad (2.59)$$

onde, r_s é em unidades atômicas e as constantes são dadas por: $\alpha_1 = 0.062182$, $\alpha_2 = 0.21370$, $\beta_1 = 7.5957$, $\beta_2 = 3.5876$, $\beta_3 = 1.6382$ e $\beta_4 = 0.49294$.

O potencial de troca e correlação na aproximação LDA é obtido através da derivada funcional de $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$:

$$v_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \epsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}^h}{\partial \rho}. \quad (2.60)$$

A LDA produz cálculos com precisões próximas dos resultados experimentais para sólidos que tem uma proximidade a um gás homogêneo de elétrons, como é o caso dos elétrons aproximadamente livres nos metais e, falha para os casos em que a homogeneidade não é tão presente, como em casos em que a densidade se aproxima de zero fora da esfera atômica [23].

2.4.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Com o objetivo de lidar com a não homogeneidade da densidade $\rho(\vec{r})$ (falhas do LDA), foi desenvolvido um funcional chamado GGA (do inglês: Generalized Gradient

⁵ r_s : é o raio de uma esfera cujo volume é igual ao volume médio por átomo em um sólido.

Aproximation) que leva em conta o gradiente da densidade em cada ponto no cálculo da densidade de energia $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Deste modo, para o sistema já incluso a polarização dos spins, a GGA é expressa como [34]:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho^{\uparrow\downarrow}, |\vec{\nabla}\rho^{\uparrow\downarrow}|) d^3r, \quad (2.61)$$

Com objetivo de estimar uma boa ϵ_{xc} na equação 2.61, ao longo dos últimos anos, algumas versões de parametrizações de funcionais baseados em GGA foram produzidas, tais como: BLYP(1988) [35], PW92(1992) [36], PW91(1994) [37], PBE(1996) [38], revPBE(1998) [39], RPBE(1999) [40], AM05(2005) [41], WC(2006) [42], PBEsol(2008) [43]. A parametrização mais usual é a PBE(1996) [38], ela é baseada em primeiros princípios e, uma revisão mais detalhada pode ser obtida em [29].

No geral, o funcional GGA produz resultados melhores do que o LDA. Ele é considerado um funcional de energia muito útil para cálculos de propriedades estruturais e outras propriedades relacionadas com a energia total. Porém, ele é conhecido na literatura como um potencial que subestima os valores de “band gaps” da maioria de semicondutores e isolantes [44]. A partir deste fato, com o objetivo de ter cálculos de estrutura eletrônica mais precisos, foram surgindo publicações de trabalhos propondo melhoras para os efeitos de correlação e troca. Daí, surgiram alguns potenciais de troca como o TB-mbj mostrado a seguir.

2.4.3 Potencial MBJ

O potencial MBJ (Abreviação do inglês: Modified Becke-Johnson) é uma versão modificada do potencial de troca proposto por Becke e Johnson em 2006 [45]. Este potencial foi publicado em 2009 por Tran e Blaha [46]. É chamado de TB-mbj ou, simplesmente, MBJ. Os autores testaram o MBJ nos sólidos para avaliar as estruturas eletrônicas, dando atenção especial aos cálculos para o “band gap”. Exemplos de sólidos testados foram os isolantes, semicondutores “sp” e, óxidos de metais de transição com orbitais $3d$ extremamente correlacionados. De acordo com os autores, os resultados mostraram concordância com os resultados experimentais para todos esses tipos de sólidos estudados, ao mesmo tempo em que se mostravam ter precisão similar aos cálculos baseados em função de Green (os chamados métodos GW)⁶ e, aos resultados aplicando funcionais híbridos.

O potencial de troca MBJ é definido como

$$v_{x,\sigma}^{MBJ}(\vec{r}) = cv_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}}, \quad (2.62)$$

⁶ Cálculos baseados em função de Green: Os métodos GW são considerados os mais precisos quando se fala de cálculos de estrutura eletrônica. Porém, são extremamente caros computacionalmente.

onde, $\rho_\sigma(\vec{r})$ é a densidade eletrônica dada na equação 2.27, $t_\sigma(\vec{r})$ é a energia cinética dada na equação 2.28, $v_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$ é o potencial de Becke-Roussel (BR) publicado em 1989 [47] e, o coeficiente c é ajustado para depender linearmente da raiz quadrada da média $\frac{|\vec{\nabla}\rho|}{\rho}$. No potencial original de Becke e Johnson é usado o potencial $v_{x,\sigma}^{Slater}(\vec{r})$ de Slater [48] em vez de $v_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$. No MBJ o coeficiente c é dado por

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V} \int \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r}')|}{\rho(\vec{r}')} d^3r' \right)^{1/2}, \quad (2.63)$$

onde, V é o volume da célula unitária e, α e β são parâmetros livres. A partir dos diversos testes feitos nos sólidos, os autores ajustaram esses parâmetros para “ $\alpha = -0.012$ ” e “ $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$ ”.

Dessa forma, os efeitos de correlação e troca foram melhorados. Porém, o MBJ é apenas um potencial de troca e, não um funcional de troca e correlação. Na energia de troca e correlação “ $E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})]$ ”, quando se aplica o potencial MBJ, na parte de correlação são usados àqueles termos tradicionais do LDA ou do GGA. Portanto, o MBJ não é utilizado para finalidade tem otimização de propriedades estruturais, apenas se aplica depois que o sistema já está otimizado estruturalmente.

2.5 O método FP-LAPW

Existe uma variedade de metodologias computacionais com o objetivo de resolver as equações de Kohn-Sham. Cada método tem suas funções de base $\phi_{\vec{k}_n}(\vec{r})$ adequadamente estabelecidas. Os orbitais de Kohn-Sham são expandidos numa combinação linear desse conjunto de funções de base na forma:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n c_n \phi_{\vec{k}_n}(\vec{r}), \quad (2.64)$$

onde, c_n são os coeficientes desconhecidos e, $\vec{k}_n$ são os vetores da rede recíproca. Os métodos são classificados em duas categorias:

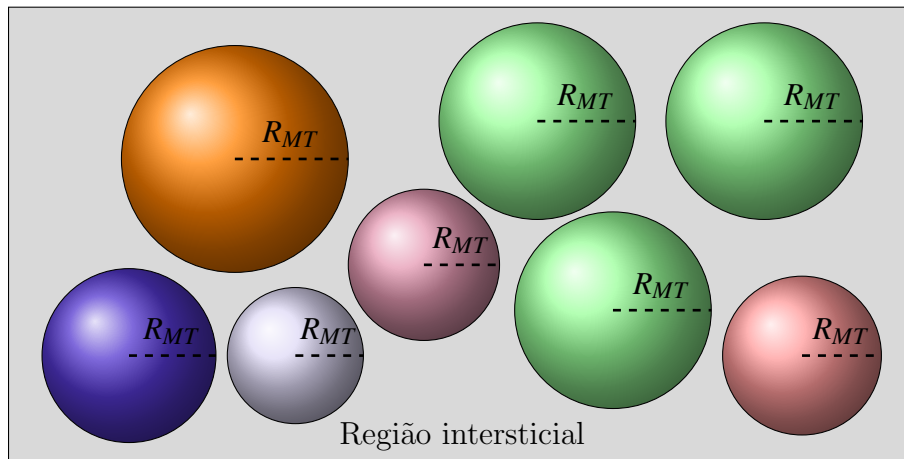
1. Métodos baseados em pseudopotenciais: A teoria do pseudopotencial na DFT é baseada na ideia de que um átomo é composto por duas regiões, caroço e valência. O caroço é constituído pelo núcleo atômico mais os elétrons fortemente atraídos pelo núcleo. A valência é constituída pelos elétrons fracamente ligados ao núcleo, ou seja, aqueles elétrons que participam fortemente nas ligações químicas. As equações de Kohn-Sham são resolvidas apenas para os elétrons da valência, ou seja, o potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ da equação 2.46 é substituído por um pseudopotencial. O pseudopotencial é o potencial produzido pelo caroço. Estes tipos de cálculos são os mais rápidos computacionalmente. Assim, são muito interessantes para tratar sistemas

enormes. Porém, quando se trata de estruturas hiperfinas, onde os elétrons do caroço passam a ser importantes no ambiente químico, este tipo de método pode produzir erros sérios.

2. Métodos “All Electrons” (AE): São aqueles que levam em conta todos os elétrons nos cálculos. São mais precisos do que os do item anterior. Por outro lado, um fator que, talvez (a depender da situação), pesa mais na precisão é a escolha adequada do conjunto de bases $\phi_{\vec{k}_n}(\vec{r})$, independente de ser método de pseudopotencial ou método AE.

Um dos métodos AE, considerado um dos que tem um conjunto de bases muito precisas, é o FP-LAPW (da denominação em inglês: Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) [3–5]. Este método é uma modificação do método APW (“Augmented Plane Wave”) de Slater [49]. A ideia fundamental consiste na divisão do espaço da célula unitária em duas regiões: esferas atômicas e região intersticial, conforme ilustrado na figura 4. Cada esfera atômica tem seu raio chamado de “Muffin-tin” R_{MT} . Elas não podem ser sobrepostas, e seu centro coincide com a posição do núcleo na célula unitária.

Figura 4 – A célula unitária é particionada em duas regiões: esferas atômicas e região intersticial. Cada esfera atômica tem seu raio R_{MT} (Raio Muffin-tin) e não podem ser sobrepostas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O LAPW é baseado na teoria do funcional da densidade (DFT), suporta vários tipos de funcionais de troca e correlação, como exemplo o LDA, GGA e funcionais híbridos.

Na região intersticial, as funções de ondas dos elétrons oscilam menos do que na região das esferas atômicas. Desta forma, na região intersticial o potencial é aproximadamente constante. Logo, as funções $\phi_{\vec{k}_n}(\vec{r})$ podem ser aproximadas por uma expansão em ondas planas. Enquanto, na região das esferas atômicas todas as quantidades de interesse são expandidas em harmônicos esféricos $Y_{l,m}(\hat{r})$. Com isso, os orbitais de Kohn-Sham, da

equação 2.64, são expandidos no seguinte conjunto de base LAPW [3–5]:

$$\phi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m}^{lmax} \left(A_{lm,\vec{k}_n} u_l(r, E_l) + B_{lm,\vec{k}_n} \frac{\partial}{\partial E_l} \left[u(r, E_l) \right] \right) Y_{lm}(\hat{r}), & \text{dentro das esferas;} \\ \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}}^{Kmax} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{K}+\vec{k}) \cdot \vec{r}}, & \text{região intersticial,} \end{cases} \quad (2.65)$$

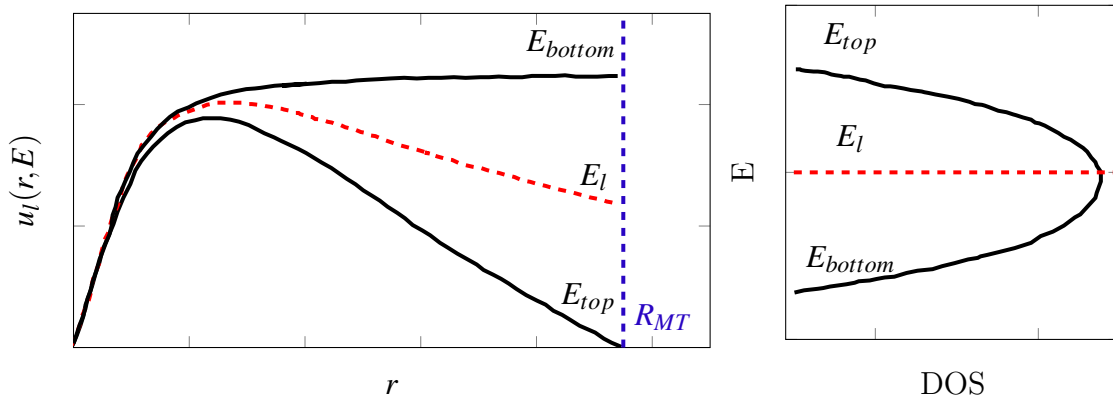
onde:

- $c_{\vec{K}}$, A_{lm} e B_{lm} são os coeficientes da expansão ajustados pela exigência de que as funções de base sejam contínuas e suaves no contorno da esfera atômica;
- as letras (l, m) são número quântico de momento angular e número quântico magnético, respectivamente, correspondentes ao átomo da célula unitária;
- $u_l(r, E_l)$ são soluções da equação radial de Schrödinger,

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0, \quad (2.66)$$

em um potencial $V(r)$ esférico para uma energia E_l . Esta energia é escolhida normalmente no centro da banda l [4], conforme a ilustração da figura 5.

Figura 5 – Ilustração de como a energia E_l é escolhida no centro da banda l . “DOS” é a densidade de estados (estados/energia/volume). “ E_{bottom} ” e “ E_{top} ” são os níveis de energia correspondentes ao mínimo e máximo da banda l , respectivamente.



Fonte: Adaptado de <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/events/>

- V é o volume da célula unitária;
- $\vec{K}$ é o vetor de translação da rede recíproca;
- $\vec{k}$ o vetor de onda dentro da zona de Brillouin.

No LAPW, os estados eletrônicos são divididos em três categorias [4]: (1) estados de caroço, (2) estados de valência, (3) estados de semi-caroço. Os estados (1) são completamente confinados dentro da esfera atômica do átomo correspondente e os cálculos são tratados totalmente relativísticos – os elétrons mais fortemente ligados ao núcleo

tem velocidades muito altas, principalmente nos átomos com número atômico grande, como o Bismuto. Os estados (2) são deslocalizados e são obtidos pelo método LAPW. Os estados (3) são aqueles que nem são muito deslocalizados e nem fortemente ligados ao núcleo (“situação intermediária”). Eles são tratados de uma forma especial porque ocorre a situação que alguns orbitais com o mesmo l e n distintos, estão separados por energias distintas ($E_{1,l}$ e $E_{2,l}$), ou seja, não se pode usar o mesmo valor de E_l para eles. Neste caso, se usa a base LAPW+lo (“lo” derivado do inglês: local orbitals). Este tratamento foi contribuição dada por David Singh em 1991 [5, 50].

No método FP-LAPW, o potencial efetivo de Kohn-Sham “ $V_{eff}(\vec{r})$ ” é expandido em harmônicos esféricos de forma similar ao que foi feito nas funções de base [4], ou seja, é expresso na forma

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{l,m}^{lmax} V_{l,m}(r) Y_{l,m}(\hat{r}), & \text{dentro das esferas;} \\ \sum_K^{Kmax} V_K e^{iKr}, & \text{região intersticial,} \end{cases} \quad (2.67)$$

enquanto a densidade eletrônica é expandida como

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} \rho_{l,m} Y_{l,m}(\vec{r}), & \text{dentro das esferas;} \\ \sum_G^{Gmax} \rho_G e^{iGr}, & \text{região intersticial.} \end{cases} \quad (2.68)$$

O pacote computacional WIEN2K [4] contém uma implementação muito eficiente do método FP-LAPW e da teoria DFT. A convergência do conjunto de bases definido na equação 2.65 é controlada pelo parâmetro de corte $R_{MT} K_{max}$ que geralmente varia de 6 a 9, onde R_{MT} é raio da menor esfera atômica na célula unitária, e K_{max} dá a magnitude do vetor $\vec{k}_n$ na expansão em onda plana.

TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM, da denominação em inglês Quantum Theory of Atoms in Molecules) que se conhece na atualidade é resultado de um modelo proposto por Richard Bader et al. no início dos anos 60 [6] que é fundamentado no reconhecimento de que a densidade de carga tem um papel crítico na compreensão das observações da química experimental. O trabalho de Bader é antecedente à descoberta do teorema de Hohenberg-Kohn da Teoria do Funcional da Densidade abordada no capítulo 2. Nos anos 90 Richard Bader publicou o seu livro sobre a teoria de Átomos em Moléculas [7] demonstrando o formalismo mais detalhado da teoria.

A teoria de Bader é uma nova formulação dos conceitos da Mecânica Quântica, pois enquanto a equação de Schroedinger resolve somente o problema para o sistema por completo, a QTAIM consegue resolver o problema quântico para cada átomo individualmente pertencente à molécula. A QTAIM tem duas características fundamentais: 1) O gradiente e a Laplaciana da densidade eletrônica do sistema molecular ou sólido cristalino são duas ferramentas matemáticas que dão as informações topológicas; 2) O espaço molecular é particionado em bacias atômicas possibilitando o estudo das propriedades eletrônicas em cada átomo separadamente.

A Teoria de Átomos em Moléculas pode ser aplicada para analisar diversas propriedades físicas a partir da densidade produzida pela teoria DFT de Kohn-Sham. Por conta disso, nas últimas décadas teve um crescimento explosivo no número de estudos de problemas da Física da Matéria Condensada [51] na obtenção, por exemplo, das propriedades topológicas da densidade eletrônica; e estado de oxidação dos elementos químicos do sistema.

O estudo topológico da densidade eletrônica de uma molécula ou sistema de muitos

átomos mostra que a forma assumida pela distribuição da carga eletrônica é consequência das forças que atuam dentro do sistema como por exemplo a força atrativa exercida pelos núcleos atômicos – devido a carga nuclear ser localizada existe um máximo de carga eletrônica na posição em que situa-se o núcleo atômico – e a distribuição de carga eletrônica decai de forma quase esférica para longe do núcleo. A Teoria de Bader é baseada em resultados experimentais obtidos a partir de estudos de difração de raios-X em cristais e nos resultados dos cálculos teóricos como a DFT [7].

3.1 Análise topológica da densidade eletrônica

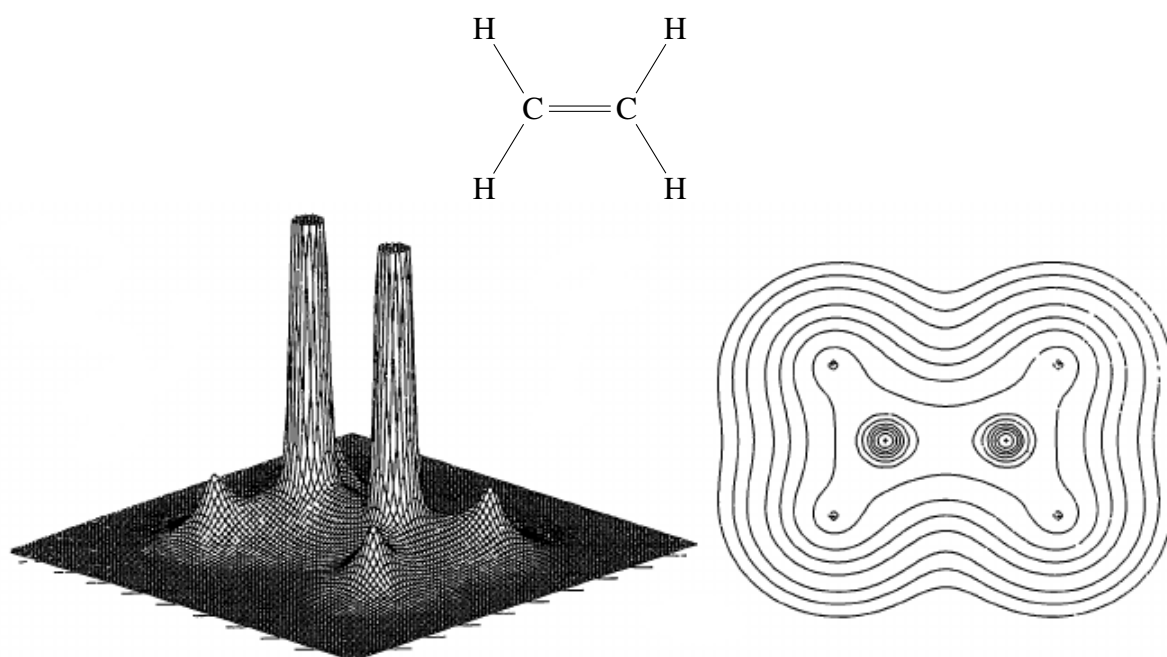
As propriedades topológicas da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ são resumidas em termos da quantidade e tipos dos seus pontos críticos. Os pontos de máximos, mínimos e sela da densidade eletrônica são avaliados mediante a função vetorial gradiente $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ que é um vetor apontando na direção em que $\rho(\vec{r})$ aumenta. Quando $\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = 0$ pode ser um ponto de máximo, mínimo ou ponto de sela.

O vetor posição $\vec{r}$ correspondente ao valor nulo do gradiente é um ponto crítico $\vec{r}_c$ da densidade eletrônica, ou seja:

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \hat{x}\frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial x} + \hat{y}\frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial y} + \hat{z}\frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial z} \rightarrow \begin{cases} = \vec{0}, & \text{nos pontos críticos e em } \infty; \\ \neq \vec{0}, & \text{nos demais pontos;} \end{cases} \quad (3.1)$$

em que cada componente individual das derivadas no gradiente é zero.

Figura 6 – Topologia da densidade de carga para a molécula de etileno (C_2H_4).

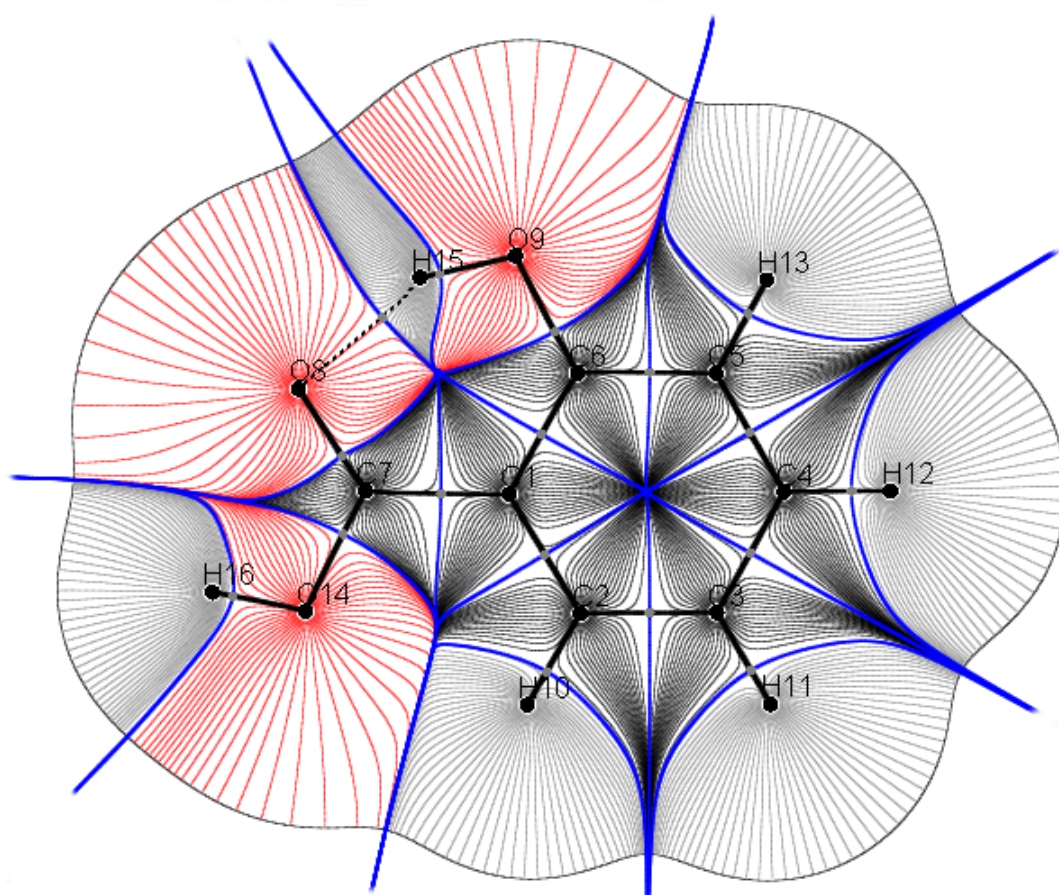


Fonte: Livro [7].

Os núcleos atômicos estão localizados nos pontos $\vec{r}$ para os quais o valor de $\rho(\vec{r})$ é máximo, como é mostrado na figura 6. Há quatro máximos locais referentes aos núcleos de

Hidrogênio e mais dois máximos referentes aos dois núcleos de Carbono. Existe um ponto de sela entre os dois carbonos e mais um ponto de sela entre cada ligação de Carbono-Hidrogênio. A figura da direita mostra o mapa de contorno da densidade (caminhos de isodensidade). Não é fácil determinar os pontos críticos apenas pela visualização de imagens, para isto, existe uma forma de obter as informações utilizando a matriz hessiana.

Figura 7 – Ilustração da partição do espaço molecular em bacias atômicas, exemplo da molécula do ácido salicílico.



Fonte: https://facyt-quimicomp.neocities.org/aim_uc/manual/manual_sp.html#intro.

Na figura 7 é ilustrado como o espaço que envolve a moléculas é particionado em bacias atômicas. Cada bacia atômica contém um total máximo de apenas um núcleo atômico, sendo que em cada dessas bacias as linhas que iniciam dos pontos mais distantes do núcleo e terminam exatamente nele são chamadas de caminhos do gradiente de $\rho(\vec{r})$, ou seja, o caminho do gradiente é aquela curva em que o vetor gradiente é tangencial a cada um dos seus pontos. Assim, cada bacia atômica forma uma superfície fechada de modo que o fluxo de densidade eletrônica é nulo em qualquer ponto desta superfície. O fluxo é obtido pelo gradiente $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ que satisfaz a condição

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = 0, \quad (3.2)$$

sendo sempre um vetor perpendicular ao vetor $\vec{n}(\vec{r})$, em que $\vec{n}(\vec{r})$ é um vetor normal à superfície que forma a bacia atômica.

Em cada bacia atômica esses caminhos de gradientes passam por todos os pontos perpendiculares às superfícies de isodensidade – originam nos pontos em que $\rho(\vec{r})$ é mínimo e terminam no ponto em que $\rho(\vec{r})$ atinge o seu valor máximo. O único ponto onde esses caminhos se cruzam é naquele em que o núcleo atômico está localizado. A carga de cada átomo é obtida pela integração da densidade eletrônica no volume que compõe sua bacia atômica correspondente.

Para saber se o ponto crítico é um ponto de mínimo local, máximo local ou ponto de sela, é necessário realizar os cálculos das derivadas de segunda ordem para avaliar o seu sinal, ou seja, avaliar $\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \rho$. Isto é feito de forma análoga ao caso das funções de uma única variável $f(x)$ – quando $\frac{d^2f}{dx^2} < 0$ o ponto é de máximo, quando $\frac{d^2f}{dx^2} > 0$ o ponto é de mínimo. No caso tridimensional, da função gradiente $\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \rho$ resulta um total de nove segundas derivadas que formam a matriz hessiana que é avaliada no ponto crítico $\vec{r}_c$,

$$H(\vec{r}_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{\vec{r}=\vec{r}_c}. \quad (3.3)$$

Cada elemento da matriz representa uma curvatura da função $\rho(\vec{r})$ na base do espaço em que a matriz é representada. A hessiana é uma matriz real e simétrica podendo sempre ser diagonalizada através da relação de similaridade $H'(\vec{r}_c) = U^{-1}H(\vec{r}_c)U$, em que U é uma matriz unitária composta pelos autovetores de $H(\vec{r}_c)$. A matriz hessiana é uma matriz hermitiana, logo, seus autovalores são todos números reais.

A diagonalização da hessiana equivale a uma rotação no sistema de coordenadas (x,y,z) transformado-o em (x',y',z') , que é equivalente superpor os novos eixos com os eixos principais de curvatura do ponto crítico [51]. Dessa forma, os autovalores (λ_i , $i=1,2,3$) são explicitados ao longo da diagonal principal de $H'(\vec{r}_c)$:

$$H'(\vec{r}_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix}_{\vec{r}'=\vec{r}_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

O traço da matriz hessiana é invariante diante de transformações de similaridade $H'(\vec{r}_c) = U^{-1}H(\vec{r}_c)U$, ou seja, $\text{tr}[H(\vec{r}_c)] = \text{tr}[H'(\vec{r}_c)]$ – ele é equivalente a laplaciana da densidade:

$$\text{tr}[H(\vec{r}_c)] = \vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r}) = \underbrace{\frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x^2}}_{\lambda_1} + \underbrace{\frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y^2}}_{\lambda_2} + \underbrace{\frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial z^2}}_{\lambda_3}, \quad (3.5)$$

onde o autovalor λ_1 representa a curvatura de $\rho(\vec{r})$ no eixo x ; λ_2 a curvatura no eixo y ; λ_3 a curvatura no eixo z . Por exemplo, se $\lambda_1 > 0$ é ponto de mínimo no eixo x , se $\lambda_1 < 0$ é de

máximo em x . De forma análoga se aplica aos eixos y e z , de modo que a curvatura de $\rho(\vec{r})$ é avaliada a partir dos sinais destes três autovalores. Eles são as peças fundamentais para a classificação dos pontos críticos e determinação de propriedades químicas da molécula ou sólido.

3.2 Classificação dos Pontos Críticos

Na teoria QTAIN os pontos críticos são classificados a partir de dois símbolos (ω, σ) , em que ω é a quantidade de autovalores não nulos – número de curvaturas não nulas de $\rho(\vec{r})$ no ponto crítico, conforme a equação 3.5; já σ é a soma algébrica dos sinais dos autovalores – soma dos sinais da curvatura de $\rho(\vec{r})$ nos pontos críticos. Existe quatro tipos possíveis de pontos críticos (ω, σ) estáveis na análise topológica da densidade. A palavra “estáveis” neste contexto se refere as moléculas nas configurações geométricas energeticamente estáveis, neste caso, os três autovalores são todos diferente de zero, ou seja, $\omega = 3$. Cada um desses quatro pontos críticos é associado a um elemento particular da estrutura. Eles são mostrados na tabela 1.

Tabela 1 – Os quatro tipos de pontos críticos estáveis. Classificação a partir dos sinais dos autovalores da equação 3.5.

Nome	Sigla	λ_1	λ_2	λ_3	(ω, σ)
Ponto Crítico Nuclear	PCN	–	–	–	$(3, -3)$
Ponto Crítico da Ligação	PCL	+	–	–	$(3, -1)$
Ponto Crítico do Anel	PCA	+	+	–	$(3, +1)$
Ponto Crítico da Gaiola	PCG	+	+	+	$(3, +3)$

Fonte: informações obtidas do livro [51].

Quando $\omega < 3$, ou seja, quando se tem ao menos uma curvatura nula, o ponto crítico (ω, σ) é chamado de degenerado, sendo um ponto de instabilidade, de modo que pequenas mudanças causadas por perturbações na distribuição das cargas faz este ponto crítico desaparecer. Estas perturbações podem ser realizadas por alterações nas posições dos núcleos [7].

O ponto crítico $(3, -3)$, conforme a tabela 1, é aquele onde as três curvaturas da equação 3.5 são negativas, portanto, é um ponto de máximo local de $\rho(\vec{r})$, que é onde os núcleos atômicos estão localizados (conforme ilustra na figura 6). Já o ponto $(3, +3)$ tem as três curvaturas positivas definindo um ponto de mínimo local. O ponto $(3, -1)$ tem uma curvatura positiva (ponto de máximo de $\rho(\vec{r})$ nesse eixo) e duas curvaturas negativas (ponto de mínimo de $\rho(\vec{r})$ no plano formado pelos outros dois eixos), neste caso é um ponto de sela. De forma análoga, o ponto $(3, +1)$ é um ponto de sela pois tem duas curvaturas positivas e uma negativa.

O ponto crítico $(3, -1)$ é chamado de Ponto Crítico da Ligação devido ao fato de entre dois átomos ligados quimicamente existir a formação de uma região de curvatura positiva em relação a uma direção e, duas curvaturas negativas em relação as direções perpendiculares à direção anterior, dando origem a uma sela na região da ligação. Isto é identificado na figura 6 mostrada anteriormente, este ponto existe entre a ligação dos dois átomos de Carbonos e, também, entre cada Carbono-Hidrogênio, ou seja, todos os pontos de sela da figura são pontos $(3, -1)$. Portanto, quando este ponto crítico é encontrado entre dois átomos significa que os dois estão quimicamente ligados.

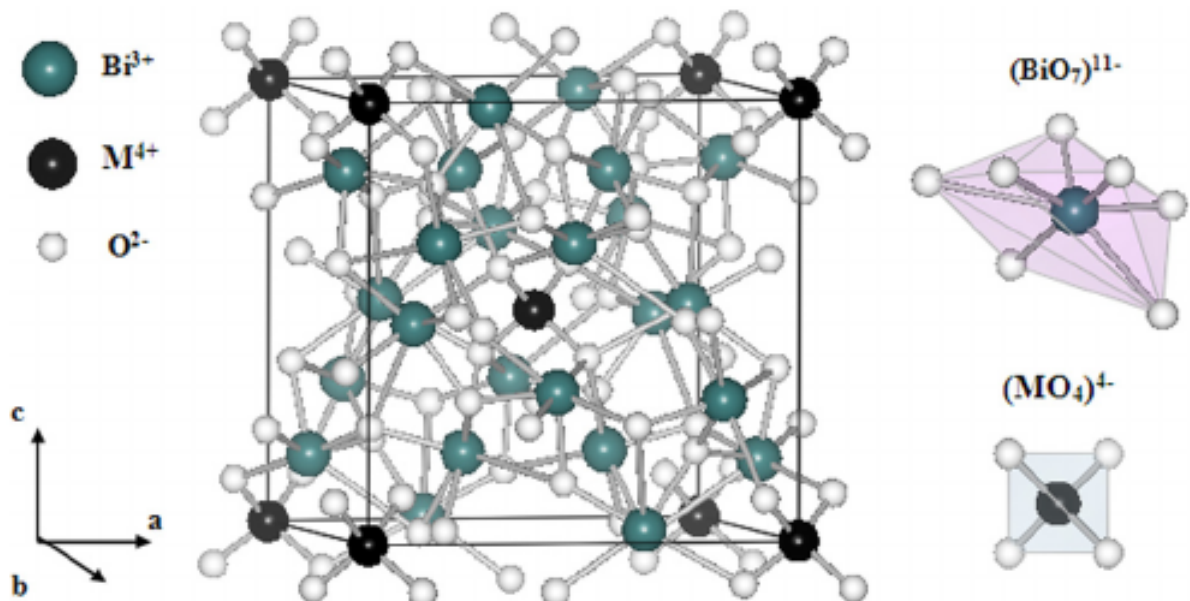
Parte II

Aplicação Metodológica e resultados da pesquisa do
mestrado

MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

Os cristais de óxido de Bismuto com estrutura “sillenite” formam uma família de compostos descrita pela fórmula química $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (BMO), onde M pode ser em princípio qualquer elemento dos grupos II a VIII da tabela periódica. Os compostos mais estudados são BGO, BSO e BTO ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$). Os BMOs têm atraído interesses porque são materiais promissores para aplicações baseadas no efeito fotorrefrativo, tais como: holografia de multi comprimentos de onda [8], imagem holográfica e interferometria [9], superfície holográfica de imagens em tempo real [10], e uma variedade de aplicações fotocatalíticas [11–13].

Figura 8 – Estrutura cristalina dos BMOs. O grupo espacial é I23.



Fonte: Adaptada de [52]

Conforme ilustrado na figura 8, estes compostos cristalizam-se no sistema cúbico com grupo espacial I23. Eles têm composição química quase idêntica e características mecânicas e químicas similares. O valor da constante de rede da célula unitária do BGO, medido experimentalmente, é $a = 1.01455$ nm [53]. O sítio M^{4+} tem um arranjo geométrico regular de quatro oxigênios vizinhos formado um tetraedro perfeito – este sítio é de alta simetria (T_d). No caso do BGO, as distâncias Ge-O são de 0.1717 nm. Já o sítio de Bi^{3+} tem em sua proximidade sete íons de oxigênios formando um poliedro distorcido, onde as distâncias Bi-O variam de 0.2076 até 0.3170 nm [21] – é um sítio de baixa simetria (C_1). Estes dois sítios são duas possibilidades de acomodação de impurezas.

Ao longo das últimas décadas, foram realizados vários estudos experimentais tais como a absorção óptica¹(OA), o dicroísmo magnético circular² (MCD), a detecção óptica da ressonância magnética³ (ODMR) e ressonância paramagnética eletrônica⁴ (EPR) [54–59]. Também, estudos teóricos baseados em cálculos de primeiros princípios [60, 61]. Estes estudos têm mostrado que os efeitos fotocromicos e fotorefrativos (PR, do inglês: photorefractive), observados nos BMOs puros, são consequência do defeito antissítio chamado Bi_MO_4 . Este defeito é criado intrinsecamente quando o sítio Bi^{3+} ocupa o lugar do sítio M^{4+} . Assim, os defeitos tanto intrínsecos quanto os ocasionados pela adição de íons de impurezas são muito importantes para a compreensão no processo de geração e transferência de portadores de carga fotoinduzidos, responsáveis pelas propriedades fotocromicas e fotorefrativas.

Vários estudos de dopagens têm sido realizadas nos BMOs e investigadas por vários métodos de espectroscopia [62–67] com o objetivo de compreender o papel das impurezas nas propriedades fotorefrativas. As impurezas mais investigadas foram as paramagnéticas de íons de metais de transição, tais como: V^{4+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} . Dopados com estas impurezas, os cristais BMOs podem ser investigados através das técnicas de ressonância magnética eletrônica (EMR)⁵, EPR e técnicas magneto-ópticas [21].

Cada sítio de acomodação das impurezas tem suas propriedades de simetria (Bi^{3+} : baixa simetria; M^{4+} simetria tetraédrica), assim, a aplicação da EPR é essencial principalmente porque ela é capaz de identificar e caracterizar centros paramagnéticos formados a partir de íons de impurezas e centros elétron-buraco. Dessa forma, para o cristal BGO, de acordo com as propriedades de simetria dos espectros EPR observados, todas as impurezas dos metais de transição mais estudadas (Fe^{3+} [16], Mn^{2+} [17], Cr^{4+} [18, 19] e $V^{3+/5+}$ [20]) foram localizadas no sítio tetraédrico Ge^{4+} . Isso é um fato surpreendente, pois o sítio de baixa simetria Bi^{3+} é mais espaçoso (maior raio iônico) e possui estado de carga mais

¹ OA: do inglês (Optical Absorption).

² MCD: do inglês (Magnetic Circular Dichroism)

³ ODMR: do inglês (Optical Detection of Magnetic Resonance)

⁴ EPR: do inglês (Electron Paramagnetic Resonance)

⁵ EMR: do inglês (Electronic Magnetic Resonance)

favorável aos íons destas impurezas. Contudo, somente no ano 2015 *Nistor et al* [21] publicaram um trabalho fundamentado na técnica EPR e concluíram que a impureza de Cu^{2+} prefere se acomodar no sítio de Bi^{3+} do BGO. Ainda não há uma explicação dos experimentais para isso. Algo semelhante aconteceu com dopagens no BSO com íons de $\text{Ru}^{3+/5+}$ por *Ramaz et al* [66] com base nas técnicas MCD e EPR, estas impurezas preferiram se acomodar no sítio de Bi^{3+} . Logo, estes fatos experimentais levantam duas questões fundamentais:

1. O sítio tetraédrico Ge^{4+} do BGO é “mais apertado” (menor raio iônico) e tem valência fixada em 4+, mesmo assim, por que a maioria das impurezas preferem se acomodar neste sítio?
2. Por que o Cu^{2+} foge desta regra?

Portanto, a motivação do presente trabalho de mestrado consiste em compreender essas duas questões. Para isto, foram realizadas algumas simulações de dopagens com íons de Cu no composto $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. O objetivo foi analisar as mudanças nas propriedades estruturais e eletrônicas, especialmente, entender por que o Cu^{2+} prefere se acomodar no sítio de baixa simetria Bi^{3+} . A simulação consistiu no uso de técnicas computacionais de primeiros princípios baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT) juntamente com o método FP-LAPW, apresentados no capítulo 2. As análises foram feitas com base nos resultados de densidade dos estados, análise das ligações químicas do BGO dopado via Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) apresentada no capítulo 3 e, da energia de formação dos defeitos. Um resumo de como calcula a energia de formação do defeito com DFT é apresentado a seguir.

4.1 Energia de Formação do Defeito

A energia de formação do defeito é aquela energia necessária para criar o defeito na célula cristalina. Ela é crucial em relação ao estudo da dopagem, pois, através desta energia é possível avaliar a estabilidade dos defeitos carregados e prever a situação energeticamente mais favorável.

Esta energia é calculada através da equação [61, 68, 69]

$$E^F(X, q) = E(X, q) - E(\text{puro}) - \sum_i n_i \mu_i + q \left(E_V + \Delta V^q + \epsilon_f \right), \quad (4.1)$$

onde cada termo significa o seguinte:

- $E(X, q)$ é a energia total do sistema defeituoso. A variável X rotula o sítio que está sendo substituído com a impureza.
- $E(\text{puro})$ é a energia total do sistema puro.

- q é o estado de carga do defeito.
- E_V é o máximo valor da energia da banda de valência.
- ε_f é a energia de Fermi do sistema puro. O nível de Fermi é referente ao máximo da banda de valência. Por exemplo: se $\varepsilon_f = 0$ está se referindo ao topo da banda de valência, logo, o intervalo de variação é de zero até o tamanho do “GAP”.
- ΔV^q é um termo usado para alinhar o potencial eletrostático do sistema defeituoso com aquele do sistema puro (“bulk”). É necessário fazer este alinhamento porque os defeitos introduzem alguns níveis de energia entre a banda de valência e a de condução (região do “GAP”). Os defeitos alteram o nível de Fermi. Assim, ΔV^q fornece um nível de referência equivalente para E_V em cada diferente sistema.
- Os μ_i são os potenciais químicos. A variável n_i é o número de sítio que está sendo dopado com a mesma impureza. No caso de BGO, $n_i = \pm 1$, pois apenas um sítio será substituído. Se o átomo estiver sendo adicionado $n_i > 0$. Se o átomo estiver sendo removido $n_i < 0$.

Na equação 4.1 a contribuição da entropia vibracional é negligenciada por ser pequena o suficiente para não afetar conclusões qualitativas [68].

Para BGO dopado com Cu para ambos os sítios (tetraédrico Ge^{4+} e de baixa simetria Bi^{3+}), a equação 4.1 é escrita como:

$$\begin{cases} E^F(\text{Cu}_{\text{Ge}}, q) = E(\text{Cu}_{\text{Ge}}, q) - E(\text{puro}) + \mu_{\text{Ge}} - \mu_{\text{Cu}} + q \left(E_V - \Delta V^q_{\text{Cu}_{\text{Ge}}} + \varepsilon_f \right); \\ E^F(\text{Cu}_{\text{Bi}}, q) = E(\text{Cu}_{\text{Bi}}, q) - E(\text{puro}) + \mu_{\text{Bi}} - \mu_{\text{Cu}} + q \left(E_V - \Delta V^q_{\text{Cu}_{\text{Bi}}} + \varepsilon_f \right); \end{cases} \quad (4.2)$$

onde, os potenciais químicos μ_{Ge} e μ_{Bi} têm sinais positivos.

O termo de alinhamento do potencial é dado pela diferença entre os autovalores do sistema puro (BGO bulk: λ_{puro}) e defeituoso ($\lambda_{\text{Cu}_{\text{Ge}}}^q$, $\lambda_{\text{Cu}_{\text{Bi}}}^q$):

$$\begin{cases} \Delta V^q_{\text{Cu}_{\text{Ge}}} = (\lambda_{\text{puro}} - \lambda_{\text{Cu}_{\text{Ge}}}^q); \\ \Delta V^q_{\text{Cu}_{\text{Bi}}} = (\lambda_{\text{puro}} - \lambda_{\text{Cu}_{\text{Bi}}}^q). \end{cases} \quad (4.3)$$

Esses autovalores são obtidos fazendo o seguinte: escolhe-se um mesmo ponto $\vec{k}$ para todos os sistemas (puros e dopados) e computa-se os autovalores que correspondam às energias mais baixas na banda de valência.

Conforme a equação 4.2, quando a impureza e defeitos são carregados ($q \neq 0$), a energia de formação depende sensivelmente do nível de Fermi. Mas, para os defeitos não carregados ($q = 0$) a equação não depende mais do nível de Fermi. Nesta última situação, as plotagens das curvas de $E^F(\text{Cu}_{\text{Ge}}, q)$ e $E^F(\text{Cu}_{\text{Bi}}, q)$ versus ε_f devem resultar em retas com coeficiente angular nulo – a energia de formação é constante.

Os defeitos com uma alta energia de formação são menos prováveis que se formem, uma vez que é necessário gastar muita energia na sua criação [68]. A partir desse aspecto, levando em conta também seu estado de carga, pode-se avaliar se é mais estável para o sistema a impureza de Cu substituir o sítio do Ge^{4+} ou Bi^{3+} . O estado de carga estável é aquele que tem a menor energia de formação para um dado nível de Fermi. Estes resultados são apresentados no final do capítulo 5.

ESTUDO DE $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ DOPADO COM O ÍON DE Cu

5.1 Procedimentos computacionais e de dopagens

Todos os cálculos foram realizados usando o método FP-LAPW [3] baseado na teoria DFT [1, 2] (apresentados no capítulo 2) e implementados no código WIEN2k [4]. As funções de onda eletrônicas, potenciais cristalinos e a densidade de carga foram expandidos de duas formas (ver a figura 4): i) Em termos de ondas parciais dentro das esferas atômicas centradas na posição nuclear, não sobrepostas, e com raio R_{MT} ; ii) Em termos de ondas planas fora das esferas atômicas (região intersticial).

Tabela 2 – Raio das esferas atômicas e orbitais de valência para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ puro e dopado com íon de Cu.

Átomo	Z	R_{MT} (u.a.)	Valência
Bismuto (Bi)	83	2.20	$4f^{14}, 5d^{10}, 6s^2, 6p^3$
Germânio (Ge)	32	1.80	$3d^{10}, 4s^2, 4p^2$
Oxigênio (O)	8	1.40	$2s^2, 2p^4$
Cobre (Cu)	29	1.90	$3d^9, 4s^2$

Fonte: Elaborada pelo autor.

As escolhas dos raios R_{MT} das esferas atômicas e configurações eletrônicas de valência para inicialização dos cálculos de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ puro e dopado com Cu foram as da tabela 2. Dentro das esferas atômicas as ondas parciais foram expandidas até um valor máximo de momento angular $l_{max} = 10$, enquanto que o número de ondas planas foi limitado por um valor de corte em $K_{max} = 7.0/R_{MT}(O)$. Foi usado um total entre 17 e 27 pontos k na parte irreduzível da zona de Brillouin para quase todos os cálculos. Em alguns foi usado um total de 27 pontos k , principalmente os referentes a impureza acomodada no

sítio de Bi^{3+} e para aqueles nos quais se aplicou o acoplamento spin órbita. As densidades de cargas foram expandidas até $G_{\text{max}} = 14$. Todos os cálculos foram realizados no mesmo nível de precisão e convergidos dentro da precisão de 10^{-4} na energia total em Ry.

A aproximação para os efeitos de correlação e troca entre os elétrons foi efetuada através de dois tipos de potenciais:

- GGA (do inglês: Generalized Gradient Approximation) em sua parametrização PBE (autores: Perdew, Burke, Ernzerhof) [38]. Este funcional de energia é muito útil para cálculos de propriedades estruturais e outras propriedades relacionadas à energia total. No entanto, ele é conhecido na literatura como um potencial que subestima os valores de “BAND GAPS” da maioria de semicondutores e isolantes [44], portanto, ele foi utilizado para otimizar o parâmetro de rede cristalina e as posições atômicas dentro da célula unitária dos materiais (relaxação da estrutura em torno da impureza).
- TB-mBJ ou “MBJ” (do inglês: Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential) [46]. Este potencial descreve melhor a estrutura eletrônica e a resposta óptica dos sistemas que possuem band gap (isolantes e semicondutores) e, portanto, foi utilizado para estes fins.

Os cálculos foram realizados obedecendo cinco etapas, todas com o sistema de spin polarizado, e seguindo a ordem sequencial. As cinco etapas foram as seguintes:

1. **$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ puro.** Foi realizada a otimização do parâmetro de rede e das posições atômicas (somente com GGA).
2. **$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado (neutro).** A partir do sistema puro otimizado da etapa anterior, foram criadas duas estruturas dopadas com íon de Cu. A estrutura I consistiu na retirada de um íon do sítio Ge^{4+} substituindo-o pelo íon de Cu. Neste caso, conserva-se completamente a simetria. Já a estrutura II foi construída retirando um íon do Bi^{3+} e substituindo-o pelo íon de Cu. Neste caso, o sistema reduz completamente sua simetria, ou seja, reduz-se para apenas uma operação de simetria (C_1). Para estes casos, não foi necessário otimizar o parâmetro de rede novamente, pois, a impureza introduzida apenas perturba a vizinhança do defeito e não alterando o parâmetro de rede da célula unitária. Mas, as posições atômicas foram novamente relaxadas (somente com GGA).
3. **$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado (carregado).** A partir do sistema dopado da etapa 2, foram criadas mais quatro estruturas: $\text{I}^{q=+1}$, $\text{I}^{q=-1}$, $\text{II}^{q=+1}$ e $\text{II}^{q=-1}$. Onde, $q = +1$ se refere a remoção de um elétron da célula unitária e $q = -1$ a adição de um elétron (q é o

estado de carga do sistema). Assim, as posições atômicas foram novamente relaxadas (somente com GGA).

4. Para todos os sistemas de todas as etapas anteriores, foram convergidos os cálculos tanto com GGA quanto MBJ. Nesta etapa é que leva-se em conta o acoplamento spin órbita (SO). Este acoplamento foi apenas aplicado ao átomo de Bismuto. Os cálculos com MBJ+SO foram os mais demorados para processar.
5. As propriedades físicas de interesses foram calculadas, tais como densidade dos estados, energias totais, energias de formação do defeito, densidades de cargas, momento magnético de spin e cargas de Bader.

Quando se carrega o sistema, pela remoção ou adição de elétrons, é como se estivesse simulando alguma excitação do material, ou seja, quando um elétron vem de um meio externo ou quando alguma radiação é aplicada no material pra extrair o elétron. Contudo, para o presente propósito não interessa compreender a excitação, apenas interessa testar a estabilidade do defeito. Se a impureza não aceitar o elétron que esteja “sobrando” na célula, ou rejeitar perder um elétron, é porque está estável naquele estado neutro. A partir daí, pode-se compreender qual o melhor estado de carga do defeito criado ou estado de oxidação do átomo de impureza. Assim, a ideia de carregar o sistema é a forma que se tem de poder avaliar a sua estabilidade, uma vez que na DFT não se tem o controle de já acomodar a impureza carregada. Logo, com a alteração da carga na célula, o sistema fica com algum saldo de carga diferente de zero. Mas, no geral o sistema completo (sólido) tem de ser neutro. Para isso, o que os pacotes computacionais baseados na DFT fazem é a adicionar uma carga compensativa ao sistema para preservar a ideia de neutralidade (modelo “jellium”). A priori não se pode afirmar para qual átomo o elétron é acolhido ou de onde é removido. Essa localização é determinada em concordância com a solução das equações de Kohn-Sham. Elas convergirão para a situação energeticamente mais estável.

Quando não se usa supercélula, pode haver um questionamento sobre a substituição do átomo de Ge pelo de Cu, uma vez que tem-se apenas um átomo de Ge por célula unitária primitiva. Por outro lado, por conta da simetria, a estrutura II ($\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$) é muito cara computacionalmente quando comparada com a do BGO puro e com a estrutura I. Daí, entra a questão de criar ou não supercélulas para simular os defeitos. Inicialmente, os planos eram baseados na ideia de criar uma supercélula consistindo na duplicação da célula unitária. Isto foi feito para o sistema neutro para o caso $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$. Este caso, mesmo beneficiado pela simetria, demandou bastante tempo (meses). Na tentativa de fazer o mesmo para o caso $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$, não conseguiu-se obter nem mesmo a otimização estrutural para o sistema neutro, pois demandaria tempo superior ao tempo de realização da presente pesquisa. Diante destas situações, houve evidências de que não seria necessário criar a supercélula. Uma delas é a diferença entre as energias totais entre a estrutura

sem supercélula (estrutura com 33 átomos) e com supercélula (estrutura com 66 átomos). Percebeu-se que não havia diferença significativa entre elas. Outras evidências de não criar supercélula para simular o BGO eram discutidas em [44, 61]. Os autores reportam que o átomo de Ge tem pouca contribuição para os estados eletrônicos situados naquela faixa de energia importante para análise do defeito. Portanto, todos os cálculos do presente trabalho foram realizados apenas para a estrutura de 33 átomos, ou seja, sem criação de supercélula.

5.2 Otimização estrutural e relaxação das posições atômicas

No capítulo 4 foi mostrado em detalhes a estrutura cristalina do $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ que pertence ao grupo espacial I23 com célula unitária cúbica de corpo centrado. Tem-se apenas um parâmetro de rede para otimizar. A otimização do parâmetro de rede “a” foi feita através das equações de estado isotérmicas de Birch-Murnaghan [70, 71], as quais dão uma relação entre a energia E e pressão P em função do volume V da célula unitária. Neste sentido, o volume tende ao volume de equilíbrio V_0 quando a pressão tende a zero. A curva de pressão em função do volume da célula unitária é dada por

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}, \quad (5.1)$$

e a da energia por

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}, \quad (5.2)$$

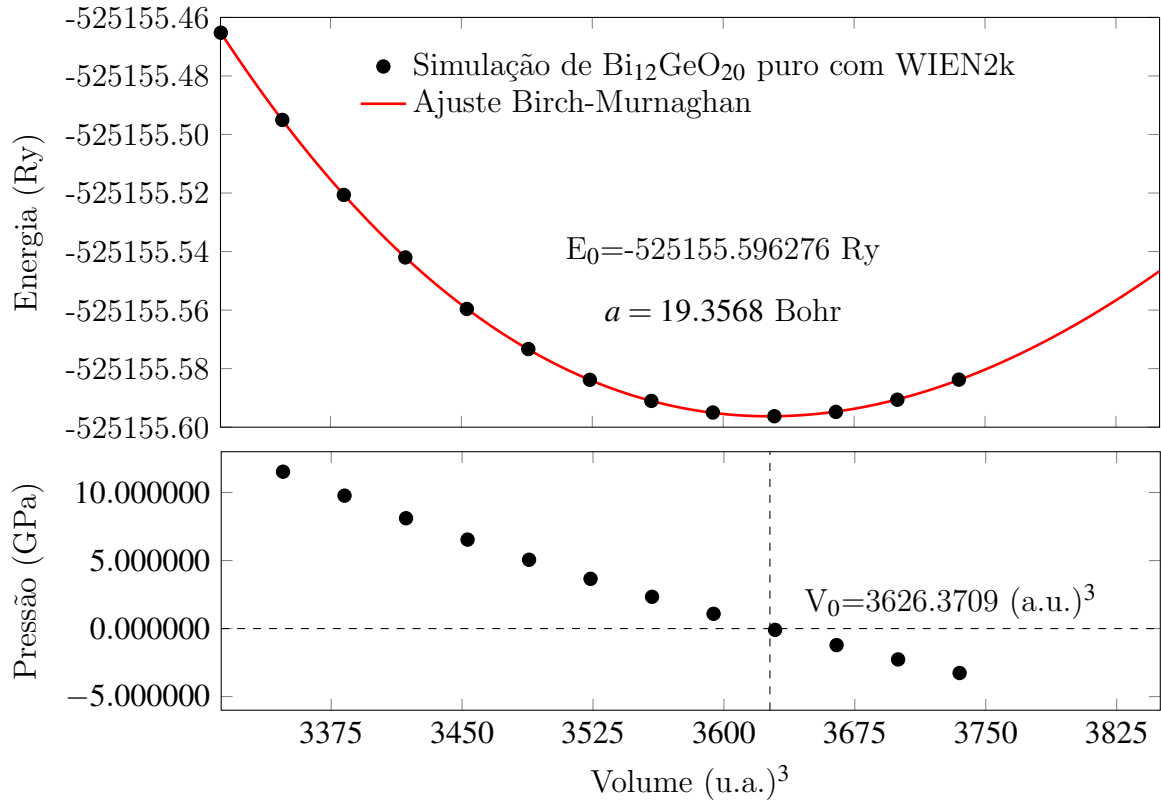
onde, B_0 é módulo volumétrico definido em pressão nula

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} \quad (5.3)$$

e B'_0 é a primeira derivada de B_0

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0}. \quad (5.4)$$

Os resultados da simulação com o WIEN2k para obtenção do volume de equilíbrio são mostrados na figura 9.

Figura 9 – Otimização estrutural para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ puro com o potencial GGA.

A curva de pontos (●) é construída variando o parâmetro de rede no intervalo de $[-10\%, +10\%]$ partindo do valor experimental com incrementos de 1 ou 2%. Ou partindo de um valor próximo do experimental. Cada ponto corresponde a uma estrutura. Em cada estrutura, as equações de Kohn-Sham são convergidas e em seguida obtida a sua energia final. A curva ajustada (—) é construída através da equação 5.2. O valor do parâmetro de rede obtido na presente simulação, através do ajuste Birch-Murnaghan, apresenta uma concordância de 99.05% com o medido experimentalmente. O valor experimental é $a = 19.1721 \text{ Bohr}$ [53].

Para todos os compostos (puro e dopados), as posições atômicas foram relaxadas dentro da célula unitária através de mudança nas posições dos núcleos atômicos – as variações são em torno de suas posições de equilíbrio e de acordo com as forças agindo neles. Tais forças são calculadas através do gradiente da energia total [4, 60]

$$\vec{F}_I = -\vec{\nabla}_I E_{tot} = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{R}_I}, \quad (5.5)$$

onde a energia total é função das posições de todos os núcleos contidos na célula unitária $E_{tot} = E_{tot}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots)$. Essas variações nas posições foram realizadas até a situação em que as forças agindo nos núcleos tornassem pelo menos inferiores a $(2.0 \text{ mRy})/(\text{bohr})$. No equilíbrio (posições atômicas e parâmetro de rede otimizados), as forças agindo nos núcleos tendem a zero, a pressão na célula unitária tende a zero e, nestas condições, a

energia atinge seu valor mínimo. Os resultados da otimização das posições atômicas para o BGO puro é mostrado na tabela 3. Os resultados da relaxação das posições para todas as estruturas dopadas foram organizados em tabelas e encontram-se no (Anexo A.1).

Tabela 3 – Posições atômicas em coordenadas fracionárias otimizadas para o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ puro.

Átomo	x	y	z	
Bi ₁	0.015451234991249	0.177882758979849	0.681658529159597	} $\text{Bi}^{[1]}$
Bi ₂	0.984548765008751	0.822117241020151	0.681658529159597	
Bi ₃	0.015451234991249	0.822117241020151	0.318341470840403	
Bi ₄	0.681658529159597	0.015451234991249	0.177882758979849	
Bi ₅	0.984548765008751	0.177882758979849	0.318341470840403	
Bi ₆	0.318341470840403	0.984548765008751	0.177882758979849	
Bi ₇	0.681658529159597	0.984548765008751	0.822117241020151	
Bi ₈	0.318341470840403	0.015451234991249	0.822117241020151	
Bi ₉	0.177882758979849	0.681658529159597	0.015451234991249	
Bi ₁₀	0.822117241020151	0.318341470840403	0.015451234991249	
Bi ₁₁	0.177882758979849	0.318341470840403	0.984548765008751	
Bi ₁₂	0.822117241020151	0.681658529159597	0.984548765008751	
Ge	0.000000000000000	0.000000000000000	0.000000000000000	} $\text{O}^{[1]}$
O ₁	0.488465040204387	0.131599652415214	0.746619579931314	
O ₂	0.511534959795613	0.868400347584785	0.746619579931314	
O ₃	0.488465040204387	0.868400347584785	0.253380420068686	
O ₄	0.746619579931314	0.488465040204387	0.131599652415214	
O ₅	0.511534959795613	0.131599652415214	0.253380420068686	
O ₆	0.253380420068686	0.511534959795613	0.131599652415214	
O ₇	0.746619579931314	0.511534959795613	0.868400347584785	
O ₈	0.253380420068686	0.488465040204387	0.868400347584785	
O ₉	0.131599652415214	0.746619579931314	0.488465040204387	
O ₁₀	0.868400347584785	0.253380420068686	0.488465040204387	
O ₁₁	0.131599652415214	0.253380420068686	0.511534959795613	
O ₁₂	0.868400347584785	0.746619579931314	0.511534959795613	} $\text{O}^{[2]}$
O ₁₃	0.196326951777548	0.196326951777548	0.803673048222451	
O ₁₄	0.803673048222451	0.803673048222451	0.803673048222451	
O ₁₅	0.196326951777548	0.803673048222451	0.196326951777548	
O ₁₆	0.803673048222451	0.196326951777548	0.196326951777548	} $\text{O}^{[3]}$
O ₁₇	0.898847882306072	0.898847882306072	0.101152117693928	
O ₁₈	0.101152117693928	0.101152117693928	0.101152117693928	
O ₁₉	0.898847882306072	0.101152117693928	0.898847882306072	
O ₂₀	0.101152117693928	0.898847882306072	0.898847882306072	

Fonte: Elaborada pelo autor.

A célula unitária primitiva do BGO puro contém 33 átomos (12 Bismutos, 1 Germânio, 20 oxigênios). Por conta das operações de simetria que existe na célula, o número de átomos inequivalentes é igual a cinco. São eles: {1: $\text{Bi}^{[1]}$, 2: Ge, 3: $\text{O}^{[1]}$, 4: $\text{O}^{[2]}$, 5: $\text{O}^{[3]}$ }. Onde, $\text{Bi}^{[1]}$ e $\text{O}^{[1]}$ têm multiplicidade 12 – cada representa 12 átomos da mesma espécie química em posições cristalograficamente equivalentes. O Ge é único na célula primitiva. Os oxigênios $\text{O}^{[2]}$ e $\text{O}^{[3]}$ têm multiplicidade 4. Os quatro átomos de oxigênios

que são primeiros vizinhos do sítio tetraédrico Ge^{4+} são da espécie 5, ou seja, são do tipo $\text{O}^{[3]}$. Estes quatro átomos têm distância Ge-O idênticas.

Quando a substituição da impureza de Cu é feita no sítio Ge^{4+} , as operações de simetria permanecem as mesmas do BGO puro. Logo, a vizinhança da impureza de Cu é a mesma que era no Ge. Já a substituição $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ transforma todos os 33 átomos da célula primitiva em átomos inequivalentes (redução para simetria C_1) – de 1 a 11 são Bismutos, 12 é Ge, de 13 a 32 são oxigênios e, 33 é o cobre. A substituição do Cu foi feita no Bi_{12} do BGO puro. Quando o acoplamento SO é aplicado, há uma redução nas operações de simetria na célula primitiva para $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$. Assim, o número de átomos inequivalentes são nove em vez de cinco.

5.3 Vizinhança do defeito

A tabela 4 mostra o resultado das distâncias entre o sítio do defeito e a sua vizinhança. As distâncias foram calculadas após a relaxação das posições. Os resultados da tabela são apenas com GGA, pois MBJ+SO é aplicado apenas após a relaxação e não alteraria essas distâncias.

Tabela 4 – Distância entre o sítio de substituição e os átomos vizinhos em Å. O estado de carga é q (0: neutro, +1: remoção de um elétron, -1: adição de um elétron).

		BGO puro	Dopado (q=0)	Dopado (q=+1)	Dopado (q=-1)
Ge^{4+}	1° viz.	Ge-O ^[3] : 1.79461	Cu-O ^[3] : 1.85785	Cu-O ^[3] : 1.85205	Cu-O ^[3] : 1.92496
	2° viz.	Ge-O ^[2] : 3.48317	Cu-O ^[2] : 3.48670	Cu-O ^[2] : 3.49534	Cu-O ^[2] : 3.41512
Bi^{3+}	1° viz.	Bi_{12} -O ^[1] : 2.10345	Cu-O ₃ : 1.84716	Cu-O ₁₁ : 1.84471	Cu-O ₃ : 1.89716
	2° viz.	Bi_{12} -O ^[2] : 2.24285	Cu-O ₁₁ : 1.85087	Cu-O ₃ : 1.84674	Cu-O ₁₁ : 1.89753
	3° viz.	Bi_{12} -O ^[1] : 2.24726	Cu-O ₁₃ : 1.92957	Cu-O ₁₃ : 1.93458	Cu-O ₁₃ : 2.03410
	4° viz.	Bi_{12} -O ^[1] : 2.60442	Cu-O ₁₀ : 1.94935	Cu-O ₁₀ : 1.95080	Cu-O ₁₀ : 2.10959
	5° viz.	Bi_{12} -O ^[3] : 2.64455	Cu-Bi ₅ : 3.23971	Cu-Bi ₅ : 3.26182	Cu-Bi ₂ : 3.21750
	6° viz.	Bi_{12} -O ^[1] : 3.10393	Cu-Bi ₂ : 3.26821	Cu-Bi ₂ : 3.29971	Cu-Bi ₅ : 3.23563
	7° viz.	Bi_{12} -O ^[1] : 3.22064	Cu-O ₄ : 3.44814	Cu-Bi ₇ : 3.49798	Cu-O ₄ : 3.42973

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o BGO puro, os resultados mostram que a distância entre o sítio Ge^{4+} e seus quatro oxigênios primeiros vizinhos ($\text{O}^{[3]}$) é de 1.79461 Å, enquanto a distância para os segundos vizinhos é de 3.48317 Å. Esses segundos vizinhos são quatro oxigênios do tipo $\text{O}^{[2]}$ distanciados igualmente do Ge. Com a presença da impureza no sítio as distâncias sofrem pequena variação. Para $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ neutro a distância entre os vizinhos aumenta comparado com o BGO puro. Em seguida, quando um elétron é removido da célula (q=+1) a distância do primeiro vizinho aproximadamente não varia, pois, apenas varia na terceira casa decimal. Ela sofre uma redução de apenas 0.31% comparado com o caso neutro.

Porém, quando um elétron é adicionado na célula ($q=-1$) a distância entre o Cu e seus primeiros vizinhos sofre um aumento de aproximadamente 3.48% comparado com o caso neutro. Logo, os cálculos indicam que o estado de carga $q=-1$ pode ser mais favorável do que o $q=+1$. No entanto, ainda é cedo para tirar conclusão sobre este fato. É necessário avaliar mais propriedades como momento magnético, densidade de estados e energias de formação.

Para $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$, com $q=0$, os átomos vizinhos tornam-se diferentes dos que eram no BGO puro. As distâncias entre o Cu e seus novos vizinhos são menores do que quando era com o Bi_{12} . Isso pode ser atribuído ao fato de átomo de cobre ser bem menor do que um átomo de Bismuto. Que é bastante diferente do caso de $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$, pois, o Cu e o Ge têm números atômicos próximos. Mas, essas alterações foram menos frequentes para os três tipos de carga “q”. As variações da distância entre os primeiros vizinhos do sítio Bi^{3+} foram menores quando comparados $q=0$ com $q=+1$. Os resultados mostram que para $q=-1$ as distâncias aumentam mais do que para $q=+1$, quando comparadas a $q=0$. Assim, pode ser que $q=-1$ seja o estado de carga mais estável para $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$.

5.4 Momentos magnéticos e cargas de Bader

No programa WIEN2K, os ciclos de campo autoconsistente (SCF) para resolver as equações de Kohn-Sham são realizados com a execução de cinco programas na ordem sequencial a seguir:

1. **LAPW0**: Gera o potencial a partir da densidade eletrônica.
2. **LAPW1**: Calcula as energias dos elétrons (os autovalores e os autovetores) para ambos os spins ($\uparrow$ e $\downarrow$).
3. **LAPW2**: Calcula as densidades eletrônicas de valência a partir dos autovetores para ambos os spins ($\uparrow$ e $\downarrow$).
4. **LCORE**: Calcula os estados do caroço e densidades para ambos os spins ($\uparrow$ e $\downarrow$).
5. **MIXER**: Mistura as densidades de carga de entrada e de saída.

Na inicialização dos cálculos, a polarização dos spins em cada átomo foi definida na direção $\uparrow$ (configuração ferromagnética). Ao resolver os ciclos SCF o sistema converge para a configuração de spin que o deixa mais estável. O momento magnético total de spin em unidade de μ_B (magnetón de Bohr) é obtido pela diferença entre o número total de spins $\uparrow$ e spins $\downarrow$ na célula unitária. O momento magnético de um determinado átomo depende do raio da esfera atômica R_{MT} . A tabela 5 contém os valores de momentos magnéticos obtidos

para os sistemas dopados. O sistema puro não possui momento magnético, conforme será mostrado nos gráficos de densidade de estados mais adiante.

A densidade de carga produzida pode ser utilizada para fazer análise de Bader. Assim, a partir dela, foram realizados os cálculos de cargas de Bader para todos os sistemas (neutro e carregados). Os resultados foram obtidos através dos cálculos realizados pelo pacote computacional CRITIC2 [72], o qual tem uma implementação muito eficiente da teoria QTAIM apresentada no capítulo 3. Os resultados estão na mesma tabela 5.

Tabela 5 – Momentos magnéticos (total e por átomo em unidade de μ_B) e cargas de Bader (em unidades de carga do elétron) para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio tetraédrico Ge^{4+} e no sítio de baixa simetria Bi^{3+} . A impureza de Cu no sítio Ge^{4+} possui quatro oxigênios vizinhos de iguais distâncias – o oxigênio listado é um desses quatro. O oxigênio listado no sítio Bi^{3+} é um dos seis oxigênios próximos do sítio – foi escolhido o que tem a menor distância. Os valores de momento magnético e cargas de Bader para os demais átomos estão nas tabelas do anexo A.3 para ambos os sítios de dopagem. A variável q é o estado de carga do sistema. O símbolo RI significa região intersticial. Os valores na cor vermelha correspondem aos cálculos não convergidos.

			Momento magnético			Cargas de Bader		
			q=0	q=+1	q=-1	q=0	q=+1	q=-1
GGA	Ge ⁴⁺	Cu	0.95364	-0.98054	-0.78954	1.29278	1.31993	0.97217
		O	0.34050	-0.42955	-0.19873	-1.09953	-1.00704	-1.05428
		RI	0.46943	-0.66781	-0.28022			
		Total	3.00056	-4.00016	-2.00009			
	Bi ³⁺	Cu	0.00000	0.06322	-0.54774	1.16177	1.18599	1.02075
		O	0.00000	0.11472	-0.08125	-1.04685	-0.98886	-1.14434
		RI	0.00004	0.20183	-0.10781			
		Total	0.00000	1.00003	-1.00125			
GGA+SO	Ge ⁴⁺	Cu	1.08642	-0.97996	-0.78760	1.29308	1.32033	0.97423
		O	0.42573	-0.43121	-0.19983	-1.09669	-1.00323	-1.04209
		RI	0.46833	-0.66659	-0.27837			
		Total	3.00107	-3.99515	-1.99838			
	Bi ³⁺	Cu	0.00000	0.06303	-0.54618	1.16186	1.18605	1.02035
		O	0.00000	0.11460	-0.08232	-1.04028	-0.98123	-1.13593
		RI	0.00004	0.20005	-0.10240			
		Total	0.00000	0.99247	-0.99593			
MBJ+SO	Ge ⁴⁺	Cu	0.95364	-1.10443	-0.99394	1.68918	1.66376	1.57358
		O	0.42573	-0.53665	-0.22941	-1.23670	-1.12911	-1.28529
		RI	0.12314	-0.07648	-0.03727			
		Total	3.00107	-4.00198	-2.00167			
	Bi ³⁺	Cu	0.00000	0.03601	-0.74595	1.55881	1.57395	1.41755
		O	0.00000	0.14065	-0.07262	-1.22742	-1.17609	-1.35915
		RI	0.00000	-0.07648	0.00909			
		Total	0.00000	0.99955	-0.99908			

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.4.1 Sistema neutro ($q=0$)

Os resultados obtidos com o potencial MBJ revelam um valor de aproximadamente $+3\mu_B$ de momento magnético total de spin na célula unitária para $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$, enquanto que para $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ revelam valor nulo. Desses $+3\mu_B$, foi revelado o átomo de Cu com aproximadamente $+1\mu_B$, enquanto cada um dos seus quatro oxigênios vizinhos (tetraédro) contabiliza $+0.43\mu_B$. Logo, a impureza com seus quatros vizinhos contabilizam aproximadamente $+2.7\mu_B$, que somado com o total de momento da região intersticial “RI” equivale ao total da célula aproximadamente. Dessa forma, os resultados revelam que há um elétron no átomo de Cu com o spin desemparelhado, possivelmente do orbital “d”. Estes resultados mostram que a impureza transfere parte do seu momento magnético para a sua vizinhança. Pois, estes quatro oxigênios vizinhos não possuíam momento magnético antes da impureza ser inserida no sítio. Neste caso, os oxigênios são hibridizados com o Cu, tendo momentos magnéticos na mesma orientação. Dessa forma, o magnetismo presente no cristal é apenas localizado na região do defeito (com configuração ferromagnética), uma vez que, nos demais átomos (naqueles distantes) o momento magnético é nulo. Os resultados para todos os átomos na célula encontram-se no [anexo A.3](#).

É obtida uma diferença muito pequena nos resultados quando se leva em conta o acoplamento spin órbita “SO”, interação que se mostra pouco importante para o presente objetivo. Já em relação aos tipos de potenciais, o MBJ mostra-se mais preciso comparado ao GGA. Isto pode ser melhor compreendido ao observar as diferenças nas cargas de Bader.

Os resultados revelados para as cargas de Bader (com MBJ) para ambos os sítios $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ e $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ foram 1.68 e 1.55, respectivamente. Estes valores são maiores comparados aos resultados com GGA. Apesar desses valores não serem exatamente iguais a 2, pode-se considerar que os resultados correspondem a carga de dois elétrons na bacia atômica do Cu. No geral as cargas de Bader obtidas por cálculos DFT são ligeiramente menores do que aquelas previstas pelos experimentos. Deve-se levar em conta que existe várias aproximações numéricas nesses tipos de cálculos que, de certa forma, são influenciadas diretamente na densidade de carga. Contudo, os resultados dão uma primeira evidência de que em ambos os sítios o Cu tem carga 2+ (estado de oxidação 2+) ou seja, é Cu^{2+} . Mas, para dar mais créditos a essas revelações, foram realizados os cálculos com o sistema carregado.

5.4.2 Sistema carregado ($q=+1$)

Para compreender com qual carga no defeito o sistema é mais estável, um elétron foi removido da célula unitária. Depois do sistema convergido, novos valores de momento magnético de spin foram obtidos. Para $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$, em módulo, aproximadamente $+1\mu_B$ é acrescentado na célula unitária. Foi mostrado anteriormente que, em $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ neutro, o valor era $+3\mu_B$ para o momento magnético na célula. Agora, para “ $q=-1$ ”, é revelado ser

$-4\mu_B$. Há uma mudança na orientação do momento magnético (de $\uparrow$ para $\downarrow$). O resultado obtido para o Cu foi de aproximadamente $-1\mu_B$, que em módulo é equivalente ao valor obtido para Cu $\rightarrow$ Ge⁴⁺ neutro. Isso mostra que há um elétron no átomo de Cu com o spin desemparelhado. Possivelmente é o mesmo do caso Cu $\rightarrow$ Ge⁴⁺ neutro, tendo apenas mudado a sua orientação de $\uparrow$ para $\downarrow$. Algo parecido ocorre com os quatro oxigênios vizinhos, pois, os momentos neles mudaram apenas sua orientação. Assim como no estado de carga “q=0”, no presente estado houve a transferência de momento magnético da impureza para seus vizinhos mais próximos.

Para Cu $\rightarrow$ Bi³⁺, que quando “q=0” tinha momento magnético nulo, agora passa a contar com aproximadamente $+1\mu_B$. O elétron removido fez com que algum outro elétron ficasse com o spin desemparelhado em algum sítio da célula. O momento magnético no Cu aproximadamente não sofre alterações com a remoção de elétron na célula, ou seja, continua nulo. Apenas os oxigênios vizinhos sofrem algumas alterações, conforme mostra a tabela do [anexo A.3](#). No entanto, a impureza continua no mesmo estado de carga do caso Cu $\rightarrow$ Ge⁴⁺ neutro.

Sobre as cargas de Bader: os resultados mostram que praticamente não houve alteração entre os dois estados de cargas. Os valores do caso carregado evidenciam uma carga 2+ na bacia atômica do Cu assim como era no neutro. Isto entra em concordância quando se avalia tanto para GGA quanto para MBJ. Isto é mais uma evidência de que é mais estável para o sistema a impureza ter estado de oxidação 2+, ou seja, o Cu continua Cu²⁺. Assim, os resultados carregados com “ $q = +1$ ” revelam que o cobre é Cu²⁺ em ambos os sítios de dopagens.

Os resultados para o sistema neutro e o sistema carregado “q=+1” estão em concordância com os resultados das análises das distâncias entre os primeiros vizinhos do defeito mostrado anteriormente. Pois, tinha-se a indicação de que as distâncias não sofriam alterações entre esses dois estados de carga. Logo, pode ter alguma coerência com o fato de as cargas de Bader e momento magnético no Cu não terem sofrido alterações também. Porém, foi avaliado também o estado de carga “ $q = -1$ ”, conforme é mostrado a seguir.

5.4.3 Sistema carregado (q=-1)

Este é o caso em que um elétron é adicionado na célula unitária. Nesta etapa, apenas os cálculos com o potencial GGA foram convergidos dentro da precisão estabelecida para energia e densidade de carga. Os valores listados na tabela para MBJ são aqueles melhores obtidos. Ainda seria necessário a execução de muitos ciclos SCF para convergir a energia e a densidade de carga do sistema. Porém, a quantidade de ciclos que já se tem executado serve como uma estimativa de como o sistema se comportaria. Contudo, foi notado que entre os últimos ciclos, o momento magnético não estava variando tanto. Possivelmente, continuaria variando pouco com a execução de novos ciclos. A alteração

seria possivelmente nas casas decimais. Tem-se como hipótese que o formato das bandas de energia sofreria poucas alterações também com novos ciclos. No entanto, as grandezas que dependem sensivelmente da energia total sofreriam maiores alterações. É o caso da energia de GAP e das energias de formação do defeito. Portanto, a discussão para este estado de carga será dada com mais fundamentos em GGA.

Assim, para $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$, GGA revelou aproximadamente $-2\mu_B$ como momento magnético total de spin na célula, enquanto que o valor para o átomo de Cu foi estimado ser $-1\mu_B$. Até aqui, estes resultados mostram que o Cu continua com $+1\mu_B$ em módulo, com um elétron com seu spin desemparelhado, assim como foi nos dois estados de cargas anteriores. Por esse lado, isso pode ser visto como evidências de que o defeito não é afetado pela adição do elétron. Porém, com base nos resultados obtidos com GGA para a carga de Bader no átomo de Cu, talvez, não seja correto afirmar isso. Pois, o valor da carga de Bader foi inferior a 1, havendo a hipótese de ser Cu^{1+} em vez de Cu^{2+} . Por outro lado, apesar de o resultado das cargas de Bader com MBJ não ser tão preciso, há possivelmente a indicação de que a carga na bacia é 2. Mais adiante na análise de densidade dos estados será melhor compreendido que os resultados com o MBJ estão dando a indicação correta dessas afirmações.

Já para o caso $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ os resultados obtidos com GGA revelam estimado $-1\mu_B$ para o momento magnético total e, $-\frac{1}{2}\mu_B$ para o átomo de Cu. Assim, o Cu que nos dois estados de cargas discutidos anteriormente tem momento nulo, passa agora a ter uma fração significativa. Entretanto, se for levando também em consideração os resultados de MBJ “quase convergidos”, percebe-se que esse momento magnético no Cu aproximadamente corresponde a $-1\mu_B$. Logo, esse momento pode ser correspondente a um elétron do orbital d com spin desemparelhado. Também para $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$, a partir dos resultados para a carga de Bader com GGA faz surgir a hipótese de que possa ter carga de Bader igual a 1 em vez de 2. Consequentemente, o estado de oxidação seria $1+$ para $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$, ou seja, seria Cu^{1+} em vez de Cu^{2+} . Talvez isso possa ter alguma concordância com a hipótese levantada ao avaliar as distâncias dos primeiros vizinhos para o sistema no estado de carga “ $q=-1$ ”. Todavia, a carga de Bader indicada por MBJ “quase convergido” é $+2$.

Portanto, das análises de primeiros vizinhos e cargas de Bader, os cálculos dão a indicação de que para $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ e $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ têm estado de oxidação $2+$ para todos os estados de carga. Já para ter a estimativa da configuração de valência da impureza, é necessário fazer análise na densidade dos estados e confrontar os resultados com afirmações concluídas até agora sobre o momento magnético. Assim, a seguir é mostrado a análise de densidade dos estados para todos os sistemas estudados.

5.5 Análise de Densidade dos Estados

A solução das equações de Kohn-Sham dão diferentes autovalores $\epsilon_{\vec{k}}^n$ para cada vetor de onda $\vec{k}$ da rede recíproca. O índice n determina o número de bandas de energia. Os cálculos dos autovalores são feitos percorrendo caminhos entre os pontos de alta simetria da primeira Zona de Brillouin (ZB). Assim, a densidade de estados é calculada pela equação [60]

$$g(\epsilon) = \frac{1}{V_{ZB}} \sum_n \int_{ZB} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^n) d^3k, \quad (5.6)$$

onde, $g(\epsilon)$ é o número de estados do elétron por unidade de energia e por unidade de volume. Já V_{ZB} é o volume da primeira zona de Brillouin. Se o sistema não for de spin polarizado $g(\epsilon)$ terá um fator 2 multiplicando.

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos para a densidade total de estados (TDOS) e densidade parcial de estados (PDOS) para todos os sistemas estudados.

5.5.1 Densidade de estados para BGO puro

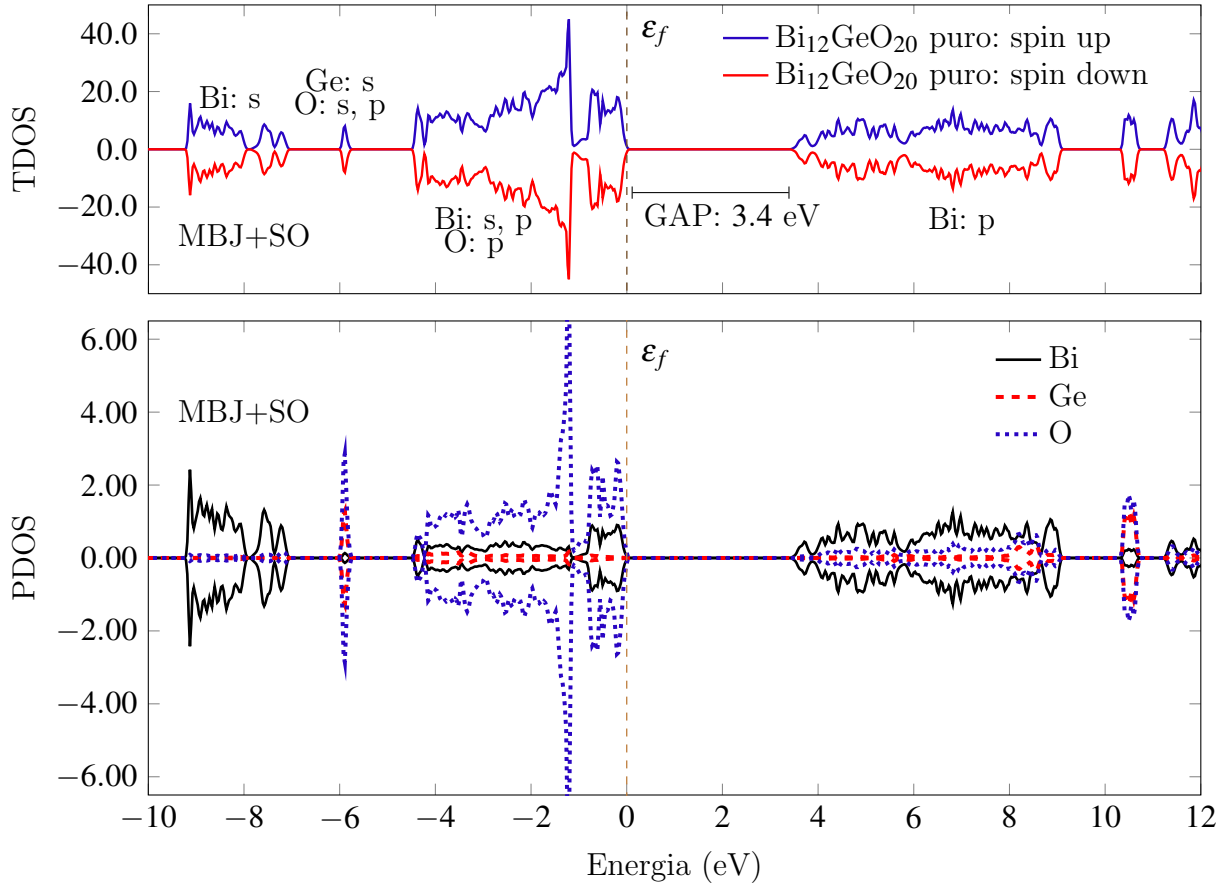
A figura 10 mostra os resultados obtidos de TDOS e PDOS para ambas as componentes de spin ($\uparrow$ e $\downarrow$) para o BGO puro. Os resultados mostram que o BGO puro é não magnético, pois os estados de spin $\downarrow$ são idênticos aos de spin $\uparrow$. Apenas têm sinais trocados, logo o momento magnético total de spin é nulo. Também mostram que a banda de valência, compreendida entre -5 eV e 0 eV, é formada pelos estados $2p$ dos oxigênios e pelos estados $6s$ e $6p$ dos bismutos. A banda de condução, compreendida entre $+4$ eV e $+9$ eV, é formada pelos estados $6p$ dos bismutos e uma leve contribuição do $2s$ dos oxigênios. O Ge não tem contribuição significativa nessas faixas de energias. O nível de Fermi “ ϵ_f ” está no topo da banda de valência (em 0 eV).

Aquela discussão da página 64 sobre usar ou não usar supercélula pode ser melhor entendida através da curva (---) de PDOS para Ge. A curva mostra que o Ge não tem estados com contribuição significativa nas faixas de energia importantes para estudo do defeito. A região mais importante para a análise do defeito é aquela nas proximidades do “GAP”. Assim, é visto que o Ge quase não contribui na faixa de -6 eV a 10 eV. Logo, ao fazer a substituição $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ elimina o único Ge que tem na célula unitária, porém se tivesse um outro Ge vindo da supercélula ele também não contribuiria nessa faixa de energia.

Os resultados obtidos com MBJ+SO revelam uma energia de “GAP” de 3.4 eV, que está em concordância com os valores experimentais conhecidos: 3.2 eV [20, 56, 58] e 3.26 eV [73]. Os valores obtidos são estimadamente 5% superior ao valor experimental. O valor da energia de “GAP” obtida com GGA+SO foi 2.36 eV. Este resultado mostra que GGA subestima a energia de “GAP”. Tal subestimação também foi obtida nos cálculos de Kityk [74] em 1996 utilizando pseudopotencial com GGA (valor: 2.8 eV). A densidade de

estados do BGO puro aplicando o método FP-LAPW foi estudada por *Lima et al* [52] em 2011 e por *Oliveira et al* [61] em 2017. Os valores obtidos por [52] foram 2.08 eV com GGA+SO e 3.04 eV com MBJ+SO. Já os valores de [61] foram 2.31 eV com GGA e 3.39 eV com MBJ. Assim, os resultados obtidos da presente pesquisa também estão em concordância com os obtidos por esses últimos autores.

Figura 10 – Densidade total de estados “TDOS” (estados/eV/Célula) e densidade parcial de estados “PDOS” (estados/eV/Átomos) para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ puro.



5.5.2 Densidade de estados para BGO dopado com $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$

A figura 11 apresenta os resultados de TDOS para $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ para todos os estados de carga q (0, +1, -1) comparados com o TDOS do BGO puro. Nos três sistemas dopados, conforme foi mostrado nas seções anteriores, o momento magnético total de spin na célula é diferente de zero. São $+3\mu_B$, $-4\mu_B$ e $-2\mu_B$, para q (0, +1, -1), respectivamente. Isto está coerente com as curvas de TDOS, pois os estados com spin $\uparrow$ não são idênticos aos de $\downarrow$ como era no BGO puro. Também é fácil ver que com a adição da impureza as bandas de energia próximas do “GAP” sofrem mais alterações do que aquelas mais distantes. São introduzidos níveis de energias de O e de Cu dentro do GAP. Também a banda em torno de -6 eV, que era contribuições do orbital $2s$ e $2p$ do oxigênio e $4s$ do Ge, sofre alterações nos três estados de carga. Nesta banda, tanto Cu quanto O introduzem níveis de energia.

Figura 11 – “TDOS” (estados/eV/Célula) para BGO com $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$. Para “ $q=-1$ ”, o MBJ não está convergido.

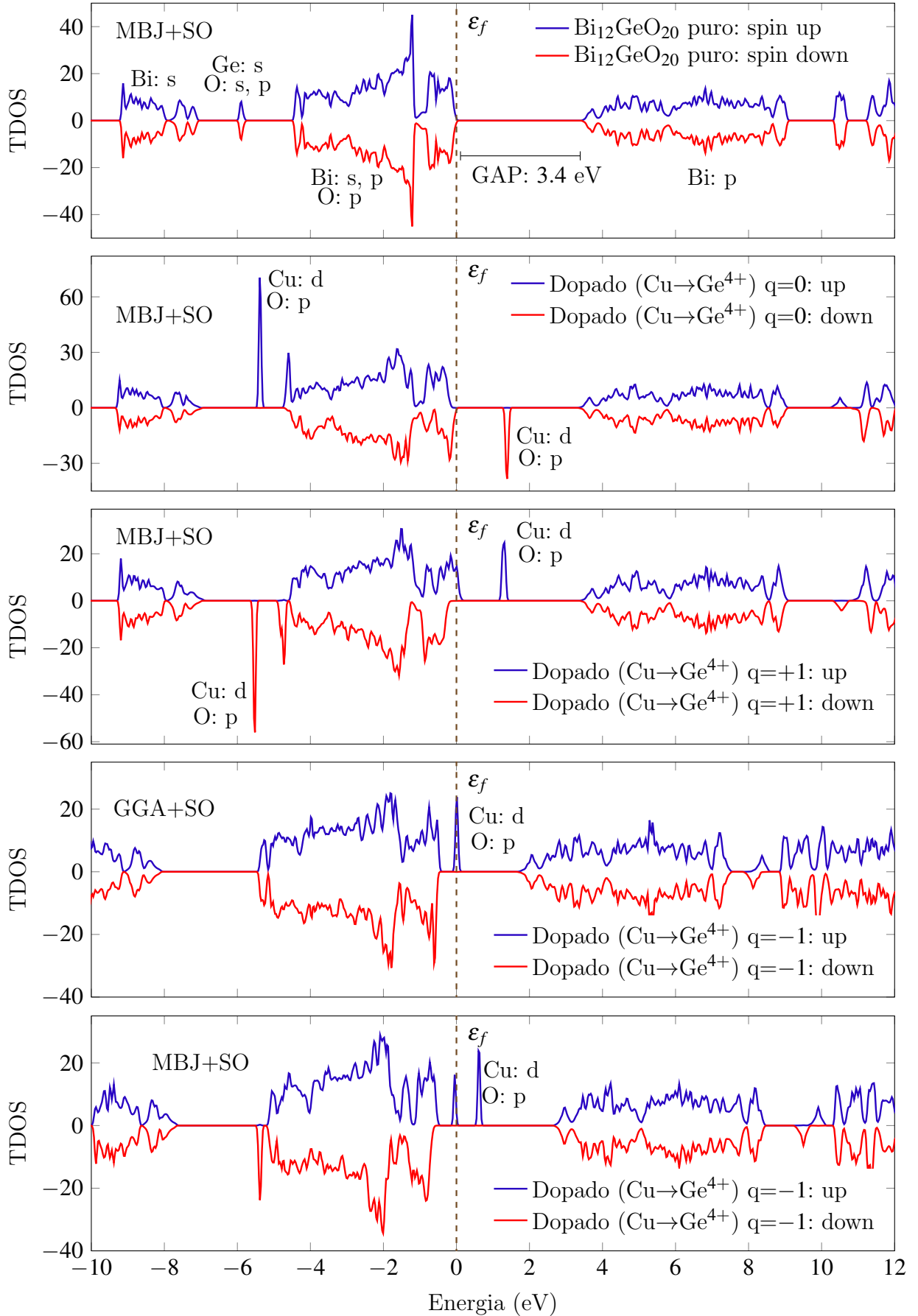


Figura 12 – Densidade total de estados “TDOS” (estados/eV/Átomo) para o átomo de Cu quando ele é inserido no sítio Ge^{4+} .

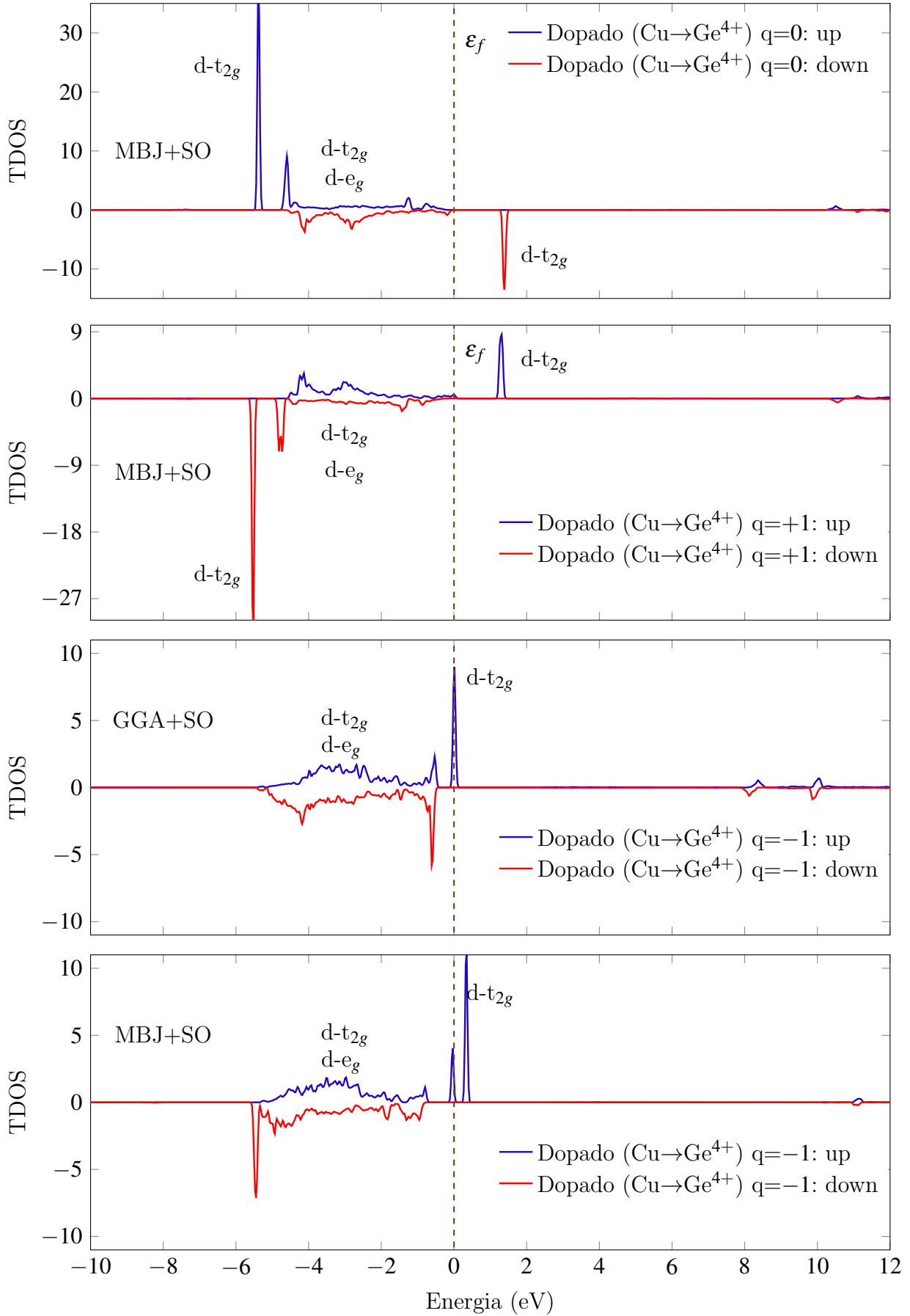
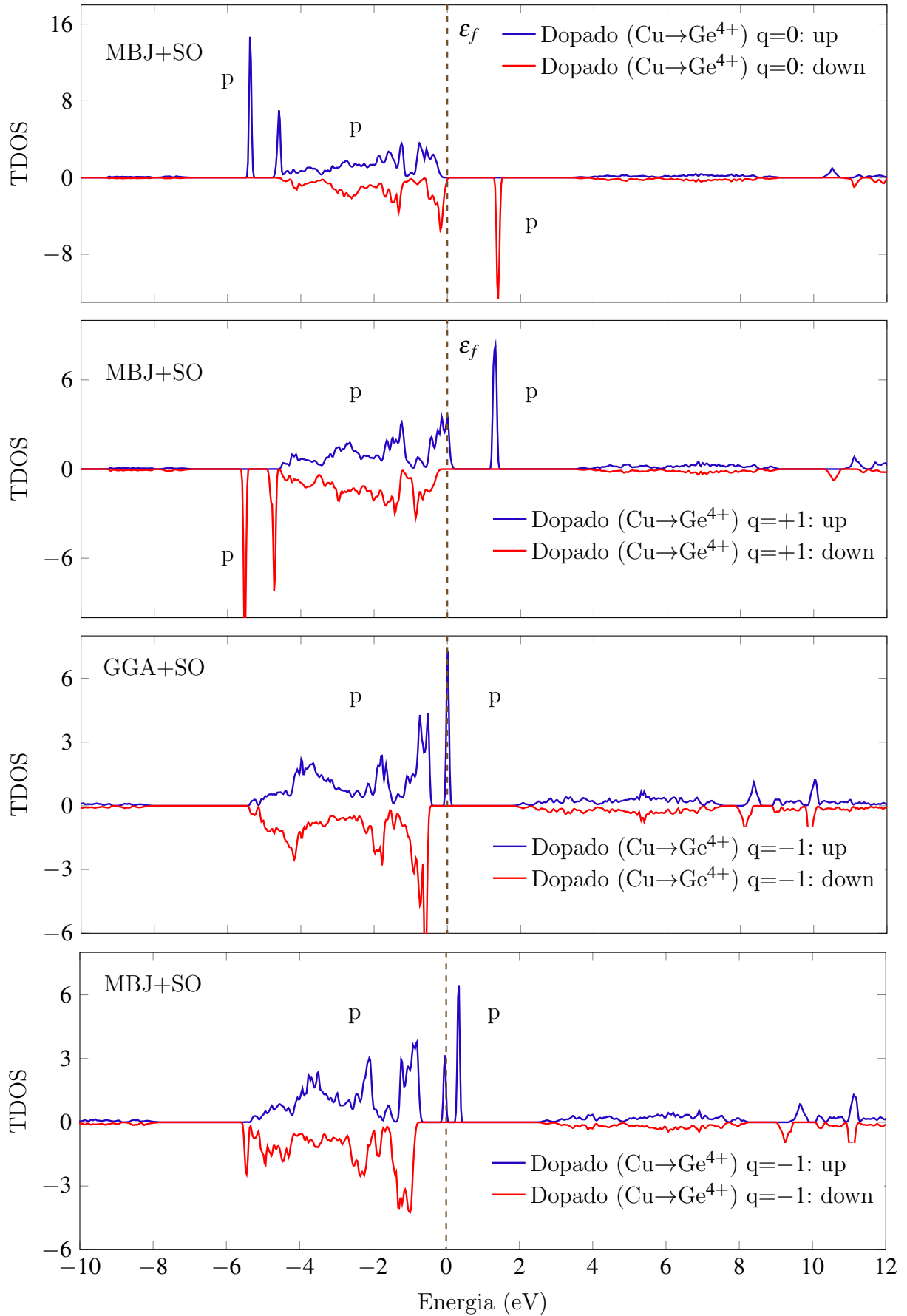


Figura 13 – Densidade total de estados “TDOS” (estados/eV/Átomo) dos oxigênios vizinhos da impureza para BGO com $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$.



As figuras 12 e 13 mostram os resultados do TDOS para o átomo de Cu e para os seus oxigênios vizinhos, respectivamente. De acordo com a figura 12, o TDOS do Cu tem contribuição importante somente do orbital d . A contribuição do orbital s é tão pequena que pode ser negligenciada. O orbital d se desdobra nos níveis $d-e_g$ e $d-t_{2g}$. Tal desdobramento é conhecido da teoria de grupo, ele acontece devido a simetria tetraédrica que se tem no sítio Ge^{4+} . Assim, o nível de Cu introduzido na banda mais próxima de -6 eV e na banda de dentro do GAP são do orbital d , correspondendo ao nível $d-t_{2g}$. Já os níveis de Cu d na faixa -5 eV e 0 eV são tanto de $d-e_g$ quanto de $d-t_{2g}$. A figura 13 mostra que os oxigênios vizinhos da impureza contribuem com estados $2p$ na banda de -6 eV e dentro do GAP. Os estados $2p$ do O possuem o formato semelhante aos de Cu. Assim, os resultados mostram que há uma hibridização dos estados $2p$ de O com d de Cu. Já aqueles oxigênios mais distantes da impureza não são perturbados pelo defeito, ou seja, continuam como se estivessem no BGO puro.

No WIEN2K o programa que realiza o cálculo de densidade dos estados chama-se “TETRA”. Com ele é possível contar o número fracionário de elétrons que são encontrados em cada banda de energia. Esse número corresponde ao que é encontrado dentro das esferas atômicas. Assim, aquela quantidade de elétrons que fica na região intersticial não tem como ser determinada a qual átomo ela pertence. Dessa forma, foi realizado o cálculo do número de elétrons nas bandas para os três sistemas q (0 , $+1$, -1).

Estado de carga “ $q=0$ ”: De acordo com a figura 12, o nível $d-t_{2g}$ dentro GAP é vazio, pois é localizado acima do nível de Fermi. Para esta banda dentro do GAP, os resultados revelaram que cabe apenas um elétron. Na banda compreendida entre -5 eV e o nível de Fermi (banda de valência) possui estimadamente três elétrons com spin $\uparrow$ e quatro elétrons com spin $\downarrow$, enquanto a banda $d-t_{2g}$ próxima de -6 eV possui estimadamente dois elétrons. Logo, a soma total dos elétrons ocupados (abaixo do nível de Fermi) é nove, ou seja, os resultados indicam que o orbital d do Cu é $3d^9$. No orbital $4s$ não foi obtido nenhum elétron ocupado. Portanto, com $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ para este estado de carga, o cálculo de densidade de estados aponta o Cu com configuração eletrônica de valência $3d^9 4s^0$. Este resultado mostra-se compatível com a existência de momento magnético no átomo de Cu igual a $+1\mu_B$, pois indica a existência de um elétron d com spin desemparelhado.

Estado de carga “ $q=+1$ ”: Na figura 12, o gráfico do TDOS de Cu para “ $q=+1$ ” é muito semelhante ao de “ $q=0$ ” se a orientação dos spins for invertida. Logo, da comparação dos dois gráficos já é intuitivo o pensamento de que os momentos magnéticos no Cu apenas mudem de sinal. Da mesma forma que no estado de carga “ $q=0$ ”, o nível $d-t_{2g}$ localizado dentro do GAP é vazio e cabe um elétron com spin $\uparrow$. O outro nível $d-t_{2g}$ situado na banda estreita nas proximidades de -6 eV é ocupado com estimadamente dois elétrons com spin $\downarrow$. A banda de valência compreendida entre -5 eV e o nível de Fermi possui aproximadamente quatro elétrons com spin $\uparrow$ e três com spin $\downarrow$. Assim, há um total de

estimadamente nove elétrons ocupados no orbital d . Este resultado também é coerente com a existência de $-1\mu_B$ de momento magnético para o Cu. O spin desemparelhado é do elétron do orbital d . Os resultados obtidos mostram que no orbital $4s$ aproximadamente não há elétrons ocupados encontrados. Logo, para o estado de carga “ $q=+1$ ” os resultados revelam que a configuração eletrônica do Cu é a mesma de “ $q=0$ ”, ou seja, é $3d^9 4s^0$.

Estado de carga “ $q=-1$ ”: Os gráficos para “ $q=-1$ ” são mostrados tanto com GGA quanto com MBJ. O principal interesse era avaliar a densidade dos estados somente com MBJ para todos os estados de carga, pelo fato de ser mais preciso e apropriado para estes fins. Entretanto, devido o MBJ não ter sido convergido completamente, foi necessário fazer as considerações com base nos resultados de GGA. A comparação de ambos mostra que GGA subestima o GAP, enquanto o MBJ dá resultados melhores. Contudo, a partir dos cálculos de GGA é possível compreender o formato das bandas de energias. Ao comparar o formato das bandas, percebe-se que com GGA surge uma banda estreita no meio do nível de Fermi (metade ocupada), ao passo que com MBJ há o surgimento de duas bandas estreitas: uma desocupada dentro do GAP e uma completamente preenchida imediatamente abaixo do nível de Fermi. Estas duas bandas são contribuições também do orbital d do Cu e do p dos oxigênios vizinhos do Cu. Com GGA a banda compreendida entre -5.0 eV e -0.5 eV possui um total de aproximadamente cinco elétrons com spin $\downarrow$ e pouco mais de três elétrons com spin $\uparrow$. A banda estreita centrada no nível de Fermi cabe aproximadamente um elétron com spin $\uparrow$. Como ela está só metade ocupada, então, a soma dos estados d com spin $\uparrow$ corresponde a aproximadamente quatro elétrons. Logo, o total de elétrons é nove com GGA. Já os resultados de MBJ mostraram que a banda vazia dentro do GAP cabe um elétron com spin $\uparrow$. O pico estreito imediatamente abaixo do nível de Fermi somado com os demais estados $\uparrow$ contabiliza aproximadamente quatro elétrons, enquanto os estados com spin $\downarrow$ totalizaram aproximadamente cinco elétrons. Logo o total de elétrons d com MBJ também foi nove. Apesar de os cálculos de MBJ não estarem convergidos, os resultados apresentaram concordância com os de GGA quanto ao número de elétrons. Logo, os cálculos de densidade de estados indicam que o Cu tem configuração eletrônica de valência $3d^9 4s^0$ para o estado de carga “ $q=-1$ ”. Isso está em concordância com a existência de $-1\mu_B$ de momento magnético, pois existe um elétron d do Cu com spin desemparelhado.

5.5.3 Densidade de estados para BGO dopado com $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$

A figura 14 mostra os resultados de TDOS do BGO com $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ para todos os estados de carga q (0, +1, -1). Para “ $q=0$ ” o TDOS de spin $\uparrow$ é idêntico ao de $\downarrow$, demonstrando concordância com o resultado de momento magnético nulo apresentado anteriormente. Ao fazer a substituição $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ alguns níveis de energia são criados dentro do GAP. São do orbital d do Cu e do p dos oxigênios vizinhos do defeito.

Figura 14 – “TDOS” (estados/eV/Célula) para BGO com $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$. Para “ $q=-1$ ”, o MBJ não está convergido.

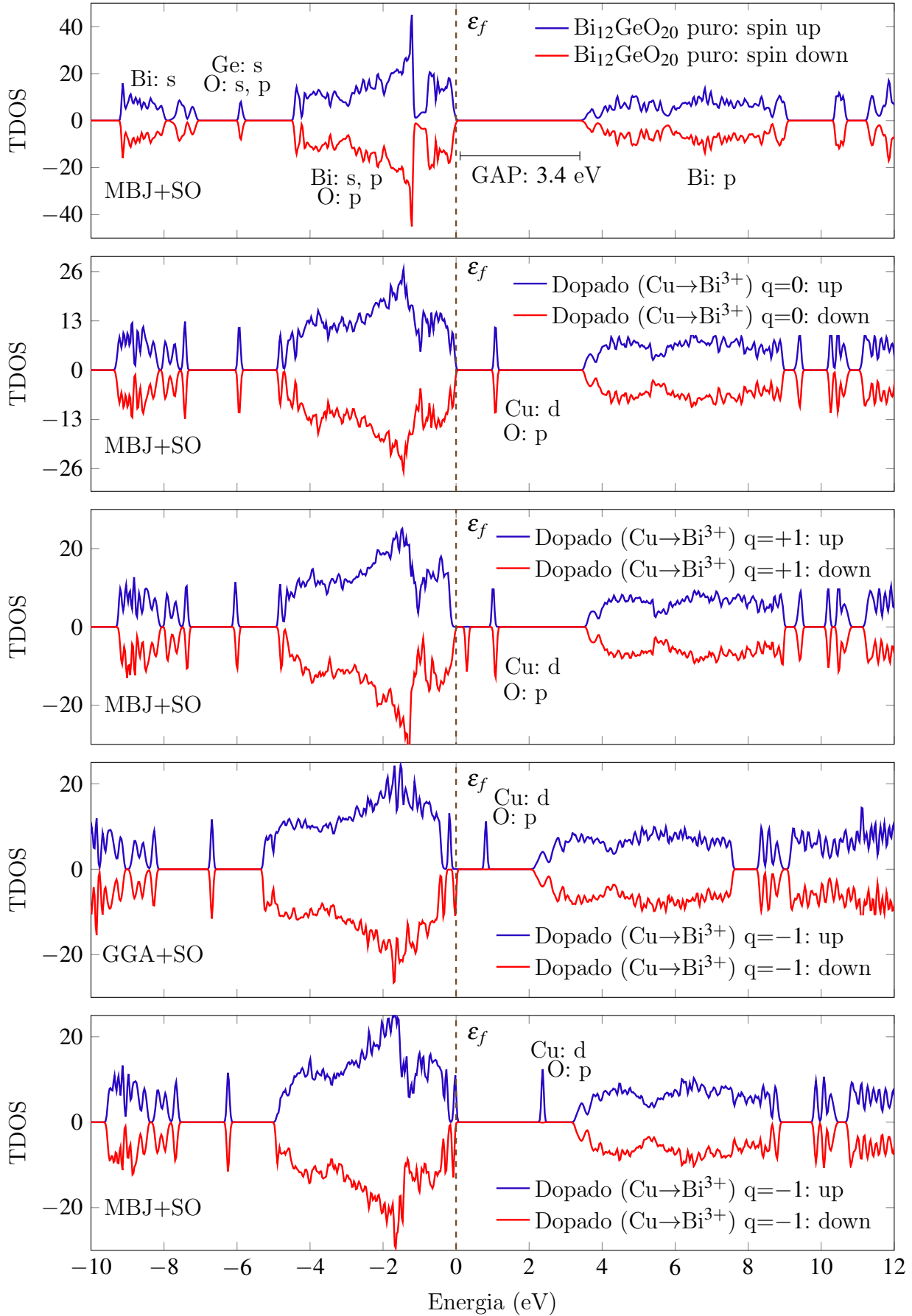


Figura 15 – Densidade total de estados “TDOS” (estados/eV/Átomo) para o átomo de Cu quando ele é inserido no sítio Bi^{3+} .

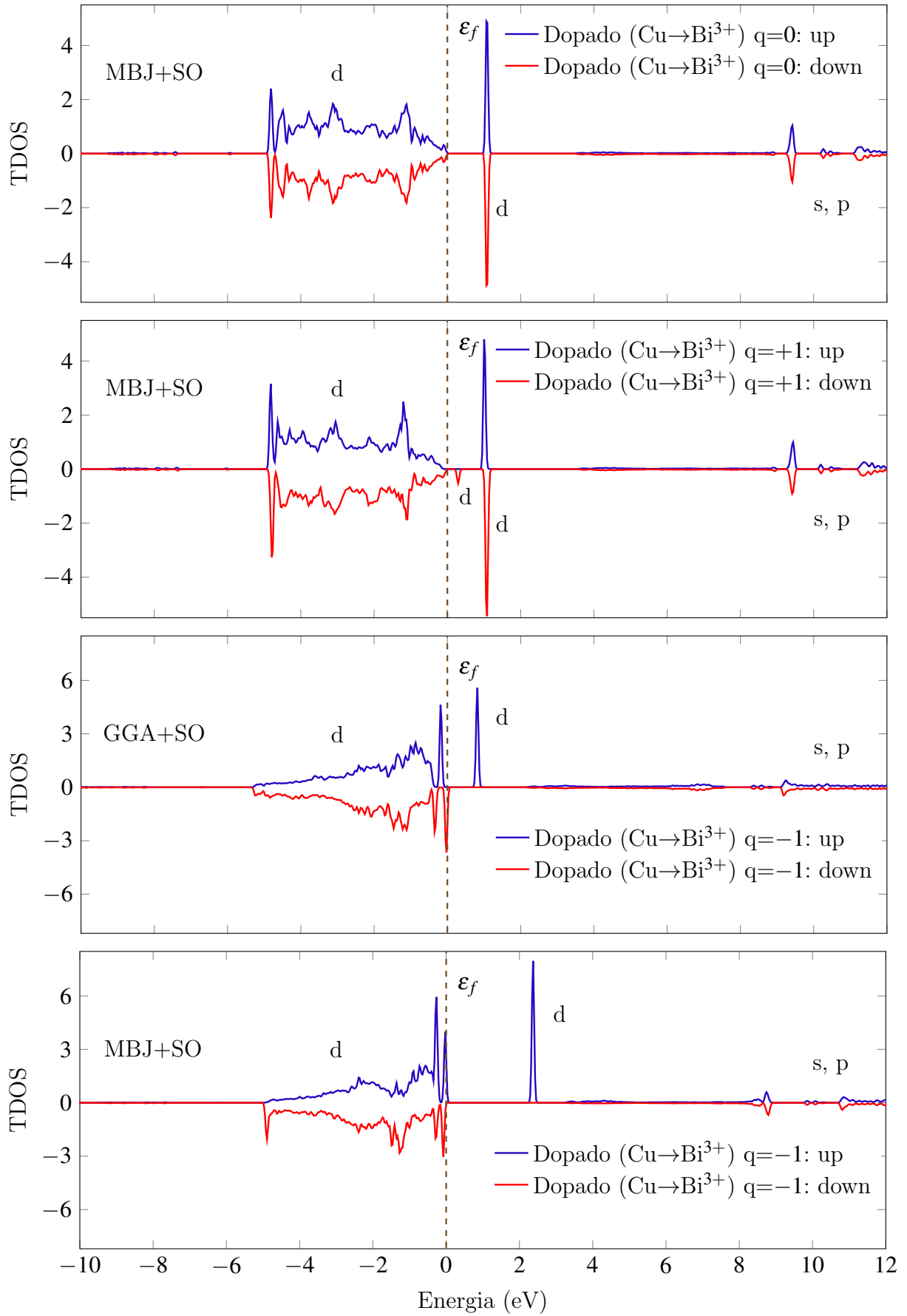
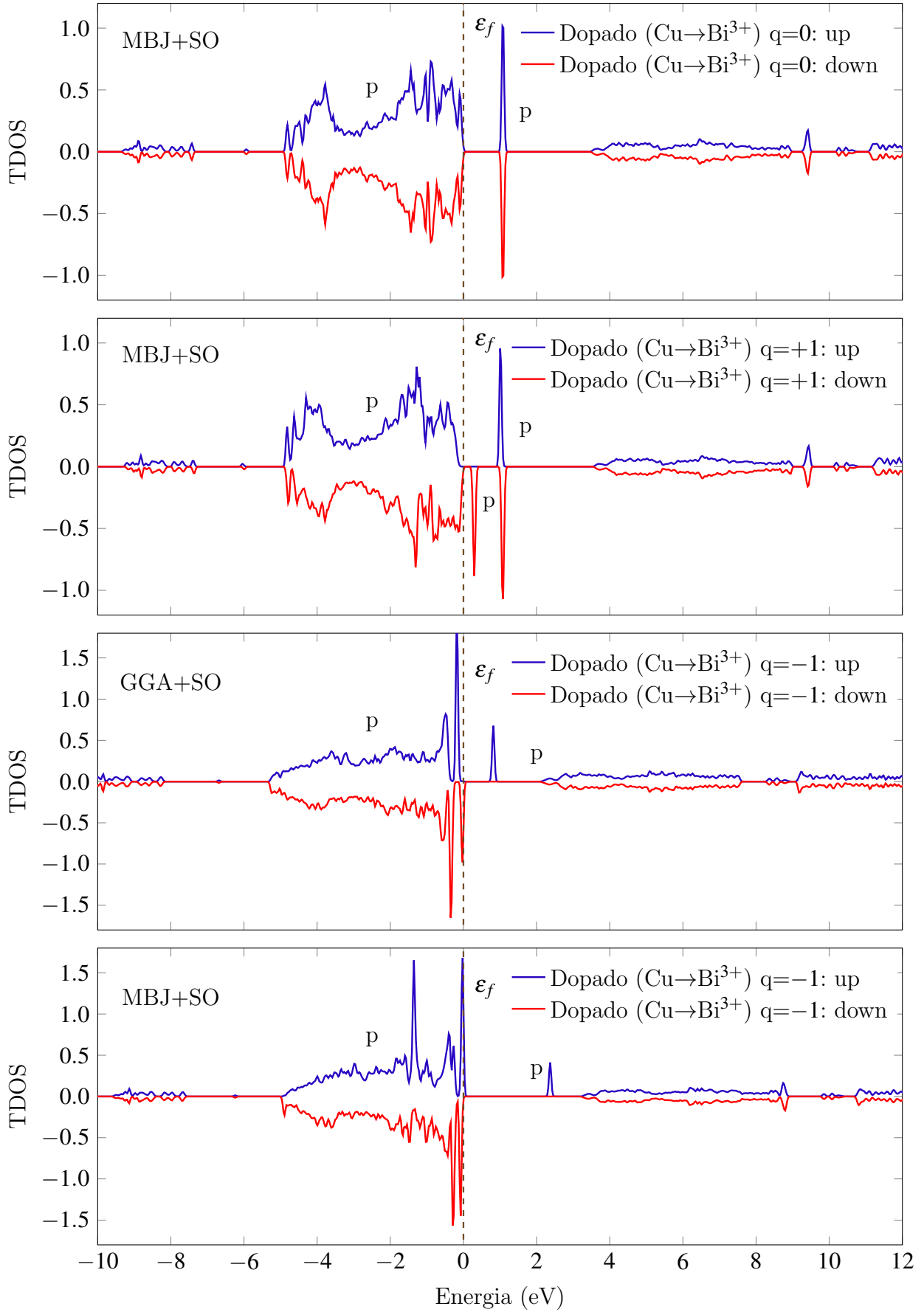


Figura 16 – Densidade total de estados “TDOS” (estados/eV/Átomo) dos oxigênios vizinhos da impureza para BGO com $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$.



As figuras 15 e 16 mostram o TDOS do átomo de Cu e o TDOS do átomo de oxigênio mais próximo do defeito, respectivamente. Os resultados mostram que na região de valência apenas o orbital d contribui para o TDOS do Cu. Na mesma região apenas o orbital p contribui para o TDOS do oxigênio. A contribuição do orbital s do Cu é tão pequena que pode ser negligenciada.

Estado de carga “ $q=0$ ”: Na região de valência no intervalo de energia compreendido entre -5 eV e o nível de Fermi (estados ocupados), o número de elétrons com spin $\uparrow$ quando multiplicado por 2 resulta em aproximadamente nove elétrons. Neste caso, o número de elétrons com spin $\uparrow$ é igual ao de spin $\downarrow$. Os momentos magnéticos de spin, conforme mostrado anteriormente, são todos nulos. Como o orbital s não tem contribuição, logo a configuração de valência para o Cu neste estado de carga é $3d^9 4s^0$. Assim, tem a mesma configuração que tinha no BGO com $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$. O nível d de Cu criado dentro do GAP é desocupado (está acima da energia de Fermi) e cabe aproximadamente um elétron.

Estado de carga “ $q=+1$ ”: A banda ocupada localizada entre -5 eV e o nível de Fermi possui uma diferença pequena entre o número de elétrons com spin $\uparrow$ e spin $\downarrow$. A soma total dos elétrons resulta em aproximadamente nove. Assim, também a configuração eletrônica é a $3d^9 4s^0$.

Estado de carga “ $q=-1$ ”: Devido o MBJ precisar de mais ciclos SCF para convergir, então, para este estado de carga foi realizado a análise também com GGA. Os resultados de GGA mostram um GAP mais estreito do que o obtido com MBJ. Entretanto, o GGA mostra que os estados criados dentro do GAP são do orbital d do Cu e do p dos O vizinhos do Cu, todos vazios. Para o orbital d os cálculos revelaram que cabe aproximadamente um elétron com spin $\uparrow$. Já na banda de valência cabe aproximadamente quatro elétrons com spin $\uparrow$ e cinco com spin $\downarrow$. A soma total resulta em estimadamente nove elétrons. Já com MBJ os resultados foram um GAP mais largo, como espera-se, e o número de elétrons resultou no mesmo de GGA. Logo, os cálculos com ambos os potenciais indicam a configuração eletrônica de valência $3d^9 4s^0$ para o Cu.

Logo, os resultados de densidade dos estados e de cargas de Bader revelam que a configuração eletrônica do Cu é $3d^9 4s^0$ e o íon é Cu^{2+} para ambos os sítios substitucionais. A seguir são apresentados os resultados para a energia de formação do defeito.

5.6 Resultados para a energia de formação do defeito

A energia de formação do defeito foi calculada conforme o conteúdo mostrado no capítulo 4. Os potenciais químicos para Cobre, Bismuto e Germânio (μ_{Cu} , μ_{Ge} e μ_{Bi}) foram obtidos a partir de cálculos DFT desses compostos em suas estruturas puras mais estáveis. O potencial químico é aproximado pela energia total por átomos na célula unitária primitiva. Dessa forma, o Cu é cristalizado na estrutura cúbica de face centrada [75, 76], grupo

espacial $Fm\bar{3}m$ n° 225. O parâmetro de rede experimental é $a = 3.6147$ Å. A célula unitária contém apenas um átomo de Cu que é localizado em $(0, 0, 0)$. Logo, o potencial químico μ_{Cu} é igual a energia total na célula dividida por 1. Já o Ge é cristalizado na estrutura cúbica do diamante [77], grupo espacial $Fd\bar{3}m$ n° 227. O parâmetro de rede experimental é $a = 5.65754$ Å. A célula unitária contém dois átomos de Germânio, onde as posições são $\text{Ge}_1 (\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ e $\text{Ge}_2 (\frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8})$. Logo, o potencial químico μ_{Ge} é igual a energia total dividida por 2. O Bismuto é cristalizado na estrutura romboédrica [78], grupo espacial $R\bar{3}m$ n° 166. Os parâmetros de rede experimentais são $a = 4.535$ Å e $c = 11.814$ Å. Existe dois átomos de Bi por célula unitária, Bi_1 em $(0.265, 0.265, 0.265)$ e $\text{Bi}_2 (0.734, 0.734, 0.734)$. Logo, o potencial químico μ_{Bi} é a energia total dividida por 2. Cada dessas três estruturas foram otimizadas antes da realização do cálculo da energia de formação. O resultado dos cálculos para os potenciais químicos, autovalores e as energias totais de todos os sistemas é apresentado na tabela do no [anexo A.2](#).

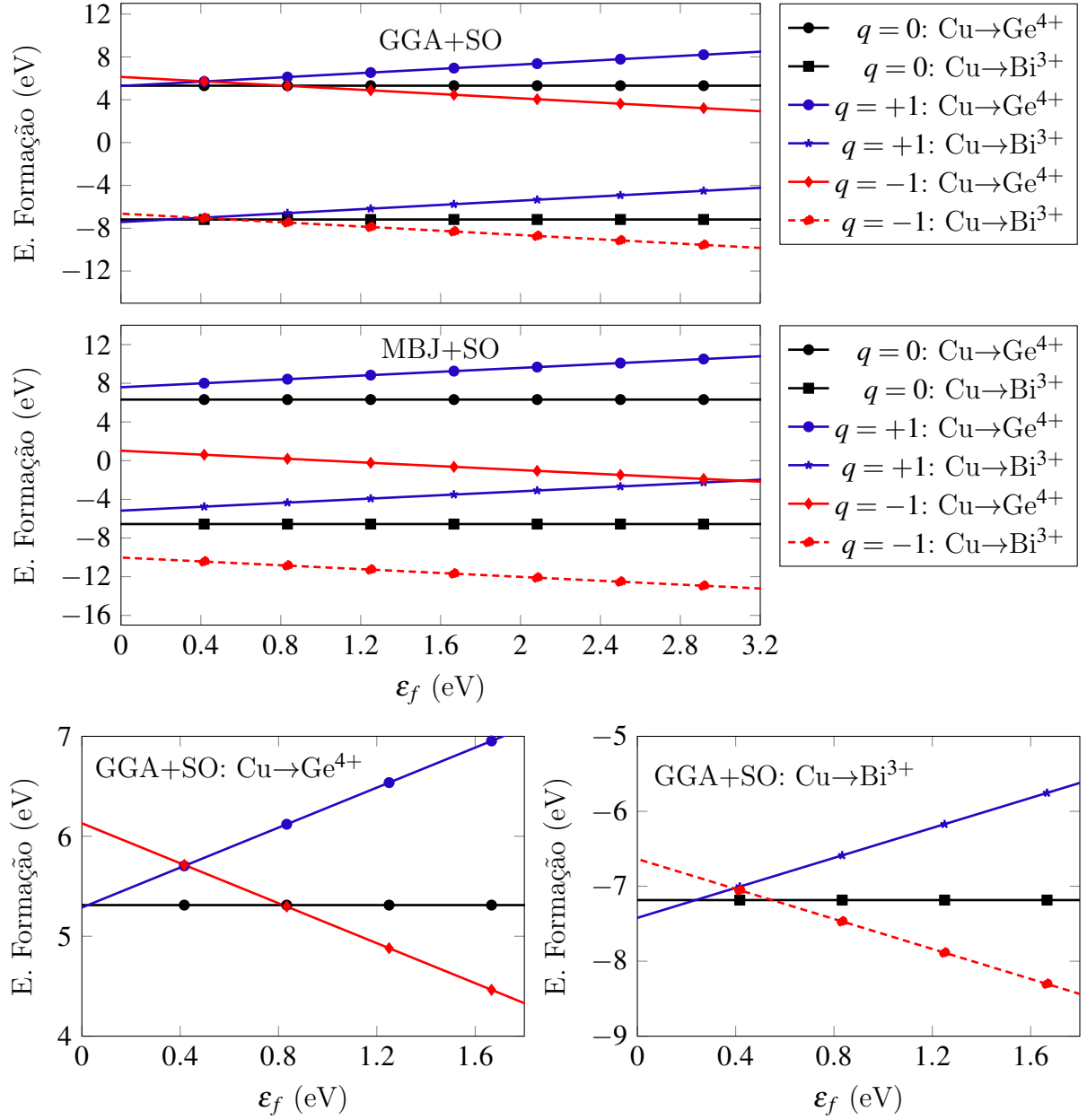
Tabela 6 – Energia de formação do defeito em eV para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com íon de Cu para os três estados de carga. A variável ϵ_f é o nível de Fermi. Os valores na cor vermelha correspondem aos cálculos não convergidos.

		q=0	q=+1	q=-1
GGA	$\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$	5.33632	$5.35597 + \epsilon_f$	$5.97312 - \epsilon_f$
	$\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$	-8.31849	$-8.49368 + \epsilon_f$	$-7.68215 - \epsilon_f$
GGA+SO	$\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$	5.31142	$5.28690 + \epsilon_f$	$6.13017 - \epsilon_f$
	$\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$	-7.18428	$-7.42143 + \epsilon_f$	$-6.63638 - \epsilon_f$
MBJ	$\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$	6.34161	—	—
	$\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$	-7.14902	—	—
MBJ+SO	$\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$	6.31380	$7.58932 + \epsilon_f$	$1.02677 - \epsilon_f$
	$\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$	-6.55543	$-5.17149 + \epsilon_f$	$-10.01638 - \epsilon_f$

Fonte: Elaborada pelo autor.

A tabela 6 mostra os resultados obtidos para o cálculo da energia de formação do defeito. Os dados da tabela mostram que, para todos os estados de carga, quando é levado em conta o acoplamento SO, os valores sofrem pequenas alterações, tanto para GGA quanto para MBJ. Então, por ser uma interação tão fraca, ela poderia ter sido até negligenciada. Já com relação a comparação dos resultados entre os potenciais, há uma diferença de aproximadamente 1 eV entre os resultados produzidos com MBJ e GGA. Dessa forma, por conta de o potencial MBJ ser melhor para calcular as propriedades eletrônicas, então, os resultados obtidos com ele são mais confiáveis. Para o estado de carga “q=0” a energia de formação independe do nível de Fermi, ou seja, é sempre constante. Os resultados revelam que quando a impureza é substituída no sítio Bi^{3+} a energia de formação é aproximadamente 10 eV menor do que quando o sítio de substituição é o Ge^{3+} .

Figura 17 – Curvas de energia de formação do defeito da tabela 6 em função do nível de Fermi.



A figura 17 mostra a plotagem das equações da tabela 6. A curva ($\text{---}\blacklozenge\text{---}$) e a ($\text{---}\blacklozenge\text{---}$), referentes ao sistema com carga “ $q=-1$ ” para o cálculo com MBJ+SO, são aquelas que ainda não convergiram completamente. Isso mostra que seria necessário ainda executar alguns ciclos SCF para convergir o sistema completamente. Todavia, mesmo com esses dois cálculos não convergidos já é notado que em BGO com $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ a energia de formação é realmente bem menor do que em BGO com $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$. Desse modo, mesmo se o estado de oxidação não fosse o $2+$, fosse por exemplo o Cu^{1+} como tinha surgido a hipótese, ainda assim o resultado seria uma energia de formação menor para BGO com $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$.

Agora, com base nos resultados obtidos com GGA se observa na figura que para $\text{Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ o estado de carga “ $q=0$ ” (curva $\text{---}\bullet\text{---}$) é o mais estável na faixa de nível de Fermi

de zero até próximo de 0.8 eV. Porém, acima de 0.8 eV até o restante do GAP o estado de carga mais estável é “ $q=-1$ ” (curva ). Assim, isso indica que o defeito aceitaria receber um elétron se o nível de Fermi variasse mais que esse valor de aproximadamente 0.8 eV. O gráfico também mostra que abaixo do nível de Fermi de aproximadamente 0.4 eV o estado “ $q=-1$ ” é o mais instável. Já, o estado de carga “ $q=+1$ ” é o menos estável acima do nível de Fermi 0.4 eV. Já os resultados para o BGO com $\text{Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ mostram que o “ $q=-1$ ” (curva ) é o mais estável acima dos 0.6 eV. De zero até 0.3 eV o “ $q=+1$ ” (curva ) é o mais estável. O estado “ $q=0$ ” (curva ) é o mais estável para o nível de Fermi variando aproximadamente entre 0.3 eV e 0.6 eV.

Os resultados com MBJ mostram que o estado de carga “ $q=0$ ” é mais estável do que o “ $q=+1$ ” para todos os valores do nível de Fermi. Contudo, devido ao problema da convergência os resultados para “ $q=-1$ ” não podem ser discutidos. Portanto, essas foram as análises que puderam ser feitas do BGO dopado com Cu com base no cálculo das energias de formação do defeito.

CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

6.1 Conclusões

Na presente dissertação, foram estudadas, teoricamente, as propriedades estruturais e eletrônicas do cristal $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) perfeito e dopado com o íon de cobre (Cu). O estudo do defeito foi realizado em ambos os sítios de acomodação, Bi^{3+} e Ge^{4+} . O defeito foi estudado nos estados de carga neutro, carregado negativamente e positivamente. Todo o estudo foi desenvolvido a partir da aplicabilidade de técnicas computacionais de primeiros princípios baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT). Foi aplicado o método FP-LAPW implementado no código WIEN2K. Os efeitos de correlação e troca foram tratados com o funcional GGA-PBE (para otimização estrutural) e com o potencial TB-mbj (para o cálculo das propriedades eletrônicas). O acoplamento Spin Órbita (SO) foi levado em conta para o átomo de Bismuto. Com a densidade de carga obtida pelo WIEN2k, foi aplicada a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) através do código computacional CRITIC2. Com isso, os resultados foram obtidos.

A otimização do parâmetro rede da célula unitária do BGO perfeito feita através dos ajuste Birch–Murnaghan mostrou concordância de 99.05% com o resultado experimental $a = 19.1721$ [53]. As posições atômicas de todos os sistemas (puro e carregados) foram relaxadas com sucesso dentro do critério $(2.0 \text{ mRy})/(\text{bohr})$ estabelecido para minimização das forças atômicas.

Os resultados obtidos para as propriedades eletrônicas do BGO perfeito concordaram com os resultados já conhecidos de *Lima et al* [52] e de *Oliveira et al* [61]. O valor do “band gap” 3.4 eV obtido no presente trabalho com o potencial MBJ+SO está próximo dos valores experimentais [20, 56, 58, 73] e dos estudados por cálculos de primeiros princípios [52, 61, 74]. A interação SO se mostrou pouco significativa não só para o BGO perfeito mas também para todos os sistemas. Ela poderia até ter sido negligenciada.

Foram obtidos resultados novos e interessantes para o BGO dopado com o íon de Cu. Os resultados da DFT revelaram que para Cu no sítio do Ge^{4+} o sistema é magnético para todos os estados de carga. Os momentos magnéticos totais de spin na célula foram $(+3\mu_B, -4\mu_B, -2\mu_B)$ para “ $q=0, +1, -1$ ”, respectivamente. Enquanto que para Cu no sítio Bi^{3+} foram $(0, +1\mu_B, -1\mu_B)$, respectivamente. Ou seja, para Cu no sítio de Bi^{3+} o sistema neutro é não magnético.

Os resultados obtidos pela QTAIM mostram que o íon de Cu tem estado de oxidação 2+ em ambos os sítios da dopagem independentemente do seu estado de carga. Em seguida, os resultados das análises das estruturas eletrônicas revelaram que a valência do Cu é $3d^9$ em ambos os sítios e independentemente do estado de carga. Logo, esses resultados estão em total acordo com os resultados experimentais dos espectros de medidas EPR (“Electron Paramagnetic Resonance”) obtidos no ano de 2015 por *Nistor et al* [21].

Por fim, os resultados obtidos para a energia de formação do defeito dão a resposta para a pergunta ainda não respondida pela física experimental, que é: por que a impureza de Cu prefere se acomodar no sítio do Bi^{3+} , enquanto a maioria das impurezas de metais de transição tais como (Fe^{3+} [16], Mn^{2+} [17], Cr^{4+} [18, 19] e $\text{V}^{3+/5+}$ [20]) preferem se acomodar no Ge^{4+} ? Se for levado em consideração a diferença entre o raio iônico e o estado de carga dos íons destas impurezas é de se imaginar que devam ir para o sítio do Bi^{3+} . Logo, os presentes resultados revelaram que isso ocorre porque a energia de formação do defeito é muito menor quando o Cu é inserido no sítio do Bi^{3+} . A diferença de energia é muito grande, é de aproximadamente 10 eV menor do que para o sítio Ge^{4+} . Pois, a energia de formação é aquela energia necessária para criar o defeito, ou seja, é necessário gastar 10 eV a mais para a impureza preferir ir para o o sítio Ge^{4+} . Portanto, o íon de Cu tem uma preferência enorme em ser acomodado no sítio do Bi^{3+} .

6.2 Perspectivas Relacionadas a Dissertação

Os resultados obtidos serão publicados. Também há interesses em continuar o trabalho abordando as demais impurezas de metais de transição mencionadas.

REFERÊNCIAS

- 1 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado nas páginas 19, 28 e 61.
- 2 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado nas páginas 19, 28, 31, 39 e 61.
- 3 ANDERSEN, O. K. Linear methods in band theory. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 12, p. 3060–3083, Oct 1975. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.12.3060>>. Citado nas páginas 20, 43, 44 e 61.
- 4 BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; MADSEN, G. K. H.; KVASNICKA, D.; LUITZ, J. **WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties**. [S.l.]: Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001. Citado nas páginas 20, 43, 44, 45, 61 e 65.
- 5 SINGH, D.; NORDSTROM, L. **Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method**. Springer US, 2006. ISBN 9780387296845. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=xjxO0qfNb20C>>. Citado nas páginas 20, 43, 44 e 45.
- 6 BADER, R. F. W.; JONES, G. A. The electron density distributions in hydride molecules: I. the water molecule. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 41, n. 3, p. 586–606, 1963. Disponível em: <<https://doi.org/10.1139/v63-084>>. Citado nas páginas 20 e 47.
- 7 BADER, R. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. Clarendon Press, 1994. (International Ser. of Monogr. on Chem). ISBN 9780198558651. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=tyVpQgAACAAJ>>. Citado nas páginas 20, 47, 48 e 51.
- 8 BARBOSA, E.; VERZINI, R.; CARVALHO, J. Multi-wavelength holography in Bi₁₂TiO₂₀ crystals: Applications in refractometry. **Optics Communications**, v. 263, n. 2, p. 189 – 196, 2006. ISSN 0030-4018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401806001088>>. Citado nas páginas 20 e 55.
- 9 BARBOSA, E.; PRETO, A.; SILVA, D.; CARVALHO, J.; MORIMOTO, N. Denisiuk-type reflection holography display with sillenite crystals for imaging and interferometry of small objects. **Optics Communications**, v. 281, n. 3, p. 408 – 414, 2008. ISSN 0030-4018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401807009819>>. Citado nas páginas 20 e 55.
- 10 GESUALDI, M.; SOGA, D.; MURAMATSU, M. Surface contouring by phase-shifting real-time holography using photorefractive sillenite crystals. **Optics & Laser Technology**, v. 39, n. 1, p. 98 – 104, 2007. ISSN 0030-3992. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030399205000617>>. Citado nas páginas 21 e 55.

- 11 HE, C.; GU, M. Photocatalytic activity of bismuth germanate $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ powders. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 7, p. 1221 – 1225, 2006. ISSN 1359-6462. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646205008742>. Citado nas páginas 21 e 55.
- 12 YAO, W.; WANG, H.; XU, X.; ZHOU, J.; YANG, X.; ZHANG, Y.; SHANG, S.; WANG, M. Sillenites materials as novel photocatalysts for methyl orange decomposition. **Chemical Physics Letters**, v. 377, n. 5, p. 501 – 506, 2003. ISSN 0009-2614. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261403012090>. Citado nas páginas 21 e 55.
- 13 YAO, W. F.; WANG, H.; XU, X. H.; CHENG, X. F.; HUANG, J.; SHANG, S. X.; YANG, X. N.; WANG, M. Photocatalytic property of bismuth titanate $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. **Applied Catalysis A: General**, v. 243, n. 1, p. 185–190, 2003. ISSN 0926-860X. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X02005641>. Citado nas páginas 21 e 55.
- 14 STEPANOV, S. I. Applications of photorefractive crystals. **Reports on Progress in Physics**, v. 57, n. 1, p. 39, 1994. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0034-4885/57/i=1/a=002>. Citado na página 21.
- 15 BERZINS, G. J.; JR., M. G. Response of a $\text{bi}_{12}\text{siO}_{20}$ pockels readout optical modulator to x rays. **Applied Physics Letters**, v. 34, n. 8, p. 500–502, 1979. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.90842>. Citado na página 21.
- 16 WARDZYŃSKI, W.; BARAN, M.; SZYMCZAK, H. Electron paramagnetic resonance of Fe^{3+} in bismuth germanium oxide single crystals. **Physica B+C**, v. 111, n. 1, p. 47 – 50, 1981. ISSN 0378-4363. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378436381901637>. Citado nas páginas 21, 56 e 88.
- 17 WARDZYŃSKI, W.; SZYMCZAK, H.; BOROWIEC, M.; PATAJ, K.; LUKASIEWICZ, T.; ŻMIJA, J. Light-induced charge transfer processes in Mn-doped $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ single crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 46, n. 10, p. 1117 – 1129, 1985. ISSN 0022-3697. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369785901404>. Citado nas páginas 21, 56 e 88.
- 18 WARDZYŃSKI, W.; SZYMCZAK, H.; PATAJ, K.; LUKASIEWICZ, T.; ŻMIJA, J. Light induced charge transfer processes in Cr doped $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ single crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 43, n. 8, p. 767 – 769, 1982. ISSN 0022-3697. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369782902426>. Citado nas páginas 21, 56 e 88.
- 19 WARDZYŃSKI, W.; SZYMCZAK, H. The center of orthorhombic symmetry in chromium doped $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ single crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 45, n. 8, p. 887 – 896, 1984. ISSN 0022-3697. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002236978490129X>. Citado nas páginas 21, 56 e 88.
- 20 FREJLICH, J.; MONTENEGRO, R.; SANTOS, T. O. dos; CARVALHO, J. F. Characterization of photorefractive undoped and doped sillenite crystals using holographic and photoconductivity techniques. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, v. 10, n. 10, p. 104005, 2008. Disponível em: <http://stacks.iop.org/1464-4258/10/i=10/a=104005>. Citado nas páginas 21, 56, 73, 87 e 88.

- 21 NISTOR, S. V.; STEFAN, M.; GOOVAERTS, E.; RAMAZ, F.; BRIAT, B. Revealing the Cu^{2+} ions localization at low symmetry Bi sites in photorefractive $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ crystals doped with Cu and V by high frequency EPR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 259, n. Supplement C, p. 87 – 94, 2015. ISSN 1090-7807. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1090780715001615>>. Citado nas páginas 21, 56, 57 e 88.
- 22 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, WILEY-VCH Verlag, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. ISSN 1521-3889. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>>. Citado na página 26.
- 23 MARTIN, R. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**. Cambridge University Press, 2004. ISBN 9780521782852. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=dmRTFLpSGNsC>>. Citado nas páginas 28, 33, 39 e 40.
- 24 PARR, R.; YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. Oxford University Press, USA, 1994. (International Series of Monographs on Chemistry). ISBN 9780195092769. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=8XQ8DwAAQBAJ>>. Citado nas páginas 28, 29 e 33.
- 25 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge University Press, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927. Citado na página 29.
- 26 GRIFFITHS, D. **Introduction to Quantum Mechanics**. Cambridge University Press, 2016. ISBN 9781107179868. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=0h-nDAAAQBAJ>>. Citado na página 29.
- 27 GOLDSTEIN, H.; POOLE, C.; SAFKO, J. **Classical Mechanics**. Pearson, 2013. ISBN 9781292026558. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=bhVnngEACAAJ>>. Citado na página 35.
- 28 DIRAC, P. A. M. Note on exchange phenomena in the thomas atom. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge University Press, v. 26, n. 3, p. 376–385, 1930. Citado na página 40.
- 29 PEDROZA, A. Teoria do funcional da densidade uma possível solução para o problema de muitos elétrons da mecânica quântica. **Physicae Organum**, Universidade de Brasília. Instituto de Física, v. 2, n. 1, 2016. Citado nas páginas 40 e 41.
- 30 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 45, p. 566–569, Aug 1980. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>>. Citado na página 40.
- 31 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1139/p80-159>>. Citado na página 40.
- 32 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 23, p.

5048–5079, May 1981. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>>. Citado na página 40.

33 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 46, p. 12947–12954, Nov 1992. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.12947>>. Citado na página 40.

34 LANGRETH, D. C.; MEHL, M. J. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 28, p. 1809–1834, Aug 1983. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.28.1809>>. Citado na página 41.

35 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 38, p. 3098–3100, Sep 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>>. Citado na página 41.

36 PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLEHAIS, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 46, p. 6671–6687, Sep 1992. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>>. Citado na página 41.

37 FILIPPI, C.; UMRIGAR, C. J.; TAUT, M. Comparison of exact and approximate density functionals for an exactly soluble model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 100, n. 2, p. 1290–1296, 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.466658>>. Citado na página 41.

38 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>. Citado nas páginas 41 e 62.

39 ZHANG, Y.; YANG, W. Comment on “generalized gradient approximation made simple”. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 80, p. 890–890, Jan 1998. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.890>>. Citado na página 41.

40 HAMMER, B.; HANSEN, L. B.; NØRSKOV, J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 59, p. 7413–7421, Mar 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.7413>>. Citado na página 41.

41 ARMIENTO, R.; MATTSSON, A. E. Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 72, p. 085108, Aug 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.085108>>. Citado na página 41.

42 WU, Z.; COHEN, R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 73, p. 235116, Jun 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.235116>>. Citado na página 41.

- 43 PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; CSONKA, G. I.; VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E.; CONSTANTIN, L. A.; ZHOU, X.; BURKE, K. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 100, p. 136406, Apr 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.136406>>. Citado na página 41.
- 44 LIMA, A. F.; LALIC, M. V. First-principles study of the BiMO₄ antisite defect in the Bi₁₂MO₂₀ (M=Si, Ge, Ti) sillenite compounds. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 25, n. 49, p. 495505, 2013. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/25/i=49/a=495505>>. Citado nas páginas 41, 62 e 64.
- 45 BECKE, A. D.; JOHNSON, E. R. A simple effective potential for exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 22, p. 221101, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2213970>>. Citado na página 41.
- 46 TRAN, F.; BLAHA, P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 102, p. 226401, Jun 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.226401>>. Citado nas páginas 41 e 62.
- 47 BECKE, A. D.; ROUSSEL, M. R. Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 39, p. 3761–3767, Apr 1989. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.39.3761>>. Citado na página 42.
- 48 SLATER, J. C. A simplification of the hartree-fock method. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 81, p. 385–390, Feb 1951. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.81.385>>. Citado na página 42.
- 49 _____. Wave functions in a periodic potential. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 51, p. 846–851, May 1937. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.51.846>>. Citado na página 43.
- 50 SINGH, D. Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 43, p. 6388–6392, Mar 1991. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.6388>>. Citado na página 45.
- 51 MATTA, C.; BOYD, R. **The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design**. Wiley, 2007. ISBN 9783527307487. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=7mE9rwz6P04C>>. Citado nas páginas 47, 50 e 51.
- 52 LIMA, A. F.; FARIAS, S. A. S.; LALIC, M. V. Structural, electronic, optical, and magneto-optical properties of Bi₁₂MO₂₀ (M = Ti, Ge, Si) sillenite crystals from first principles calculations. v. 110, n. 8, p. 083705, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3652751>>. Citado nas páginas 55, 73, 74 e 87.
- 53 ABRAHAM, S. C.; JAMIESON, P. B.; BERNSTEIN, J. L. Crystal Structure of Piezoelectric Bismuth Germanium Oxide Bi₁₂GeO₂₀. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 10, p. 4034–4041, 1967. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1701572>>. Citado nas páginas 56, 65 e 87.

- 54 REYHER, H.-J.; HELLOWIG, U.; THIEMANN, O. Optically detected magnetic resonance of the bismuth-on-metal-site intrinsic defect in photorefractive sillenite crystals. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 47, p. 5638–5645, Mar 1993. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.5638>. Citado na página 56.
- 55 BRIAT, B.; REYHERS, H. J.; HAMRI, A.; ROMANOV, N. G.; LAUNAY, J. C.; RAMAZ, F. Magnetic circular dichroism and the optical detection of magnetic resonance for the Bi antisite defect in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 7, n. 34, p. 6951, 1995. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0953-8984/7/i=34/a=017>. Citado na página 56.
- 56 OBERSCHMID, R. Absorption centers of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals. **physica status solidi (a)**, WILEY-VCH Verlag, v. 89, n. 1, p. 263–270, 1985. ISSN 1521-396X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2210890128>. Citado nas páginas 56, 73 e 87.
- 57 BRIAT, B.; BOUDY, C. L.; LAUNAY, J. C. Magnetic and natural circular dichroism of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$: Evidence for several paramagnetic centres. **Ferroelectrics**, Taylor & Francis, v. 125, n. 1, p. 467–469, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00150199208017112>. Citado na página 56.
- 58 GRABMAIER, B. C.; OBERSCHMID, R. Properties of Pure and Doped $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ Crystals. **physica status solidi (a)**, WILEY-VCH Verlag, v. 96, n. 1, p. 199–210, 1986. ISSN 1521-396X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2210960124>. Citado nas páginas 56, 73 e 87.
- 59 AHMAD, I.; MARINOVA, V.; GOOVAERTS, E. High-frequency electron paramagnetic resonance of the hole-trapped antisite bismuth center in photorefractive bismuth sillenite crystals. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 79, p. 033107, Jan 2009. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.033107>. Citado na página 56.
- 60 OLIVEIRA, T. M. **Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do tetraborato de magnésio (MgB_4O_7) e do defeito antissítio em compostos $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$) utilizando cálculos de primeiros princípios**. Universidade Federal de Sergipe, 2017. Disponível em: <https://ri.ufs.br/jspui/handle/riufs/5273>. Citado nas páginas 56, 65 e 73.
- 61 OLIVEIRA, T.; SANTOS, C.; LIMA, A.; LALIC, M. Antisite defect as rule for photorefractive, photochromic and photocatalytic properties of $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$) sillenite crystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 720, n. Supplement C, p. 187 – 195, 2017. ISSN 0925-8388. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838817318649>. Citado nas páginas 56, 57, 64, 74 e 87.
- 62 BOROWIEC, M. T. Photochromic absorption of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ doped with copper. **Physica B+C**, v. 132, n. 2, p. 223 – 231, 1985. ISSN 0378-4363. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378436385900683>. Citado na página 56.
- 63 WOLFFER, N.; GRAVEY, P.; MOISAN, J.; LAULAN, C.; LAUNAY, J. Analysis of double phase conjugate mirror interaction in absorbing photorefractive crystals: Application to $\text{BGO}:\text{Cu}$. **Optics Communications**, v. 73, n. 5, p. 351 – 356, 1989. ISSN 0030-4018. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0030401889901703>. Citado na página 56.

- 64 BRIAT, B.; TOPA, V.; BOUDY, C.; LAUNAY, J. Sites and valencies of chromium in bismuth germanates: a magnetic circular dichroism and absorption study. **Journal of Luminescence**, v. 53, n. 1, p. 524 – 528, 1992. ISSN 0022-2313. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002223139290214T>>. Citado na página 56.
- 65 BRIAT, B.; BOROWIEC, M. T.; RJEILY, H. B.; RAMAZ, F.; HAMRI, A.; SZYMCZAK, H. Combined Optical/MCD/ODMR investigations of photchromism in doubly-doped Bi₁₂GeO₂₀. **Radiation Effects and Defects in Solids**, Taylor & Francis, v. 157, n. 6-12, p. 989–993, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10420150215806>>. Citado na página 56.
- 66 RAMAZ, F.; RAKITINA, L.; GOSPODINOV, M.; BRIAT, B. Photorefractive and photochromic properties of ruthenium-doped Bi₁₂SiO₂₀. **Optical Materials**, v. 27, n. 10, p. 1547 – 1559, 2005. ISSN 0925-3467. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346704004161>>. Citado nas páginas 56 e 57.
- 67 MARINOVA, V.; AHMAD, I.; GOOVAERTS, E. Photoinduced absorption study of carrier dynamics in Ru-doped Bi₁₂SiO₂₀ crystals after nanosecond laser pulse excitation. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 11, p. 113106, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3418443>>. Citado na página 56.
- 68 WALLE, C. G. V. de; NEUGEBAUER, J. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 8, p. 3851–3879, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1682673>>. Citado nas páginas 57, 58 e 59.
- 69 KOMSA, H.-P.; RANTALA, T. T.; PASQUARELLO, A. Finite-size supercell correction schemes for charged defect calculations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 86, p. 045112, Jul 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.045112>>. Citado na página 57.
- 70 MURNAGHAN, F. D. The compressibility of media under extreme pressures. **Proceedings of the National Academy of Sciences USA**, v. 30, p. 244–247, Jul 1944. Disponível em: <<https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>>. Citado na página 64.
- 71 BIRCH, F. Finite elastic strain of cubic crystals. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 71, p. 809–824, Jun 1947. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.809>>. Citado na página 64.
- 72 ROZA, A. O. de-la; JOHNSON, E. R.; LUKÁČ, V. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. **Computer Physics Communications**, v. 185, n. 3, p. 1007 – 1018, 2014. ISSN 0010-4655. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465513003718>>. Citado nas páginas 14, 15, 69, 107, 108, 109, 110 e 111.
- 73 SKORIKOV, V. M.; ZAKHAROV, I. S.; VOLKOV, V. V.; SPIRIN, E. A. Transmission and Absorption Spectra of Bi₁₂GeO₂₀, Bi₁₂SiO₂₀, and Bi₁₂TiO₂₀ Single Crystals. **Inorganic Materials**, v. 38, n. 2, p. 172–178, Feb 2002. ISSN 1608-3172. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1014025413267>>. Citado nas páginas 73 e 87.
- 74 KITIK, I.; ZAMORSKII, M.; KASPERCZYK, J. Energy band structure of bi₁₂sio₂₀ and bi₁₂geo₂₀ single crystals. **Physica B: Condensed Matter**, v. 226, n. 4, p. 381 – 384,

1996. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452696004681>>. Citado nas páginas 73 e 87.

75 BURDICK, G. A. Energy Band Structure of Copper. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 129, p. 138–150, Jan 1963. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.129.138>>. Citado na página 83.

76 GRAEF, M. D.; MCHENRY, M. **Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry**. Cambridge University Press, 2012. ISBN 9781139560474. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=NMUgAwAAQBAJ>>. Citado na página 83.

77 HOM, T.; KISZENIK, W.; POST, B. Accurate lattice constants from multiple reflection measurements. II. lattice constants of germanium silicon, and diamond. **Journal of Applied Crystallography**, International Union of Crystallography, v. 8, n. 4, p. 457–458, 1975. Citado na página 84.

78 CUCKA, P.; BARRETT, C. The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi. **Acta Crystallographica**, International Union of Crystallography, v. 15, n. 9, p. 865–872, 1962. Citado na página 84.

ENERGIA POTENCIAL DE INTERAÇÃO ELÉTRON-NÚCLEO

A energia potencial de interação núcleos-elétrons é escrita na forma

$$V_{n,e}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3r. \quad (\text{A.1})$$

PROVA. A densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é obtida a partir do valor médio do seu operador em um estado normalizado $\psi(\vec{r})$ que representa o sistema, ou seja:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \langle \psi | \hat{\rho}(\vec{r}) | \psi \rangle = \langle \psi | \sum_i^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle \\ \rho(\vec{r}) &= \sum_i^N \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) |^2 d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

onde, N é o número de elétrons e os vetores $\vec{r}_i$ ($i = 1, 2, \dots, N$) são as posições dos elétrons.

Ao aplicar a propriedade da delta de Dirac “ $\int f(\vec{r}) \delta(\vec{A} - \vec{r}) d^3r = f(\vec{A})$ ” e desenvolver o somatório, a equação A.2 resulta em:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \left(\int | \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) |^2 d^3r_2 d^3r_3 \dots d^3r_N \right) + \left(\int | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) |^2 d^3r_1 d^3r_3 \dots d^3r_N \right) + \\ &\left(\int | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) |^2 d^3r_1 d^3r_3 \dots d^3r_N \right) + \dots + \left(\int | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}) |^2 d^3r_1 d^3r_3 \dots d^3r_N \right). \end{aligned}$$

É fácil ver que existe N integrais do mesmo tipo, logo a expressão acima é resumida em:

$$\rho(\vec{r}) = N \int | \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) |^2 d^3r_2 d^3r_3 \dots d^3r_N. \quad (\text{A.3})$$

O operador da energia potencial de interação dos elétrons com os núcleos (no sistema de unidades SI) é escrito como

$$\hat{V}_{n,e} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} = -\sum_i^N \sum_{\alpha}^M \frac{\eta Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}, \quad (\text{A.4})$$

onde, M é o número de núcleos, $\vec{R}_\alpha$ as posições dos núcleos ($\alpha = 1, 2, \dots, M$) e, Z_α a carga do núcleo α . Também é útil definir $\eta = e^2/4\pi\epsilon_0$. Assim, a média desse operador resulta na energia:

$$V_{n,e} = \langle \psi | \hat{V}_{n,e} | \psi \rangle = - \sum_i^N \sum_\alpha^M \int \frac{\eta Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} |\psi|^2 d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N. \quad (\text{A.5})$$

Ao fazer a expansão somente no somatório $\sum_i$, tem-se:

$$\begin{aligned} V_{ne} = & - \sum_\alpha^M \left\{ \left(\int \frac{\eta Z_\alpha}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_\alpha|} d^3r_1 \int |\psi|^2 d^3r_2 d^3r_3 \dots d^3r_N \right) + \right. \\ & \left(\int \frac{\eta Z_\alpha}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_\alpha|} d^3r_2 \int |\psi|^2 d^3r_1 d^3r_3 \dots d^3r_N \right) + \\ & \left(\int \frac{\eta Z_\alpha}{|\vec{r}_3 - \vec{R}_\alpha|} d^3r_3 \int |\psi|^2 d^3r_1 d^3r_2 d^3r_4 \dots d^3r_N \right) + \left(\dots \right) + \\ & \left. \left(\int \frac{\eta Z_\alpha}{|\vec{r}_N - \vec{R}_\alpha|} d^3r_N \int |\psi|^2 d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_{N-1} \right) \right\}. \end{aligned}$$

Agora, pela comparação de cada termo da expressão acima com equação A.3, conclui-se o seguinte:

$$\begin{aligned} V_{ne} = & - \sum_\alpha^M \left[\int \frac{\eta Z_\alpha}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_\alpha|} d^3r_1 \frac{\rho(\vec{r}_1)}{N} + \int \frac{\eta Z_\alpha}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_\alpha|} d^3r_2 \frac{\rho(\vec{r}_2)}{N} + \int \frac{\eta Z_\alpha}{|\vec{r}_3 - \vec{R}_\alpha|} d^3r_3 \frac{\rho(\vec{r}_3)}{N} + \dots \right], \\ V_{ne} = & - \sum_\alpha^M \int \rho(\vec{r}) \frac{\eta Z_\alpha}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} d^3r = \int \rho(\vec{r}) \underbrace{\left[- \sum_\alpha^M \frac{\eta Z_\alpha}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \right]}_{v_{ext}(\vec{r})} d^3r. \quad (\text{A.6}) \end{aligned}$$

O termo entre colchetes da equação A.6 é a definição do potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ gerado pelos núcleos atômicos. Portanto, a prova da equação A.1 está concluída.

ANEXO

A

TABELAS

A.1 Otimização das posições atômicas de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

Tabela 7 – posições atômicas em coordenadas fracionárias otimizadas para o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de Ge^{4+} . O estado de carga do sistema é neutro ($q=0$). Os cálculos foram convergidos com o potencial GGA sem interação Spin Órbita (SO).

Átomo	x	y	z
Bi ₁	0.014702553050519	0.177883390999804	0.682493112088346
Bi ₂	0.985297446949481	0.822116609000196	0.682493112088346
Bi ₃	0.014702553050519	0.822116609000196	0.317506887911654
Bi ₄	0.682493112088346	0.014702553050519	0.177883390999804
Bi ₅	0.985297446949481	0.177883390999804	0.317506887911654
Bi ₆	0.317506887911654	0.985297446949481	0.177883390999804
Bi ₇	0.682493112088346	0.985297446949481	0.822116609000196
Bi ₈	0.317506887911654	0.014702553050519	0.822116609000196
Bi ₉	0.177883390999804	0.682493112088346	0.014702553050519
Bi ₁₀	0.822116609000196	0.317506887911654	0.014702553050519
Bi ₁₁	0.177883390999804	0.317506887911654	0.985297446949481
Bi ₁₂	0.822116609000196	0.682493112088346	0.985297446949481
Cu	0.000000000000000	0.000000000000000	0.000000000000000
O ₁	0.488940941579578	0.130729340781621	0.748165731014265
O ₂	0.511059058420422	0.869270659218379	0.748165731014265
O ₃	0.488940941579578	0.869270659218379	0.251834268985735
O ₄	0.748165731014265	0.488940941579578	0.130729340781621
O ₅	0.511059058420422	0.130729340781621	0.251834268985735
O ₆	0.251834268985735	0.511059058420422	0.130729340781621
O ₇	0.748165731014265	0.511059058420422	0.869270659218379
O ₈	0.251834268985735	0.488940941579578	0.869270659218379
O ₉	0.130729340781621	0.748165731014265	0.488940941579578
O ₁₀	0.869270659218379	0.251834268985735	0.488940941579578
O ₁₁	0.130729340781621	0.251834268985735	0.511059058420422
O ₁₂	0.869270659218379	0.748165731014265	0.511059058420422
O ₁₃	0.196525498710025	0.196525498710025	0.803474501289975
O ₁₄	0.803474501289975	0.803474501289975	0.803474501289975
O ₁₅	0.196525498710025	0.803474501289975	0.196525498710025
O ₁₆	0.803474501289975	0.196525498710025	0.196525498710025
O ₁₇	0.895283212057670	0.895283212057670	0.104716787942329
O ₁₈	0.104716787942329	0.104716787942329	0.104716787942329
O ₁₉	0.895283212057670	0.104716787942329	0.895283212057670
O ₂₀	0.104716787942329	0.895283212057670	0.895283212057670

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 8 – posições atômicas em coordenadas fracionárias otimizadas para o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de Ge^{4+} . O estado de carga do sistema é neutro ($q=+1$). Os cálculos foram convergidos com o potencial GGA sem interação Spin Órbita (SO).

Átomo	x	y	z
Bi ₁	0.015759401214769	0.178941658920273	0.681627882163698
Bi ₂	0.984240598785231	0.821058341079727	0.681627882163698
Bi ₃	0.015759401214769	0.821058341079727	0.318372117836302
Bi ₄	0.681627882163698	0.015759401214769	0.178941658920273
Bi ₅	0.984240598785231	0.178941658920273	0.318372117836302
Bi ₆	0.318372117836302	0.984240598785231	0.178941658920273
Bi ₇	0.681627882163698	0.984240598785231	0.821058341079727
Bi ₈	0.318372117836302	0.015759401214769	0.821058341079727
Bi ₉	0.178941658920273	0.681627882163698	0.015759401214769
Bi ₁₀	0.821058341079727	0.318372117836302	0.015759401214769
Bi ₁₁	0.178941658920273	0.318372117836302	0.984240598785231
Bi ₁₂	0.821058341079727	0.681627882163698	0.984240598785231
Cu	0.000000000000000	0.000000000000000	0.000000000000000
O ₁	0.489348264268082	0.130339594218864	0.746739655138855
O ₂	0.510651735731918	0.869660405781136	0.746739655138855
O ₃	0.489348264268082	0.869660405781136	0.253260344861145
O ₄	0.746739655138855	0.489348264268082	0.130339594218864
O ₅	0.510651735731918	0.130339594218864	0.253260344861145
O ₆	0.253260344861145	0.510651735731918	0.130339594218864
O ₇	0.746739655138855	0.510651735731918	0.869660405781136
O ₈	0.253260344861145	0.489348264268082	0.869660405781136
O ₉	0.130339594218864	0.746739655138855	0.489348264268082
O ₁₀	0.869660405781136	0.253260344861145	0.489348264268082
O ₁₁	0.130339594218864	0.253260344861145	0.510651735731918
O ₁₂	0.869660405781136	0.746739655138855	0.510651735731918
O ₁₃	0.197012954401733	0.197012954401733	0.802987045598267
O ₁₄	0.802987045598267	0.802987045598267	0.802987045598267
O ₁₅	0.197012954401733	0.802987045598267	0.197012954401733
O ₁₆	0.802987045598267	0.197012954401733	0.197012954401733
O ₁₇	0.895610552252679	0.895610552252679	0.104389447747321
O ₁₈	0.104389447747321	0.104389447747321	0.104389447747321
O ₁₉	0.895610552252679	0.104389447747321	0.895610552252679
O ₂₀	0.104389447747321	0.895610552252679	0.895610552252679

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 9 – posições atômicas em coordenadas fracionárias otimizadas para o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de Ge^{4+} . O estado de carga do sistema é neutro ($q=-1$). Os cálculos foram convergidos com o potencial GGA sem interação Spin Órbita (SO).

Átomo	x	y	z
Bi ₁	0.010248150022686	0.176778837480106	0.685307219564429
Bi ₂	0.989751849977314	0.823221162519894	0.685307219564429
Bi ₃	0.010248150022686	0.823221162519894	0.314692780435571
Bi ₄	0.685307219564429	0.010248150022686	0.176778837480106
Bi ₅	0.989751849977314	0.176778837480106	0.314692780435571
Bi ₆	0.314692780435571	0.989751849977314	0.176778837480106
Bi ₇	0.685307219564429	0.989751849977314	0.823221162519894
Bi ₈	0.314692780435571	0.010248150022686	0.823221162519894
Bi ₉	0.176778837480106	0.685307219564429	0.010248150022686
Bi ₁₀	0.823221162519894	0.314692780435571	0.010248150022686
Bi ₁₁	0.176778837480106	0.314692780435571	0.989751849977314
Bi ₁₂	0.823221162519894	0.685307219564429	0.989751849977314
Cu	0.000000000000000	0.000000000000000	0.000000000000000
O ₁	0.486872418002192	0.131107770818184	0.748778261744154
O ₂	0.513127581997808	0.868892229181816	0.748778261744154
O ₃	0.486872418002192	0.868892229181816	0.251221738255846
O ₄	0.748778261744154	0.486872418002192	0.131107770818184
O ₅	0.513127581997808	0.131107770818184	0.251221738255846
O ₆	0.251221738255846	0.513127581997808	0.131107770818184
O ₇	0.748778261744154	0.513127581997808	0.868892229181816
O ₈	0.251221738255846	0.486872418002192	0.868892229181816
O ₉	0.131107770818184	0.748778261744154	0.486872418002192
O ₁₀	0.868892229181816	0.251221738255846	0.486872418002192
O ₁₁	0.131107770818184	0.251221738255846	0.513127581997808
O ₁₂	0.868892229181816	0.748778261744154	0.513127581997808
O ₁₃	0.192491059057645	0.192491059057645	0.807508940942355
O ₁₄	0.807508940942355	0.807508940942355	0.807508940942355
O ₁₅	0.192491059057645	0.807508940942355	0.192491059057645
O ₁₆	0.807508940942355	0.192491059057645	0.192491059057645
O ₁₇	0.891500523457932	0.891500523457932	0.108499476542068
O ₁₈	0.108499476542068	0.108499476542068	0.108499476542068
O ₁₉	0.891500523457932	0.108499476542068	0.891500523457932
O ₂₀	0.108499476542068	0.891500523457932	0.891500523457932

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 10 – posições atômicas em coordenadas fracionárias otimizadas para o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de Bi^{3+} . O estado de carga do sistema é neutro ($q=0$). Os cálculos foram convergidos com o potencial GGA sem interação Spin Órbita (SO).

Átomo	x	y	z
Bi ₁	0.144995068102035	0.152056163644994	0.699541473573352
Bi ₂	0.649258990080291	0.834241722553799	0.497677598871785
Bi ₃	0.001333604701984	-0.010164836714612	-0.004113024813606
Bi ₄	0.637256031825752	0.660806308350367	0.026153718122551
Bi ₅	0.703735999484645	0.203264546709460	0.914836404564733
Bi ₆	0.204838041857558	0.567810690078035	0.079230544007126
Bi ₇	0.991694726915156	0.655108326768329	0.371612960574668
Bi ₈	0.308956923613135	0.844157734353979	0.858909388083820
Bi ₉	0.803696275072895	0.160526852477090	0.322525805473434
Bi ₁₀	0.326372539102246	0.448547131226214	0.526448035976096
Bi ₁₁	0.780822812016574	0.470721435617243	0.679225787937931
Ge	0.493698284281683	0.332818348540751	0.186160745852407
O ₁	0.371389939674242	0.557729482114007	0.811294866478010
O ₂	0.125116312947841	0.598819822790751	0.569473881651583
O ₃	0.624040394712053	0.078695888621338	0.511868873926095
O ₄	0.100243574827853	0.205840465717175	0.441654451558616
O ₅	0.876256416950876	0.090627353516359	0.834523937445271
O ₆	0.136888945914725	0.717606394155645	0.947693072517104
O ₇	0.870906638211742	0.939966535347801	0.456428600040940
O ₈	0.856933115628421	0.458683967333536	0.939857223010176
O ₉	0.724800004264604	0.951433094483506	0.064054623278457
O ₁₀	0.270065923884861	0.762573833029975	0.349032779330057
O ₁₁	0.234876914498016	0.979263778267217	0.578420663203112
O ₁₂	0.741518743690313	0.693731013240262	0.799105569300906
O ₁₃	0.482642299692231	0.291978350122030	0.589199199469585
O ₁₄	0.104959662765906	0.940402395872972	0.799935486120357
O ₁₅	0.501837190087956	0.726169904308478	0.191845975389954
O ₁₆	0.900126228658093	0.344129640726326	0.203169178064877
O ₁₇	0.499331086658300	0.346438098964306	0.990187269195014
O ₁₈	0.695808587693949	0.531046794302438	0.395420730907262
O ₁₉	0.506425707328715	0.130206742700437	0.162843797388913
O ₂₀	0.287867947517843	0.317263477645114	0.187710481744530
Cu	0.396450342111871	0.031297907712283	0.490266961685563

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 11 – posições atômicas em coordenadas fracionárias otimizadas para o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de Bi^{3+} . O estado de carga do sistema é neutro ($q=+1$). Os cálculos foram convergidos com o potencial GGA sem interação Spin Órbita (SO).

Átomo	x	y	z
Bi ₁	0.147226699885087	0.152174507969499	0.702207886791612
Bi ₂	0.651506797901944	0.831434075277005	0.496762744104877
Bi ₃	-0.000780155692403	0.989522918898329	0.993724543374336
Bi ₄	0.634470734005621	0.657748729706036	0.023985709203850
Bi ₅	0.703250687137149	0.203661007623411	0.916190543657763
Bi ₆	0.204146552337118	0.566944217432543	0.079691156618697
Bi ₇	0.993581247082151	0.656049565334945	0.371414061719410
Bi ₈	0.305046085084928	0.839061127242678	0.856674312736679
Bi ₉	0.800768693163292	0.154140381562345	0.318984854944270
Bi ₁₀	0.326452828637580	0.449250924416861	0.525611360831113
Bi ₁₁	0.781803693389686	0.472439617242554	0.682050307464112
Ge	0.495514939392390	0.334560969232416	0.187704401756122
O ₁	0.368865841749520	0.557715694981515	0.809876275464303
O ₂	0.125671746434466	0.599811454082411	0.571165084520508
O ₃	0.624477969032970	0.078416600079302	0.509977733486806
O ₄	0.095035281053713	0.207500336087187	0.439977002428841
O ₅	0.875271544408792	0.091208113200488	0.832610400396907
O ₆	0.134116100894823	0.716221647646798	0.947489939579825
O ₇	0.872344484224976	0.941565404871897	0.455259394313327
O ₈	0.858184475845919	0.460202111748191	0.943543842216479
O ₉	0.721773321499714	0.948862532199986	0.060394757650605
O ₁₀	0.270754480285114	0.761885160224725	0.349475219924705
O ₁₁	0.237765512214702	0.979769535278218	0.577967896013215
O ₁₂	0.739463091371350	0.693782448911856	0.798262256911939
O ₁₃	0.480887186630918	0.292033301206470	0.588804702690898
O ₁₄	0.103433015874163	0.938684859247107	0.797185933815506
O ₁₅	0.501726659497080	0.727553079956509	0.191817975019303
O ₁₆	0.898598305001225	0.342090896884702	0.206292777673741
O ₁₇	0.500126011599385	0.345956638965045	0.990548402196652
O ₁₈	0.695811267825849	0.532794238760326	0.397546027802195
O ₁₉	0.514035420257812	0.132353422282255	0.163134377224306
O ₂₀	0.288208912617457	0.314999709533243	0.186916220408470
Cu	0.396686063429062	0.030917670947591	0.487696219381725

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 12 – posições atômicas em coordenadas fracionárias otimizadas para o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de Bi^{3+} . O estado de carga do sistema é neutro ($q=0$). Os cálculos foram convergidos com o potencial GGA sem interação Spin Órbita (SO).

Átomo	x	y	z
Bi ₁	0.145027236071715	0.145498273508822	0.695219169168597
Bi ₂	0.649131803454409	0.841343280846675	0.497093315613390
Bi ₃	0.000500875616302	0.988840487757939	0.997960830451999
Bi ₄	0.634490612166459	0.660261593377856	0.025140385955626
Bi ₅	0.702460038808850	0.202866325388076	0.913316975817797
Bi ₆	0.199212339086281	0.557085155427236	0.070025405200915
Bi ₇	0.999677174437653	0.659242094754237	0.370167174678119
Bi ₈	0.304113569618554	0.842013104562087	0.856758043355270
Bi ₉	0.805585146650886	0.162680040060120	0.323182335285062
Bi ₁₀	0.329097293561540	0.451019388896032	0.524855051767062
Bi ₁₁	0.777054049841765	0.471739593228966	0.676329133859858
Ge	0.494414928443214	0.332959308236303	0.187064364848227
O ₁	0.370187356521237	0.559120325820440	0.809990006208588
O ₂	0.118553112228178	0.597742462892359	0.569947166583111
O ₃	0.636516626916276	0.086885049815955	0.520467899448055
O ₄	0.103293079035047	0.206359755593717	0.440885386983804
O ₅	0.877733030282349	0.091860040189752	0.837830891877280
O ₆	0.137254908404192	0.720276128036992	0.951827189575011
O ₇	0.871504992097611	0.936899721469696	0.452011917330903
O ₈	0.854535808836598	0.459032091976682	0.939591526469939
O ₉	0.722350584741181	0.949888317108603	0.064289934614542
O ₁₀	0.257256102012416	0.742846427548370	0.335301773344697
O ₁₁	0.237654818598033	0.972501050838373	0.582136351279430
O ₁₂	0.744534488788334	0.699435548554334	0.801566796538285
O ₁₃	0.485353122119107	0.307751718983451	0.591474209864490
O ₁₄	0.101334334860569	0.939928949907331	0.802281268940527
O ₁₅	0.498888266203816	0.726622717145645	0.190651106173562
O ₁₆	0.899215779585466	0.341930683610539	0.200736954298796
O ₁₇	0.499342025295213	0.346506808262028	0.990379966387084
O ₁₈	0.694145755992824	0.529236283588985	0.395959957974639
O ₁₉	0.505999888409076	0.129552193300677	0.162237961552682
O ₂₀	0.288437727521815	0.317789173463030	0.187073824094940
Cu	0.398872038971329	0.033852193473858	0.488698153521973

Fonte: Elaborada pelo autor.

A.2 Energia de formação do defeito

Tabela 13 – Energia de formação do defeito em eV para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu. Os potenciais químicos são μ_Z com $Z=(\text{Cu}, \text{Ge}, \text{Bi})$. λ são os autovalores. O máximo da banda de valência é E_V . O nível de fermi é ϵ_f .

		(q=0)		(q=+1)	(q=-1)
		Energia (Ry)	μ_Z (Ry)	Energia (Ry)	Energia (Ry)
GGA	Z=Cu: fm $\bar{3}$ m	-3310.04882	-3310.04882	–	–
	Z=Ge: fd $\bar{3}$ m	-8396.36248	-4198.18124	–	–
	Z=Bi: r $\bar{3}$ m	-86326.16499	-43163.08249	–	–
	BGO: Puro	-525155.59255	–	–	–
	BGO:Cu $\rightarrow$ Ge $^{4+}$	-524267.06792	–	-524267.50605	-524266.58525
	BGO:Cu $\rightarrow$ Bi $^{3+}$	-485303.17027	–	-485303.57871	-485302.72278
	E_V	–	–	0.44579	0.44579
	λ_{puro}	–	–	-6.19280	-6.19280
	$\lambda_q \text{ Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$	–	–	-6.19902	-6.20273
	$\lambda_q \text{ Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$	–	–	-6.24304	-6.23786
GGA+SO	E.F. Cu $\rightarrow$ Ge $^{4+}$: (eV)	5.33632	–	5.35597+ ϵ_f	5.97312 - ϵ_f
	E.F. Cu $\rightarrow$ Bi $^{3+}$: (eV)	-8.31849	–	-8.49368+ ϵ_f	-7.68215 - ϵ_f
	Z=Cu: fm $\bar{3}$ m	-3310.04882	-3310.04882	–	–
	Z=Ge: fd $\bar{3}$ m	-8396.36248	-4198.18124	–	–
	Z=Bi: r $\bar{3}$ m	-86326.26148	-43163.13074	–	–
	BGO: Puro	-525157.14904	–	–	–
	BGO:Cu $\rightarrow$ Ge $^{4+}$	-524268.62623	–	-524269.06405	-524268.13426
	BGO:Cu $\rightarrow$ Bi $^{3+}$	-485304.59515	–	-485305.00537	-485304.15749
	E_V	–	–	0.44227	0.44227
	λ_{puro}	–	–	-6.20035	-6.20035
MBJ+SO	$\lambda_q \text{ Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$	–	–	-6.20661	-6.21082
	$\lambda_q \text{ Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$	–	–	-6.24983	-6.24522
	E.F. Cu $\rightarrow$ Ge $^{4+}$: (eV)	5.31142	–	5.28690+ ϵ_f	6.13017 - ϵ_F
	E.F. Cu $\rightarrow$ Bi $^{3+}$: (eV)	-7.18428	–	-7.42143+ ϵ_f	-6.63638 - ϵ_f
	Z=Cu: fm $\bar{3}$ m	-3304.84260	-3304.84260	–	–
	Z=Ge: fd $\bar{3}$ m	-8384.51256	-4192.25628	–	–
	Z=Bi: r $\bar{3}$ m	-86279.99155	-43139.99577	–	–
	BGO: Puro	-524851.74801	–	–	–
	BGO:Cu $\rightarrow$ Ge $^{4+}$	-523963.87027	–	-523964.25527	-523963.78764
	BGO:Cu $\rightarrow$ Bi $^{3+}$	-485017.07665	–	-485017.40640	-485016.89429
	E_V	–	–	0.48504	0.48504
	λ_{puro}	–	–	-6.19462	-6.19462
	$\lambda_q \text{ Cu} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$	–	–	-6.20092	-6.20845
	$\lambda_q \text{ Cu} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$	–	–	-6.24819	-6.24293
	E.F. Cu $\rightarrow$ Ge $^{4+}$: (eV)	6.31380	–	7.58932+ ϵ_f	1.02677 - ϵ_f
	E.F. Cu $\rightarrow$ Bi $^{3+}$: (eV)	-6.55543	–	-5.17149+ ϵ_f	-10.01638 - ϵ_f

A.3 Momentos magnéticos e cargas de Bader

Tabela 14 – Momentos magnéticos e cargas de Bader para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio tetraédrico Ge^{4+} . Os momentos magnéticos são dados em unidade de magnetón de Bohr (μ_B) e a carga de bader em unidade de carga do elétron. Quando não se aplica a interação spin órbita (SO), há cinco átomos inequivalentes (Bi, Cu, O₁, O₂, O₃), os oxigênios O₃ são os primeiros vizinhos do sítio tetraédrico Ge^{4+} . Contudo, quando se aplica SO há uma quebra de simetria aumentando para nove átomos inequivalentes (Bi₁, Bi₂, Bi₃, Cu, O₁, O₂, O₃, O₄, O₅), os oxigênios O₅ são os primeiros vizinhos do sítio tetraédrico Ge^{4+} . A variável q é o estado de carga do sistema (0: neutro; +1: remoção de um elétron ao sistema; -1: adição de um elétron ao sistema). As cargas de Bader foram calculadas utilizando o código computacional CRITIC2 [72].

		Mom. magnético por átomo			Análise de Bader (CRITIC2)		
		q=0	q=+1	q=-1	q=0	q=+1	q=-1
GGA	1: Bi	0.00313	-0.00925	-0.00144	1.79715	1.84991	1.77701
	2: Cu	0.95364	-0.98054	-0.78954	1.29278	1.31993	0.97217
	3: O ₁	0.01211	-0.03625	-0.00727	-1.16083	-1.14388	-1.15132
	4: O ₂	0.00815	-0.02190	-0.00770	-1.20952	-1.18522	-1.21281
	5: O ₃	0.34050	-0.42955	-0.19873	-1.09953	-1.00704	-1.05428
	Total	3.00056	-4.00016	-2.00009			
GGA+SO	1: Bi ₁	0.00308	-0.00923	-0.00145	1.78032	1.83274	1.76437
	2: Bi ₂	0.00305	-0.00907	-0.00133	1.78032	1.83270	1.76428
	3: Bi ₃	0.00309	-0.00927	-0.00145	1.78033	1.83294	1.76368
	4: Cu	0.95275	-0.97996	-0.78760	1.29308	1.32033	0.97423
	5: O ₁	0.01171	-0.03531	-0.00701	-1.14745	-1.13156	-1.14616
	6: O ₂	0.01187	-0.03592	-0.00724	-1.14745	-1.13130	-1.14646
	7: O ₃	0.01179	-0.03566	-0.00716	-1.14745	-1.13129	-1.14610
	8: O ₄	0.00801	-0.02148	-0.00763	-1.20204	-1.17501	-1.20052
	9: O ₅	0.34151	-0.43121	-0.19983	-1.09669	-1.00323	-1.04209
	Total	2.99750	-3.99515	-1.99838			
MBJ+SO	1: Bi ₁	-0.00034	-0.00436	-0.00036	2.05899	2.07491	2.02521
	2: Bi ₂	-0.00039	-0.00114	0.00223	2.05899	2.07452	2.02445
	3: Bi ₃	-0.00035	-0.01109	0.00069	2.05899	2.08211	2.02411
	4: Cu	1.08642	-1.10443	-0.99394	1.68918	1.66376	1.57358
	5: O ₁	0.00516	-0.02794	-0.00181	-1.33896	-1.32821	-1.31619
	6: O ₂	0.00527	-0.05093	-0.00386	-1.33896	-1.31854	-1.31566
	7: O ₃	0.00518	-0.04239	-0.00540	-1.33896	-1.32062	-1.31368
	8: O ₄	0.00763	-0.03076	-0.00487	-1.39747	-1.33364	-1.37731
	9: O ₅	0.42573	-0.53665	-0.22941	-1.23670	-1.12911	-1.28529
	Total	3.00107	-4.00198	-2.00200			

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 15 – $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ puro. Momento magnético (em unidade de magnetón de bohr) e cargas de Bader (em unidade de carga do elétron). As cargas de bader foram calculadas com o código CRITIC2 [72]. O número de átomos inequivalentes é cinco sem interação spin órbita (SO). Quando se aplica SO, a simetria é reduzida, o número de átomos inequivalentes torna-se nove.

		Momento magnético		Carga de bader	
(GGA, MBJ)	1: Bi	-0.00001	-0.00002	1.79587	2.07370
	2: Ge	0.00002	-0.00003	2.05796	2.75553
	3: O ₁	0.00003	0.00006	-1.17386	-1.35887
	4: O ₂	-0.00002	0.00011	-1.17499	-1.36489
	5: O ₃	-0.00006	0.00010	-1.23091	-1.5065
	Total→	0.00051	0.00093		
(GGA+SO, MBJ+SO)	1: Bi ₁	-0.00001	0.00000	1.77859	2.05431
	2: Bi ₂	-0.00001	0.00000	1.77860	2.05431
	3: Bi ₃	-0.00001	0.00000	1.77859	2.05431
	4: Ge	0.00003	0.00000	2.06142	2.75595
	5: O ₁	0.00005	0.00000	-1.16249	-1.34599
	6: O ₂	0.00006	0.00000	-1.16249	-1.34599
	7: O ₃	0.00005	0.00000	-1.16249	-1.34599
	8: O ₄	-0.00002	0.00000	-1.16053	-1.34906
	9: O ₅	-0.00010	0.00000	-1.22866	-1.50316
	Total→	0.00000	0.00000		

Tabela 16 – Momento magnético total e por átomo (em unidade de magnetón de bohr) e cargas de Bader (em unidade de carga do elétron) para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de baixa simetria Bi^{3+} . As cargas de bader foram calculadas com o código CRITIC2 [72]. A dopagem neste sítio quebra totalmente a simetria, portanto, todos os átomos são inequivalentes. Calculos realizados para o potencial GGA. A variável q é o estado de carga (0: neutro; +1: remoção de um elétron do sistema; -1: adição de um elétron ao sistema).

	Momento magnético			Cargas de Bader (CRITIC2)		
	q=0	q=+1	q=-1	q=0	q=+1	q=-1
1: Bi ₁	0.00000	-0.00001	-0.00042	1.82162	1.84902	1.79189
2: Bi ₂	0.00000	0.00207	-0.00041	1.80248	1.83652	1.75287
3: Bi ₃	0.00000	0.00210	-0.00215	1.84189	1.86874	1.79979
1: Bi ₄	0.00000	0.00333	-0.00015	1.81850	1.84010	1.79003
1: Bi ₅	0.00000	0.00141	-0.00006	1.73913	1.77623	1.71085
1: Bi ₆	0.00000	0.00155	-0.00702	1.80539	1.84019	1.76767
1: Bi ₇	0.00000	0.00086	-0.00151	1.81487	1.84446	1.78262
1: Bi ₈	0.00000	0.01819	-0.00052	1.83187	1.88201	1.80631
1: Bi ₉	0.00000	0.04874	-0.00117	1.84136	1.92413	1.81693
1: Bi ₁₀	0.00000	0.00007	-0.00640	1.81130	1.84722	1.78270
1: Bi ₁₁	0.00000	0.00535	-0.00031	1.78728	1.80663	1.77285
12: Ge	0.00000	-0.00127	-0.00026	2.28404	2.29145	2.26556
13: O ₁	0.00000	0.01505	-0.00226	-1.17319	-1.14767	-1.18045
14: O ₂	0.00000	0.03483	-0.00542	-1.16229	-1.12834	-1.17787
15: O ₃	0.00000	0.11472	-0.08125	-1.04684	-0.98886	-1.14433
16: O ₄	0.00000	0.08618	-0.00302	-1.14112	-1.09115	-1.17365
17: O ₅	0.00000	0.01105	-0.00153	-1.18227	-1.17015	-1.19596
18: O ₆	0.00000	0.01361	-0.00361	-1.13586	-1.12861	-1.16946
19: O ₇	0.00000	0.03217	-0.00737	-1.15441	-1.12064	-1.16268
20: O ₈	0.00000	0.01352	-0.00154	-1.17084	-1.16162	-1.17235
21: O ₉	0.00000	0.05036	-0.00182	-1.17514	-1.13247	-1.18857
22: O ₁₀	0.00000	0.00459	-0.05869	-1.09628	-1.08184	-1.14635
23: O ₁₁	0.00000	0.03044	-0.06461	-1.05641	-1.02442	-1.13737
24: O ₁₂	0.00000	0.01883	-0.00532	-1.16810	-1.15649	-1.18410
25: O ₁₃	0.00000	0.01176	-0.07611	-1.06012	-1.04101	-1.13516
26: O ₁₄	0.00000	0.01078	-0.00530	-1.17994	-1.15819	-1.19156
27: O ₁₅	0.00000	0.01409	-0.00069	-1.18677	-1.17441	-1.20012
28: O ₁₆	0.00000	0.03818	-0.00276	-1.16915	-1.13897	-1.18414
29: O ₁₇	0.00000	0.01819	0.00004	-1.26534	-1.24543	-1.27679
30: O ₁₈	0.00000	0.01888	-0.00084	-1.28934	-1.27180	-1.30544
31: O ₁₉	0.00000	0.10331	-0.00111	-1.24042	-1.17483	-1.25216
32: O ₂₀	0.00000	0.01206	-0.00210	-1.23513	-1.22899	-1.25891
33: Cu	0.00000	0.06322	-0.54774	1.16177	1.18599	1.02075
total	0.00000	1.00003	-1.00125			

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 17 – Momento magnético total e por átomo (em unidade de magnetón de bohr) e cargas de Bader (em unidade de carga do elétron) para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de baixa simetria Bi^{3+} . As cargas de bader foram calculadas com o código CRITIC2 [72]. A dopagem neste sítio quebra totalmente a simetria, portanto, todos os átomos são inequivalentes. Calculos realizados para o potencial GGA+SO. A variável q é o estado de carga (0: neutro; +1: remoção de um elétron do sistema; -1: adição de um elétron ao sistema).

	Momento magnético			Cargas de Bader (CRITIC2)		
	q=0	q=+1	q=-1	q=0	q=+1	q=-1
1: Bi ₁	0.00000	0.00002	-0.00026	1.82161	1.84901	1.79188
2: Bi ₂	0.00000	0.00203	-0.00023	1.80247	1.83652	1.75287
3: Bi ₃	0.00000	0.00203	-0.00195	1.84189	1.86874	1.79979
1: Bi ₄	0.00000	0.00335	0.00007	1.81851	1.84011	1.79003
1: Bi ₅	0.00000	0.00140	0.00014	1.73913	1.77623	1.71085
1: Bi ₆	0.00000	0.00154	-0.00692	1.80539	1.84019	1.76767
1: Bi ₇	0.00000	0.00088	-0.00136	1.81487	1.84446	1.78262
1: Bi ₈	0.00000	0.01789	-0.00031	1.83187	1.88200	1.80631
1: Bi ₉	0.00000	0.04814	-0.00101	1.84136	1.92413	1.81693
1: Bi ₁₀	0.00000	0.00006	-0.00632	1.81130	1.84722	1.78270
1: Bi ₁₁	0.00000	0.00529	-0.00016	1.78728	1.80663	1.77285
12: Ge	0.00000	-0.00129	-0.00002	2.28404	2.29145	2.26557
13: O ₁	0.00000	0.01476	-0.00230	-1.17319	-1.14767	-1.18046
14: O ₂	0.00000	0.03413	-0.00545	-1.16229	-1.12834	-1.17787
15: O ₃	0.00000	0.11460	-0.08232	-1.04685	-0.98886	-1.14434
16: O ₄	0.00000	0.08529	-0.00326	-1.14112	-1.09115	-1.17365
17: O ₅	0.00000	0.01082	-0.00164	-1.18227	-1.17015	-1.19596
18: O ₆	0.00000	0.01338	-0.00351	-1.13586	-1.12862	-1.16946
19: O ₇	0.00000	0.03160	-0.00761	-1.15441	-1.12064	-1.16268
20: O ₈	0.00000	0.01326	-0.00170	-1.17084	-1.16162	-1.17235
21: O ₉	0.00000	0.04959	-0.00201	-1.17514	-1.13247	-1.18857
22: O ₁₀	0.00000	0.00463	-0.05886	-1.09628	-1.08184	-1.14635
23: O ₁₁	0.00000	0.03022	-0.06435	-1.05641	-1.02442	-1.13737
24: O ₁₂	0.00000	0.01847	-0.00553	-1.16810	-1.15649	-1.18410
25: O ₁₃	0.00000	0.01157	-0.07657	-1.06011	-1.04101	-1.13516
26: O ₁₄	0.00000	0.01039	-0.00536	-1.17993	-1.15819	-1.19156
27: O ₁₅	0.00000	0.01385	-0.00066	-1.18677	-1.17441	-1.20012
28: O ₁₆	0.00000	0.03766	-0.00300	-1.16915	-1.13898	-1.18414
29: O ₁₇	0.00000	0.01872	-0.00014	-1.26534	-1.24543	-1.27679
30: O ₁₈	0.00000	0.01933	-0.00107	-1.28934	-1.27180	-1.30544
31: O ₁₉	0.00000	0.10358	-0.00134	-1.24042	-1.17483	-1.25216
32: O ₂₀	0.00000	0.01220	-0.00237	-1.23513	-1.22898	-1.25891
33: Cu	0.00000	0.06303	-0.54618	1.16176	1.18599	1.02074
total	0.00000	0.99247	-0.99593			

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 18 – Momento magnético total e por átomo (em unidade de magnetón de bohr) e cargas de Bader (em unidade de carga do elétron) para $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopado com Cu no sítio de baixa simetria Bi^{3+} . As cargas de bader foram calculadas com o código CRITIC2 [72]. A dopagem neste sítio quebra totalmente a simetria, portanto, todos os átomos são inequivalentes. Calculos realizados para o potencial MBJ+SO. A variável q é o estado de carga (0: neutro; +1: remoção de um elétron do sistema; -1: adição de um elétron ao sistema).

	Momento magnético			Cargas de Bader (CRITIC2)		
	q=0	q=+1	q=-1	q=0	q=+1	q=-1
1: Bi ₁	0.00000	-0.00154	0.00068	2.08406	2.10996	2.04531
2: Bi ₂	0.00000	-0.00109	0.00113	2.05837	2.09087	1.99800
3: Bi ₃	0.00000	0.00007	-0.00052	2.09620	2.11509	2.04642
1: Bi ₄	0.00000	-0.00030	0.00015	2.07845	2.09848	2.04653
1: Bi ₅	0.00000	-0.00078	0.00046	1.98081	2.01142	1.94596
1: Bi ₆	0.00000	0.00041	-0.00336	2.06101	2.08494	2.01811
1: Bi ₇	0.00000	-0.00107	-0.00023	2.07963	2.11041	2.04164
1: Bi ₈	0.00000	0.01511	0.00009	2.09657	2.13449	2.06699
1: Bi ₉	0.00000	0.07016	-0.00015	2.10344	2.20947	2.07999
1: Bi ₁₀	0.00000	-0.00290	-0.00286	2.07637	2.11109	2.03355
1: Bi ₁₁	0.00000	0.00329	0.00057	2.05278	2.06044	2.03153
12: Ge	0.00000	-0.00372	0.00005	2.74270	2.75846	2.71471
13: O ₁	0.00000	0.01230	-0.00084	-1.34792	-1.32874	-1.34736
14: O ₂	0.00000	0.04316	-0.00263	-1.33609	-1.30416	-1.34309
15: O ₃	0.00000	0.14065	-0.07262	-1.22742	-1.17609	-1.35916
16: O ₄	0.00000	0.17499	-0.00135	-1.32764	-1.23525	-1.34267
17: O ₅	0.00000	0.00583	-0.00054	-1.35763	-1.35226	-1.35847
18: O ₆	0.00000	0.01146	-0.00141	-1.31288	-1.30522	-1.33482
19: O ₇	0.00000	0.04189	-0.00454	-1.32714	-1.29906	-1.32913
20: O ₈	0.00000	0.01099	-0.00059	-1.34146	-1.33344	-1.33344
21: O ₉	0.00000	0.09070	-0.00096	-1.35069	-1.29398	-1.35610
22: O ₁₀	0.00000	0.00199	-0.04529	-1.29931	-1.28791	-1.35144
23: O ₁₁	0.00000	0.02532	-0.05520	-1.25354	-1.22297	-1.34609
24: O ₁₂	0.00000	0.01758	-0.00308	-1.34551	-1.33682	-1.35108
25: O ₁₃	0.00000	0.01009	-0.06364	-1.25901	-1.24691	-1.34774
26: O ₁₄	0.00000	0.00728	-0.00304	-1.36395	-1.34463	-1.36192
27: O ₁₅	0.00000	0.00761	0.00012	-1.36263	-1.36092	-1.36987
28: O ₁₆	0.00000	0.04898	-0.00123	-1.34415	-1.31309	-1.34981
29: O ₁₇	0.00000	0.00885	-0.00001	-1.47654	-1.46161	-1.47783
30: O ₁₈	0.00000	0.00930	-0.00016	-1.45992	-1.46831	-1.46949
31: O ₁₉	0.00000	0.19884	-0.00053	-1.45186	-1.33360	-1.45430
32: O ₂₀	0.00000	0.00852	-0.00065	-1.45852	-1.45011	-1.46846
33: Cu	0.00000	0.03601	-0.74595	1.55881	1.57395	1.41755
total	0.00000	0.99955	-0.99908			

Fonte: Elaborada pelo autor.

PÁGINAS INTERESSANTES NA INTERNET

<<http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>> Página em inglês com diversos tutoriais e referências interessantes sobre código wien2k;

<https://facyt-quimicomp.neocities.org/aim_uc/manual/manual_sp.html#intro>
Página em espanhol com diversas informações úteis sobre a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas;