



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – PIBIC

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELÁSTICAS E
ELETRÔNICAS DOS SÓLIDOS CRISTALINOS VIA SIMULAÇÃO
COMPUTACIONAL**

**Simulação computacional das propriedades estruturais e eletrônicas de
sólidos cristalinos simples**

Ciência Exatas e da Terra
Física
Física da Matéria Condensada

Relatório Final
Período da bolsa: de 08/2020 a 08/2021

Este projeto é desenvolvido com bolsa de iniciação científica
PIBIC/COPES

Orientador: Adilmo Francisco de Lima

Autor: Joélito dos Santos de Jesus



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

SUMÁRIO

1. Introdução.....	3
2. Objetivos.....	4
3. Fundamentação teórica	4
3.1 Problema quântico de muitos corpos	4
3.2 Teoria do Funcional da Densidade	6
3.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn.....	7
3.4 O formalismo de Kohn-Sham	8
3.5 Aproximações para a energia de troca e correlação.....	10
3.6 Aproximação da densidade local	12
3.7 Aproximação do Gradiente Generalizado.....	13
3.8 Potencial modificado de Becke e Johnson.....	13
3.4. Funções de Base.....	14
3.5 O código WIEN2k	16
3.5.1 Geração da estrutura cristalina a ser estudada	16
3.5.2. Geração de <i>inputs</i> na base do arquivo <i>struct</i>	17
3.5.3. Ciclo autoconsistente.....	17
4. Resultados e Discussão.....	18
4.1 Parâmetros de Rede	18
4.2 Módulo de Compressibilidade	20
4.3 Energias de <i>band gap</i>	22
4.4 Bandas de energia	23
4.5 Densidade de estados	24
5. Conclusão	28
6. Perspectivas	28
7. Referências bibliográficas	29



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

1. Introdução

A humanidade sempre teve o anseio de entender o funcionamento da vida e das coisas que a cercam, não é difícil encontrar em matérias na *internet* desfechos importantíssimos relacionados às descobertas científicas. Grande parte dos avanços tecnológicos estão relacionados com os avanços da Física.

A mecânica quântica é uma das áreas da Física que com o seu desenvolvimento permitiu entender e manipular a matéria, os átomos e seus núcleos. A parte da Física destinada aos estudos de materiais sólidos e líquidos é conhecida hoje como a física da matéria condensada. O estudo dos sólidos, em especial, possibilita diversas aplicações em várias áreas para fins de desenvolvimento tecnológico.

A Física do estado sólido foi desenvolvida a partir das formulações quânticas relacionadas a interações de várias partículas. Por envolver um número muito grande de partículas interagentes, o estudo dos sólidos envolve o cálculo numérico das equações envolvidas e para isso foi essencial o desenvolvimento de códigos computacionais. A realização dos cálculos de primeiros princípios (ou *ab-initio*) para determinar as propriedades dos sólidos, em geral, demanda recurso e tempo computacional.

Uma abordagem metodológica bastante empregada para o cálculo das propriedades dos sólidos envolve aquela baseada na teoria do funcional da densidade (DFT). A DFT considera a densidade eletrônica como sendo o principal fornecedor de informações do sistema a ser estudado. Tendo a densidade eletrônica como variável chave, o custo computacional de cálculos baseados na DFT é consideravelmente reduzido em relação a outras abordagens como a de Hartree-Fock e Funções de Green. O desenvolvimento e implementação da DFT em códigos computacionais foi realizado por John Anthony Pople e Walter Kohn, os quais foram agraciados com o prêmio Nobel de Química de 1998.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

Nos últimos anos, cálculos baseados na DFT contribuem significativamente para os cientistas de diversas áreas, pois eles podem fornecer informações dos sistemas de forma relativamente barata e confiável.

2. Objetivos

Os objetivos desse projeto de iniciação científica foram divididos em duas vertentes. A primeira foi entender alguns tópicos da mecânica quântica de muitos corpos, Física do estado sólido, teoria do funcional da densidade, métodos de cálculos de estrutura eletrônica e sua implementação no código computacional WIEN2k. A segunda etapa foi a aplicação dessa ferramenta computacional para estudar as propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos TiN, LiF e GaAs. Entre outros motivos, esses sistemas foram escolhidos porque têm as propriedades estruturais e eletrônicas bem documentadas na literatura e, portanto, servem como exemplos testes para um iniciante nesta área de pesquisa.

3. Fundamentação teórica

3.1 Problema quântico de muitos corpos

Átomos multieletrônicos, moléculas e sólidos contêm um grande número de partículas interagentes e são descritos como um sistema composto por N elétrons e M núcleos. A equação de Schroedinger independente do tempo pode ser escrita em termos destas dependências da seguinte forma:

$$\mathbf{H}\Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1; \sigma_1, \dots, \vec{r}_N; \sigma_N) = E\Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1; \sigma_1, \dots, \vec{r}_N; \sigma_N) \quad (3.1)$$

Na equação (3.1), a função de onda Ψ , depende das coordenadas nucleares $\vec{R}$, das coordenadas espaciais $\vec{r}$ e das coordenadas de spin σ ; o spin é uma característica intrínseca das partículas elementares e não é previsto pela mecânica quântica de Schroedinger. Assim, além dos três números quânticos que foi estabelecido na mecânica quântica de Schroedinger



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

(n, l e m), existe um quarto número quântico: o momento angular intrínseco ou spin (m_s). De forma mais explícita, o operador hamiltoniano não relativístico para um sistema de muitos corpos é [1]:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{R}_i|} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Os dois primeiros termos da equação (3.2) denotam os operadores energia cinética dos núcleos e dos elétrons, e os três últimos, a energia potencial devido às interações eletrostáticas entre elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo. A resolução de um problema incluído o hamiltoniano como o de (3.2) envolve uma sequência de aproximações, uma vez que as coordenadas eletrônicas e nucleares estão acopladas na função de onda $\Psi(\vec{R}_j, \vec{r}_i, \sigma_i)$.

Um das aproximações mais conhecidas é a desenvolvida por Max Born e Robert Oppenheimer. Nesta aproximação, considera-se que o movimento nuclear pode ser estudado separadamente do movimento eletrônico. Dessa forma, pode-se considerar o núcleo com posição fixa e resolver a equação para o sistema eletrônico sob efeito potencial estático do núcleo. Sendo assim, o hamiltoniano (3.2) é reescrito da seguinte forma:

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.3)$$

O núcleo sendo considerado estático sua energia cinética é zero, primeiro termo da equação (3.2), e as interações núcleo-núcleo não consideradas constante, último termo da equação (3.3). Como consequência dessa aproximação o problema se reduz apenas em resolver a equação de Schroedinger eletrônica. Assim sendo, o hamiltoniano descrito pela



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

equação (3.3) é conhecido como puramente eletrônico, e podemos adicionar essa dependência no operador de tal forma:

$$\mathbf{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.4)$$

A energia total do sistema é dada pela soma da energia da parte eletrônica com o termo de repulsão internuclear, que foi considerado constante. Essa é umas das primeiras aproximações adotadas em métodos de cálculos baseados na DFT e também naqueles baseados na teoria de Hartree-Fock [2].

3.2 Teoria do Funcional da Densidade

Na teoria do funcional da densidade, a energia total e todas as interações são considerados como um funcional da densidade eletrônica. Além disso, o mínimo desse funcional é o estado de mínima energia, conhecido como estado fundamental. Esse método é bastante útil para cálculos de estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos. Sendo assim, a densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = N \sum_{\sigma} \int \dots \int |\Psi(\vec{r}; \sigma_1, \vec{r}_2; \sigma_2, \dots, \vec{r}_N; \sigma_N)|^2 d\vec{r} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (3.5)$$

Como está descrito na equação (3.5), a densidade eletrônica depende unicamente das coordenadas espaciais descritas pelo vetor $\vec{r}$, o que não era possível com a função de onda de Schroedinger. Este fato implica numa redução no tempo computacional quando comparado com aqueles métodos que levam em consideração a função de onda, como é o caso dos métodos de cálculos baseados na teoria de Hartree-Fock.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

3.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn nos diz que, para um sistema de N partículas interagentes numa região finita do espaço, o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ é um funcional único, exceto por uma constante, da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ [3]. Em outras palavras, existe uma correspondência unívoca entre densidade eletrônica do estado fundamental ρ_0 e o potencial externo. Assim, o teorema promove o uso da densidade eletrônica como variável central, uma vez que $\rho(\vec{r})$ determina de forma única o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Determina também a função de onda do estado fundamental $\Psi_0(\vec{r})$, a energia cinética e a energia potencial. Com isso, a energia total do sistema assume uma forma funcional:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (3.6)$$

Sabendo que o potencial sob o qual os elétrons se movem tem a forma:

$$v_{ext}(\vec{r}) = \sum_i v_{ext}(\vec{r}_i) \quad (3.7)$$

O operador potencial externo é a soma de todos os possíveis potenciais sob o qual a partícula está sujeita. Então, podemos obter:

$$V_{ext}(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.8)$$

Onde, $v_{ext}(\vec{r})$ é a energia de atração nuclear sentida por um elétron em uma dada coordenada espacial $\vec{r}$. Reescrevendo a equação (3.6), obteremos:



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{Hk}[\rho(\vec{r})] \quad (3.9)$$

O último termo do lado direito da equação (3.9), $F_{Hk}[\rho(\vec{r})]$, é conhecido como funcional universal, pois não depende do potencial externo, e consiste da soma entre as energias cinética e de interação eletrônica.

O segundo teorema Hohenberg e Kohn nos diz que a energia do estado fundamental é sempre menor que a energia de uma densidade teste $\tilde{\rho}(\vec{r})$, cuja densidade difere da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. Portanto, se $\rho_0(\vec{r})$ é conhecido, é possível calcular a energia do estado fundamental, E_0 , mesmo que a função de onda não seja encontrada; porém, o teorema não nos diz como encontrar, apenas diz ser possível. Para que esses teoremas ganhem um sentido prático na solução de um problema quântico de muitos corpos interagentes, foi necessária a introdução do formalismo de Kohn-Sham [4].

3.4 O formalismo de Kohn-Sham

Kohn e Sham consideraram um sistema fictício de N partículas não interagentes auxiliar sujeito a um potencial externo $v_{aux}(\vec{r})$, responsável por criar a densidade eletrônica equivalente à densidade real, sob a condição de que se a densidade do sistema fictício fosse igual a densidade eletrônica fundamental do sistema real, ou seja, $\rho_{aux}(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$; então, é possível mapear as propriedades do sistema real segundo Hohenberg-Kohn. Para simplificar alguns termos, utilizou-se unidades atômicas (u.a), fazendo o hamiltoniano do sistema fictício assumir a forma:

$$\mathbf{H}_{aux} \equiv \sum_{i=1}^N h_i \rightarrow h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{aux}(\vec{r}_i) \quad (3.10)$$

Utilizando as propriedades do sistema não interagente, Kohn e Sham reescreveram o funcional universal $F_{Hk}[\rho(\vec{r})]$ da seguinte forma:



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

$$F_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.11)$$

Com o termo $V_H[\rho]$, sendo a expressão para a interação eletrostática relacionada da teoria de Hartree, e E_{XC} a energia de troca-correlação contendo as contribuições quânticas para a energia cinética T_c , bem como as correções quânticas devido às interações de dois corpos U_{XC} . Dessa forma, obteremos o funcional de Kohn-Sham:

$$E[\rho] = T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + E_{XC}[\rho] \quad (3.12)$$

O segundo termo da equação é $V_H[\rho]$, que é responsável pela interação eletrostática. Do método variacional de Rayleigh-Ritz, pode-se usar as regras de derivação funcional e mostrar que satisfaz as equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (3.13)$$

O potencial efetivo de Kohn-Sham é dado como:

$$V_{eff}(\vec{r}) = v_{aux}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r}) \quad (3.14)$$

Da equação, $v_{XC}(\vec{r})$ é o potencial de troca de correlação, oriundo da derivada funcional de E_{XC} . Da equação (3.13), temos que $\varphi_i(\vec{r})$ são os orbitais e ε_i são as energias de Kohn-Sham. A densidade eletrônica do estado fundamental é tal que,

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.15)$$

As equações devem ser resolvidas de forma autoconsistente, uma vez que o potencial efetivo depende da densidade eletrônica, a qual, por sua vez depende dos orbitais que estão sendo procurados [1]. O esquema que deve ser adotado se encontra na Figura 1.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

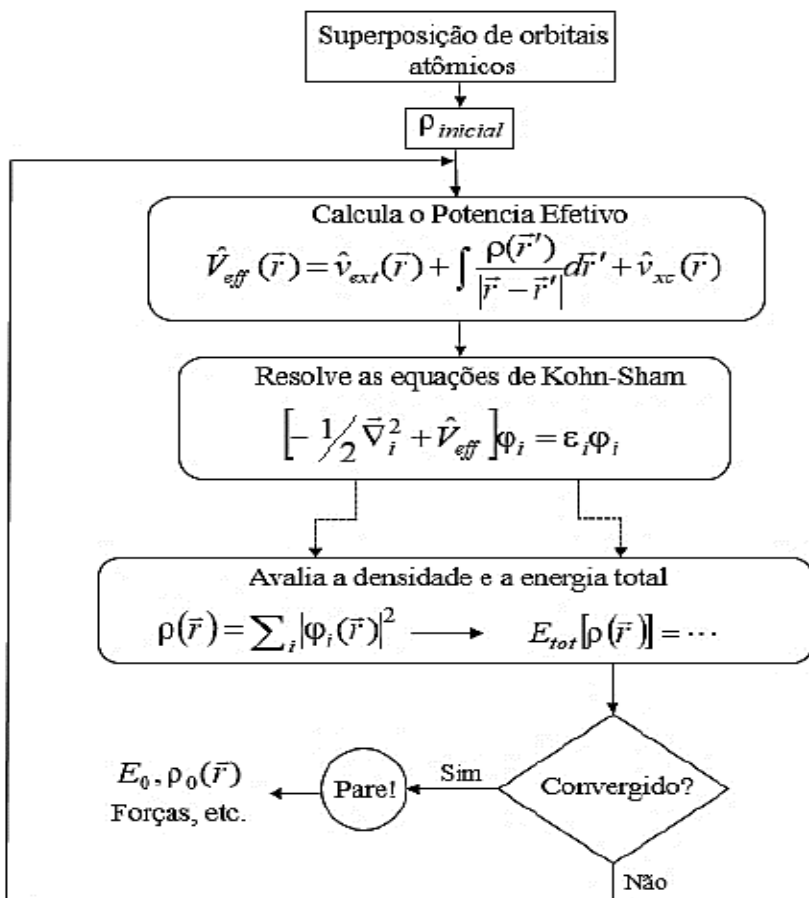


Figura 1: Fluxograma para a resolução das equações de Kohn-Sham.
 Fonte: Referência [1].

3.5 Aproximações para a energia de troca e correlação

O funcional de energia de troca-correlação, E_{XC} , termo que contém contribuições da energia cinética T_C , oriundo do movimento correlacionado dos elétrons, que também obtém correções dessa interação, é a princípio não conhecido como um funcional da densidade, pelo menos não explicitamente. Esse é o fato pelo qual o método de Kohn-Sham não ser totalmente exato.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

Como os elétrons se mantem afastados devido as repulsões instantâneas, eles se movem como se tivesse um buraco ao seu redor, isso devido o princípio de exclusão de Pauli não permitir elétrons com mesmo spin na mesma região do espaço. Então, E_{XC} contém a correlação de Fermi, associada ao spin, quanto a de Coulomb, associada a carga do elétron, temos ainda que o elétron e seu buraco de troca-correlação se movem pelo material como uma única entidade, uma vez que são inseparáveis, os chamamos de quase-partícula e seu movimento é aproximadamente independente do movimento dos demais.

Definindo uma densidade de pares $\rho_2(\vec{X}_1, \vec{X}_2)$, relacionada a interação elétron-elétron, e uma probabilidade condicional, que impede que o elétron interaja consigo próprio, podemos definir:

$$h_{XC}(\vec{X}_1, \vec{X}_2) = \frac{\rho(\vec{X}_1, \vec{X}_2)}{\rho(\vec{X}_1)} - \rho(\vec{X}_2) \quad (3.16)$$

O Conceito da função $h_{XC}(\vec{X}_1, \vec{X}_2)$ nos faz entender que a troca-correlação afetam a distribuição eletrônica do material de tal forma que a faça diminuir. O operador de Coulomb que é definido como U_{ee} , escrito em termos dessas densidades tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} E_{ee} &= \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{r_{12}} = \\ &= \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{r_{12}} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(\vec{r}_1) h_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{r_{12}} \end{aligned} \quad (3.17)$$

A primeira integral dupla do lado direito representa a interação eletrostática clássica entre as distribuições de carga, e a segunda, representa a interação entre a densidade de carga e a distribuição de carga do buraco de troca-correlação responsável pela contribuição da energia decorrente dos efeitos de correlação [1]. Então, a energia de troca-correlação será dada por:



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

$$E_{XC} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(\vec{r}_1) h_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{r_{12}} \quad (3.18)$$

Podemos determinar a energia conhecendo $h_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, mas são necessárias aproximações para determinar a energia dessa interação. Uma das primeiras aproximações adotadas e ainda empregada em cálculos é a da densidade local (*Local Density Approximation*, LDA).

3.6 Aproximação da densidade local

A LDA, proposta por Kohn e Sham, é formulada a partir de um sistema hipotético, denotado por *Jellium*, nesse sistema a quantidade de elétrons é infinita, porém sua densidade eletrônica é finita e constante, e se movem sobre uma distribuição de prótons. Com esses argumentos, foi substituída a energia de troca-correlação, equação (3.17), por:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho) d\vec{r} \quad (3.19)$$

O termo $\varepsilon_{XC}(\rho)$, é a energia de troca-correlação do sistema hipotético, *Jellium*.

A eficiência da aproximação LDA é considerável desde que o sistema tenha uma distribuição de carga uniforme ou que varie lentamente com a posição. Ela caracteriza confiavelmente vários sistemas cristalinos e suas propriedades como as estruturais, vibracionais, elásticas, eletrônicas e ópticas. Porém, no caso de materiais semicondutores e isolantes, suas energias de *band gap* são consideravelmente subestimadas e suas propriedades ópticas são mal descritas. Além disso, ela não descreve corretamente as propriedades de compostos fortemente correlacionados.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

3.7 Aproximação do Gradiente Generalizado

Quando a densidade eletrônica não é homogênea e varia muito com a posição, a aproximação LDA falha consideravelmente como descrito acima. Uma forma alternativa a LDA posteriormente desenvolvida foi a do gradiente generalizado da densidade eletrônica (GGA) [5]. Uma forma de introduzir o gradiente da densidade eletrônica é definindo uma extensão para a equação (3.19).

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.20)$$

Em relação a LDA, a aproximação GGA melhora consideravelmente as energias de ligações moleculares e propriedades magnéticas de alguns compostos. Porém, em relação a determinação da energia de *band gap* de semicondutores e isolantes, essa aproximação também falha consideravelmente.

3.8 Potencial modificado de Becke e Johnson

Com o objetivo de descrever melhor a energia de *band gap* dos semicondutores e isolantes, Tran e Blaha apresentaram uma versão modificada do potencial de Becke-Johnson (mBJ) [6]. Essa versão modificada produz estruturas eletrônicas com energias de *band gap* e propriedades ópticas de vários semicondutores e isolantes em boa concordância com os resultados experimentais. Nessa metodologia, o termo de troca eletrônica é acoplado com o termo de correlação da LDA ou GGA. O potencial proposto por Tran e Blaha é da forma:

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cv_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (3.21)$$

Da equação (3.21), $\rho_{\sigma}(\vec{r})$ é a densidade eletrônica, $t_{\sigma}(\vec{r})$ é a densidade de energia cinética de uma partícula com spin σ e $v_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$ é o potencial de Becke-Roussel (BR). O termo



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

c é escolhido de tal maneira que dependa linearmente da raiz quadrada da média de $|\vec{\nabla}\rho|/\rho$ [6].

Um fato importante é que o potencial modificado de Becke-Johnson não é um funcional da energia, uma vez que não são permitidas derivadas funcionais. Nesse caso, sua utilidade é apenas na descrição de propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas dos materiais. Propriedades dos materiais que necessitam da minimização da energia não podem ser aplicadas esse tipo de metodologia. Além disso, matérias fortemente correlacionados contendo elementos terras-raras não são bem descritos utilizando esse tipo de potencial.

3.4. Funções de Base

A obtenção da estrutura eletrônica de um material através do formalismo da DFT exige uma representação matemática para os orbitais eletrônicos [1]. Então, deve-se expandir a função orbital em um conjunto de funções de base; porém, o teorema de Bloch para sistemas periódicos deve ser respeitado, logo, as funções de base devem assumir a seguinte forma:

$$\varphi_j^{(\vec{k})}(\vec{r}) = \sum_{l=1}^M c_{jl}^{(\vec{k})} \phi^{(\vec{k})}(\vec{r}) \quad (3.22)$$

O vetor $\vec{k}$ determina a primeira zona de Brillouin, e $\phi^{(\vec{k})}(\vec{r})$ determinam as funções de Bloch para os sólidos.

As funções de base do tipo *linearized augmented plane wave (LAPW)* é uma modificação das funções de base do tipo APW. Nelas, a aproximação muffin-tin é adotada para um potencial cristalino real. Nesse tipo de aproximação, o espaço cristalino é dividido em regiões das esferas muffin-tin (centradas nos núcleos dos átomos da rede) e intersticial a elas. Dentro das esferas muffin-tin o potencial sofre fortes variações, mas na região intersticial entre as esferas o potencial é mais suave, esse detalhe permite adotar diferentes



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

expansões para as duas regiões. Para a região dentro das esferas muffin-tin, a função de onda é expandida da seguinte forma:

$$\varphi(\vec{r}') = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\hat{r}') u_l(r', E_l) \quad (3.23)$$

Na equação acima, $Y_{lm}(\hat{r}')$ são conhecidos como harmônicos esféricos, r' é um vetor radial e $u_l(r', E_l)$ é solução da parte radial da equação de Schroedinger. Para a região intersticial, podemos considerar os elétrons praticamente livres, uma vez que o potencial é mais suave, assim pode-se escrever:

$$\varphi_G^{(\vec{k})}(\vec{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (3.24)$$

Com Ω representando o volume da célula unitária e $\vec{G}$ um vetor da rede recíproca.

Um problema que surge com essas considerações é que as funções de base não são contínuas nas bordas da esfera, e isso vai contra a condição que as funções de onda devem ser contínuas, unívocas e terem derivadas contínuas. Dessa forma, a resolução de um problema variacional não linear para cada valor esperado de E_l exige um alto custo computacional. Para corrigir esse problema foi desenvolvida a base do tipo LAPW. Nesse caso, uma série de Taylor para uma dada energia é adotada. Então, as funções de ondas ficam definidas como:

$$\varphi_G^{(\vec{k})}(\vec{r}) = \begin{cases} \Omega^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & \text{intersticial} \\ \sum_{lm} [A_{lm}(\vec{k} + \vec{G}) u_l(r', E_l) + B_{lm}(\vec{k} + \vec{G}) \dot{u}_l(r', E_l)] Y_{lm}(\hat{r}) & \text{Muffin - tin} \end{cases} \quad (3.25)$$



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

3.5 O código WIEN2k

O WIEN2k é um conjunto de programas individuais, principalmente escritos em Fortran 90, que são ligados através de scripts tcsh-shell representando um fluxo de trabalho particular para o cálculo da estrutura eletrônica de sólidos cristalinos baseando-se no formalismo descrito anteriormente [7]. Por apresentar uma estrutura modular ele é muito flexível e pode executar um programa dedicado para uma determinada tarefa. Por se tratar de um conjunto de programas, o usuário deve determinar as diretrizes de sua tarefa no arquivo de entrada, além de saber qual programa realiza essa tarefa específica.

O WIEN2k pode ser utilizado de duas formas diferentes usando o sistema operacional Linux. Uma dessas formas é através de linhas de comando e o segundo é utilizando a interface gráfica chamada w2web. A interface gráfica é bastante didática pois fornece ao usuário um ponto de partida muito bom, o primeiro passo que deve ser tomado para a realização dos cálculos é a geração da estrutura cristalina (*input struct*) a qual se quer determinar as propriedades.

3.5.1 Geração da estrutura cristalina a ser estudada

A primeira tarefa de cada cálculo é definir alguns dados estruturais do composto em estudo. Entre esses, o tipo de rede cristalina (P, B, F e H para uma rede primitiva simples, *body centered* (de corpo centrado), *face centered* (de face centrada) e hexagonal, respectivamente). Em seguida deve-se fornecer os parâmetros de rede a , b e c (em bohr ou Å) e os ângulos α , β e γ (em grau), esses dados podem ser de algum resultado experimental ou de estrutura cristalina similar. Depois de determinado todos os dados iniciais, a estrutura deve ser salva, feito isso, o script *setrmt* determina as distâncias vizinhas mais próximas e define automaticamente os tamanhos otimizados dos raios das esferas *muffin-tin*, R_{MT} , para a estrutura cristalina em estudo. As estruturas cristalinas geradas podem ser visualizadas



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

usando XcrySDen [8] ou VESTA [9] através do arquivo *struct*.

3.5.2. Geração de *inputs* na base do arquivo *struct*

Essa outra etapa inicial do cálculo consiste na geração de mais arquivos de entrada para a realização dos cálculos autoconsistentes como mostrado na Figura 1. O usuário pode fornecer alguns parâmetros associados com o método de cálculo e executar vários programas sucessivos dependentes entre si. Entre eles, o *nn* que determina as distâncias entre todos os átomos até duas vezes a distância do vizinho mais próximo. Além disso, ele verifica se as esferas se sobrepuseram. O *sgroup* verifica a estrutura cristalina de entrada e determina o grupo espacial dela. Ele agrupará os átomos em conjuntos de equivalentes de acordo com as posições de Wyckoff do grupo espacial correspondente. Além disso, ele irá verificar e determinar a menor célula possível (primitiva) e criar o arquivo de estrutura correspondente, se necessário. O *symmetry* encontra as operações de simetria do grupo espacial, bem como a simetria do grupo de ponto de cada átomo e a expansão *LM* correspondente para a densidade/potencial. O *lstart* resolve numericamente a equação radial de Dirac para átomos livres e cria densidades atômicas de entrada. Usando os autovalores de todos os estados atômicos, o *lstart* agrupa os estados de núcleo e de valência. O *ken* gera uma malha *k* equidistante deslocada ou não deslocada com uma densidade especificada pelo usuário na parte irredutível da zona de Brillouin. Por fim, o *dstart* superpõe as densidades de cargas atômicas e cria a densidade inicial para o ciclo autoconsistente (SCF – *self consistent cycle*).

3.5.3. Ciclo autoconsistente

O ciclo autoconsistente é uma etapa complexa e demorada do cálculo. Ele envolve vários programas diferentes. Os principais passos são; 1) *lapw0* que calcula o potencial de Coulomb e de troca e correlação eletrônica a partir da densidade de chute inicial; 2) *lapw1*



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

que calcula os autovalores e os autovetores de valência e semicaroço em todos os pontos k solicitados; 3) *lapw2* que calcula a densidade de elétrons de valência; 4) *lcore* que calcula os autovalores dos estados eletrônicos de caroço; e, por fim, 5) *mixer* que soma as densidades eletrônicas de caroço e da valência e ainda mistura a densidade total obtida no SCF atual com as densidades das iterações anteriores. Além disso, pode-se atualizar as posições atômicas de acordo com as forças calculadas e também as matrizes de densidade ou potenciais orbitais quando os métodos DFT+U ou híbridos são usados.

Nesta interface, pode-se então especificar vários parâmetros, como critérios de convergência, paralelização, otimização simultânea de posições atômicas internas ou adição de acoplamento spin-órbita. O ciclo SCF irá parar quando os critérios de convergência de carga e de energia forem cumpridos três vezes consecutivas. Finalizada essa etapa de convergência, pode-se partir para a determinação das propriedades dos sistemas em estudos. Novamente, essa última fase envolve o uso de outros programas que fazem a leitura dos arquivos criados no sistema autoconsistente, SCF. Na próxima seção, serão mostrados resultados dos cálculos de algumas propriedades (estruturais, elásticas e eletrônicas) para os sistemas cristalinos Fluoreto de Lítio (LiF), Arsenieto de Gálio (GaAs) e Nitreto de Titânio (TiN). Foram empregadas diferentes aproximações para o funcional de energia de troca e correlação eletrônica, LDA e GGA, além do potencial modificado de Becke e Johnson.

4. Resultados e Discussão

4.1 Parâmetros de Rede

Os parâmetros de rede determinam o volume da célula unitária do cristal em estudo [10]. A relação entre os vetores primitivos da rede e o volume da célula é dada pela seguinte relação:



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

$$V = |\vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c}| \quad (4.1)$$

No presente trabalho estudamos sistemas cristalinos cúbicos, ver figura 2. A figura 2 foi construída com o auxílio do software VESTA e mostra as estruturas cristalinas do tipo *fcc* para o condutor TiN, o isolante LiF e o semiconductor GaAs.

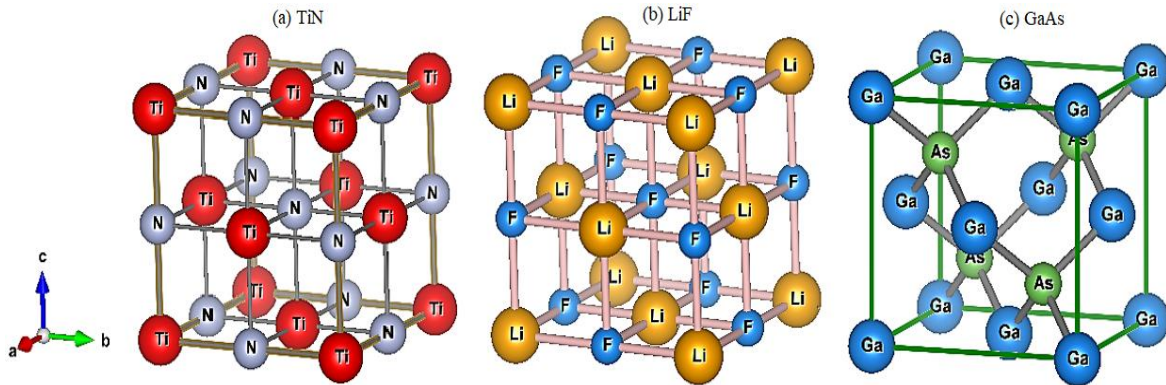


Figura 2. Estrutura cristalina do (a) TiN, (b) LiF e (c) GaAs. As estruturas cristalinas desses compostos são cúbicas de face centrada. Porém, a do TiN e do LiF é do tipo cloreto de sódio e a do GaAs é do tipo diamante.

Os módulos dos vetores primitivos e os ângulos entre eles são iguais, isto é, $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Portanto, para a rede cúbica o volume da célula unitária convencional pode ser determinado de acordo com a seguinte equação:

$$V = a^3 \quad (4.2)$$

Na tabela 1 são mostrados os valores obtidos, após simulação computacional, para os parâmetros de rede e o volume da célula unitária utilizando os funcionais de troca e correlação LDA e GGA. Na tabela, encontram-se também os erros percentuais do resultado do cálculo em relação aos dados experimentais.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

Tabela 1: Dados da otimização dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária para os compostos GaAs, TiN e LiF. Os valores entre parênteses referem-se aos dados experimentais.

Composto	Funcional	a_0 (Å)	Erro (%)	V_0 (Å ³)	Erro (%)
GaAs	LDA	5,615	-0,67	177,03	-1,9
	GGA	5,703	0,88	185,49	2,8
		(5,653) ^a		(180,45)	
TiN	LDA	4,276	0,9	78,18	2,7
	GGA	4,263	0,59	77,47	1,8
		(4,238) ^b		(76,12)	
LiF	LDA	3,924	-2,6	60,42	-8,3
	GGA	4,079	1,2	67,87	3,7
		(4,030) ^c		(65,45)	

^aReferência [14].

^bReferência [15].

^cReferência [16].

De acordo com a Tabela 1, verifica-se que em geral os dois funcionais empregados descrevem bem os parâmetros de rede e, conseqüentemente, os volumes dos três compostos estudados. Os erros obtidos são em geral esperados e aceitos na literatura para uma descrição estrutural baseados em cálculos DFT. É importante notar que para os compostos LiF e TiN, o funcional GGA mostrou-se mais preciso, mas para o composto GaAs quem se sobressaiu foi o funcional LDA. Dessa forma, o emprego de um outro funcional em propriedades estruturais como os parâmetros de rede do material não é universal e testes devem sempre ser realizados no intuito de obter uma melhor descrição.

4.2 Módulo de Compressibilidade

O módulo de compressibilidade ou *bulk modulus* descreve a resistência de um material à compressão [10]. É definido como a razão entre o aumento da pressão e a diminuição resultante no volume de um material, matematicamente expresso por:



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

$$B = -V \cdot \frac{\Delta P}{\Delta V} \quad (4.3)$$

Junto com o módulo de Young, o módulo de cisalhamento e a lei de Hooke, o *bulk modulus* descreve a resposta de um material à tensão ou deformação e é considerado um descritor das propriedades elásticas. Quanto mais difícil for comprimir um corpo, menor será a razão $\Delta V/V$, para uma certa variação de pressão, e maior o módulo de compressibilidade. Todas as substâncias possuem um módulo de compressibilidade. Na tabela 2 são mostrados os valores calculados para o *bulk modulus* de cada composto quando considerados diferentes funcionais de troca e correlação.

Tabela 2: Cálculo do *bulk modulus* para cada composto considerando os funcionais LDA e GGA, os valores entre parênteses referem-se aos dados experimentais.

Composto	Funcional	B (GPa)	Erro (%)
GaAs	LDA	73,53	-1,7
	GGA	67,15 (74,8) ^d	-10,2
TiN	LDA	312,88	8,33
	GGA	244,64 (288) ^e	-15,28
LiF	LDA	88,05	25,61
	GGA	68,43 (70,1) ^f	-2,38

^dReferência [14].

^eReferência [15].

^fReferência [17].

Analisando os dados da tabela é perceptível que para o condutor e o semicondutor, TiN e GaAs respectivamente, o funcional de troca e correlação LDA foi o que mais se aproximou do valor que está sendo tomando como experimental. Porém, para o isolante LiF o funcional GGA foi o que mais se aproximou do resultado experimental.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

4.3 Energias de *band gap*

Uma das principais características que o material pode apresentar do ponto de vista de sua aplicação em dispositivos eletrônicos está relacionado a sua condutividade elétrica. O valor da magnitude de energia de *band gap* determina se o material é um isolante, condutor ou semicondutor. Como apresentado em tópicos anteriores, os funcionais de troca e correlação LDA e GGA subestimam a energia de *band gap* dos materiais. Assim, para calcular tais energias de forma mais precisas, uma das metodologias empregadas é aquela baseada no potencial modificado de Becke-Johnson (mBJ). Dessa forma, afim de investigar a energia de *band gap* do GaAs e do LiF e as proposições anteriores, realizamos cálculos da estrutura eletrônica desses compostos utilizando as três diferentes aproximações: LDA, GGA e mBJ. Esses resultados estão sumarizados na tabela 3.

Tabela 3: Cálculo da energia de *band gap* do GaAs e LiF utilizando as aproximações GGA, LDA e mBJ.

Composto	LDA	GGA	mBJ	Experimental
GaAs	0,281 eV	0,515 eV	1,643 eV	1.520 eV ^g
LiF	8,819 eV	9,069 eV	12,851 eV	14,20 eV ^h

^gReferência [18].

^hReferência [16].

Observa-se uma grande diferença em valores de energia de *band gap* entre as aproximações utilizadas. Apesar de subestimar bastante o valor da energia de *gap*, o método GGA descreve melhor do que o LDA. De fato, a aproximação mBJ consegue descrever bem melhor a energia de *band gap* desses materiais em relação as aproximações LDA e GGA. Portanto, observa-se uma evolução significativa nos métodos de cálculo de estrutura eletrônica de semicondutores e isolantes usando a abordagem DFT.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

4.4 Bandas de energia

As bandas de energias em um sólido são formadas por que diferentemente do que se observa nos átomos livre, as funções de ondas dos elétrons nos sólidos se superpõem. Com base na figura de estrutura de bandas eletrônicas de um sólido (energia em função dos diferentes pontos de alta simetria da zona de Brillouin), podemos determinar se ele se caracteriza como um material condutor, semiconductor ou isolante. Na figura 3, são mostradas as estruturas de bandas do TiN, LiF e GaAs calculados utilizando o funcional GGA no caso do TiN e o potencial mBJ nos demais sistemas.

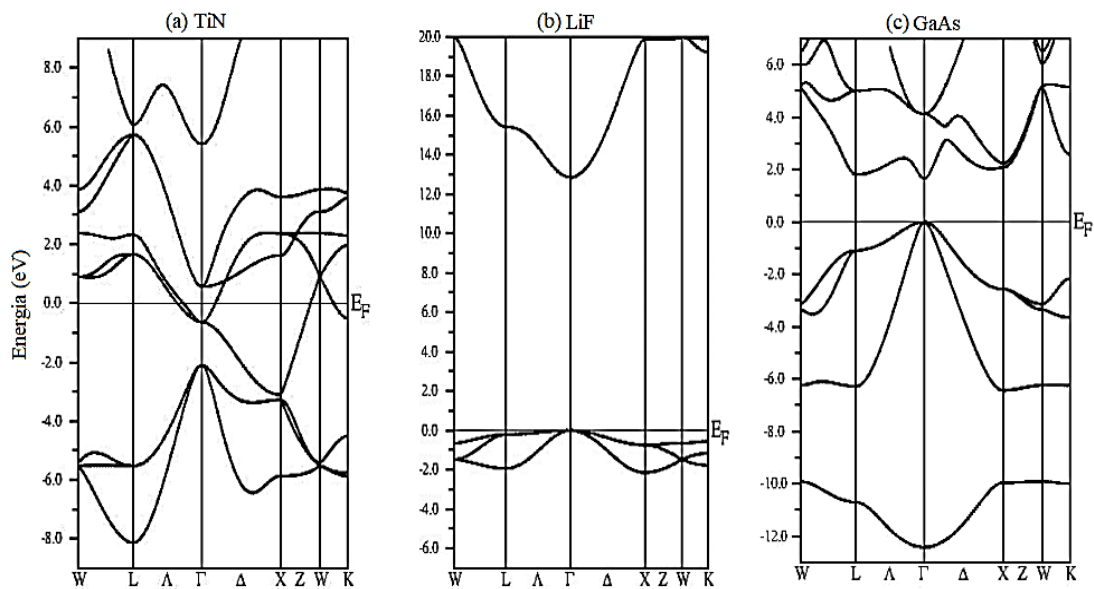


Figura 3. Estrutura de bandas de energia ao longo dos principais pontos da zona de Brillouin dos compostos: (a) TiN, (b) LiF e (c) GaAs.

No caso do TiN, verifica-se que a banda de energia se sobrepõe na energia de Fermi (E_F). Essa energia colocada em 0,0 eV separa o último estado eletrônico totalmente ocupado do vazio, ou seja, separa a banda de valência (formada pelos estados ocupados) e a banda de condução (formada pelos estados desocupados) do material. Este fato, é o que caracteriza a



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

estrutura de bandas de um material condutor. Nesse caso, em temperatura ambiente, os elétrons podem transitar entre a banda de valência e de condução facilmente o que leva a condutividade elétrica alta nesses materiais.

Observando o LiF, é notável o grande espaço vazio que há entre a banda de condução e a de valência, isto é, uma larga energia de *band gap* (12,8 eV) caracterizando assim o material como um isolante elétrico. Neste caso, diferentemente do metal, para que os elétrons transitem da banda de valência para a banda de condução são necessárias energias relativamente altas.

No caso da estrutura se bandas do GaAs, um famoso semicondutor para a indústria de dispositivos eletrônicos, a energia de *band gap* é bem menor que no caso do LiF. Neste, a energia que um elétron necessitaria para sair da banda de valência para a banda de condução é evidentemente menor. Portanto, um semicondutor é um caso intermediário entre o metálico (sem energia de *band gap*) e o isolante (com uma energia de *band gap* alta).

4.5 Densidade de estados

Para saber quais estados eletrônicos dos átomos de um dado composto contribuem para a formação das bandas de valência e de condução de um material e, conseqüentemente, os estados eletrônicos que são determinantes pelas características físicas do material, é importante analisar as densidades de estados total (TDOS, total density of states) e parcial (PDOS, partial density of states) dos compostos. Nesse sentido, foram calculados as TDOS e PDOS do TiN, GaAs e LiF. No caso do TiN foi usado o funcional GGA e para o GaAs e LiF foi usado o potencial mBJ, visto que esse último descreve melhor as propriedades eletrônicas dos materiais semicondutores e isolantes.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

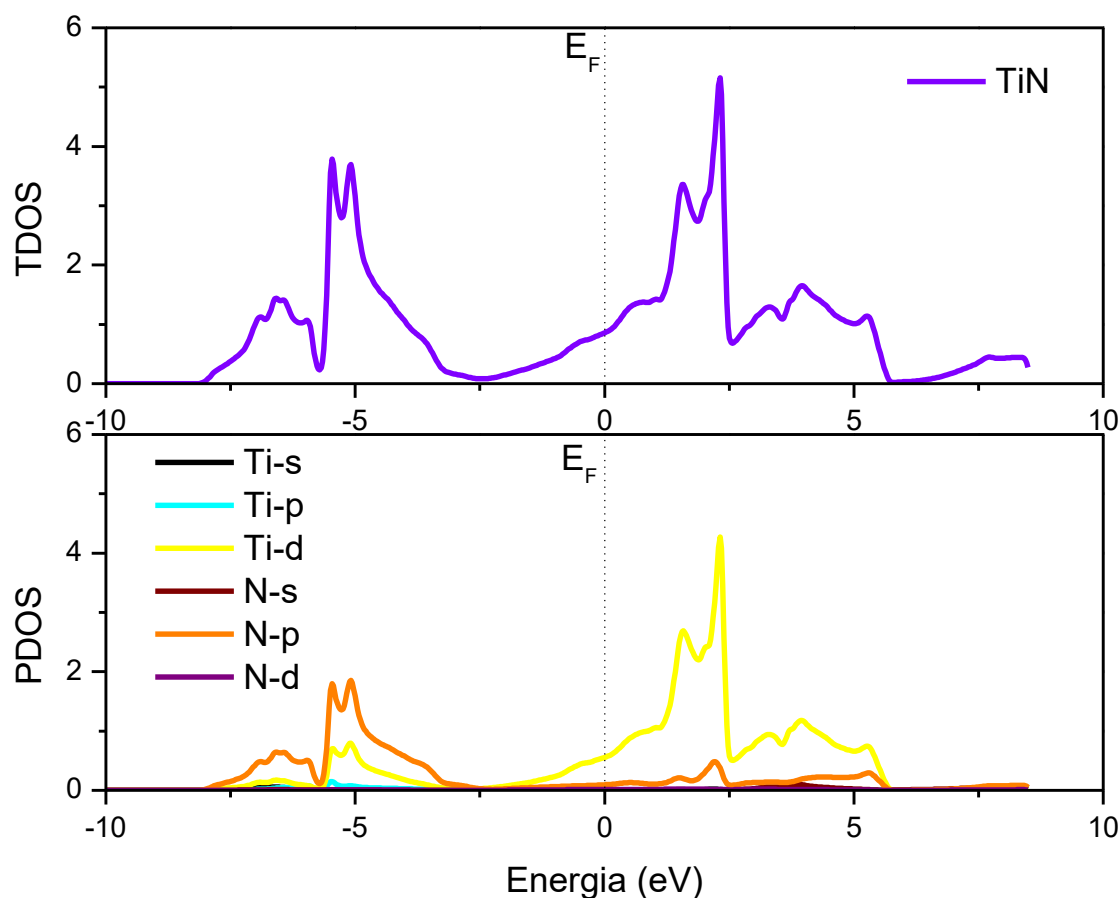


Figura 4. Densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) para o TiN.

Analisando a Figura 4 verifica-se que os estados eletrônicos que mais contribuem nas formações da banda de condução do TiN são aquelas correspondentes a subcamada d do átomo de Ti, enquanto que os estados da subcamada p do átomo de N predominam na banda de valência. Também através da figura, nota-se que não há nenhum intervalo de energia proibido na energia de Fermi, confirmando que o material é de fato um condutor elétrico.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

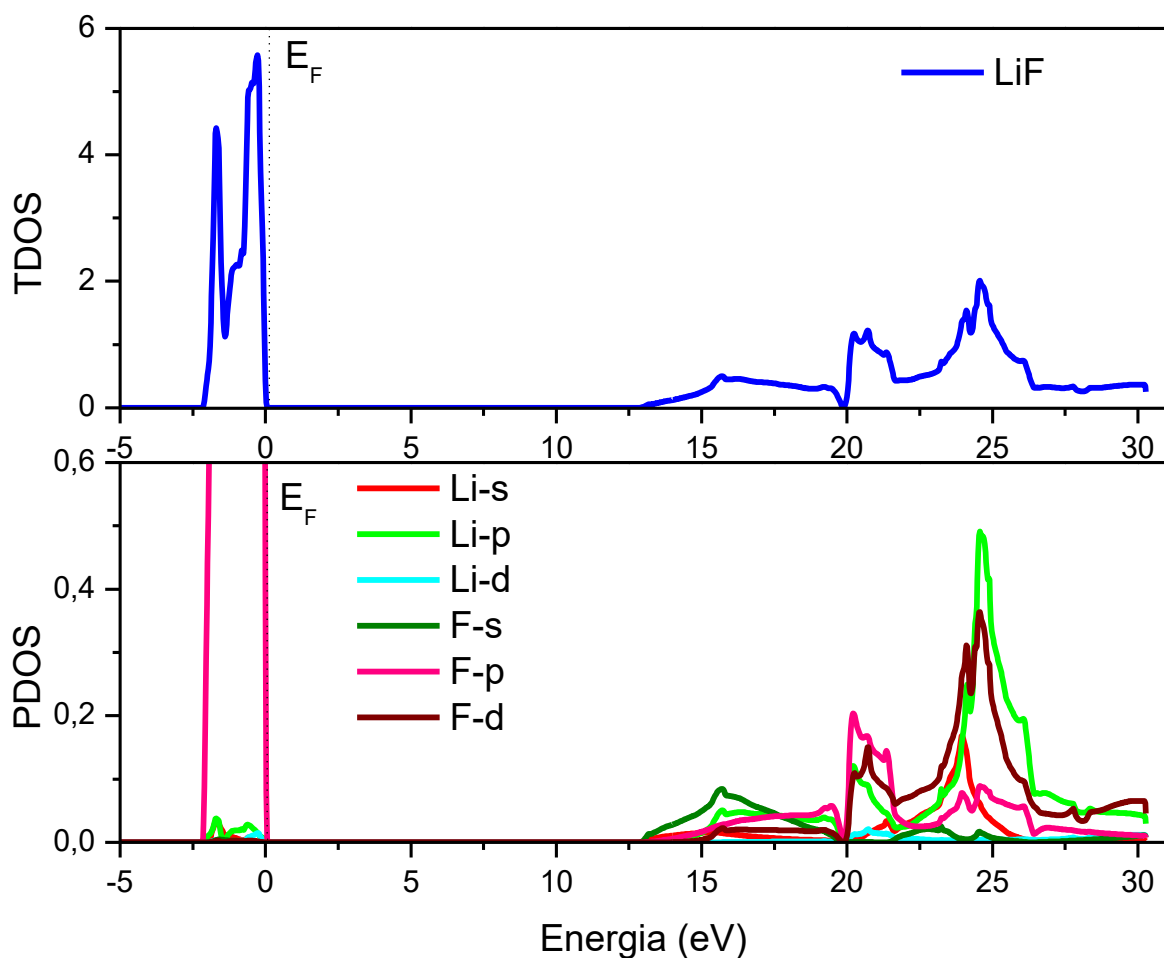


Figura 5: Densidade de estados total e parcial para o LiF.

Para o composto LiF, podemos observar na PDOS que praticamente a subcamada *p* do F contribui para a formação da banda de valência (Figura 5). Porém, a banda de condução tem contribuição de diversos estados eletrônicos dos dois constituintes atômicos do LiF. Também nessa figura nota-se a energia de *band gap* relativamente alta nesse material isolante.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

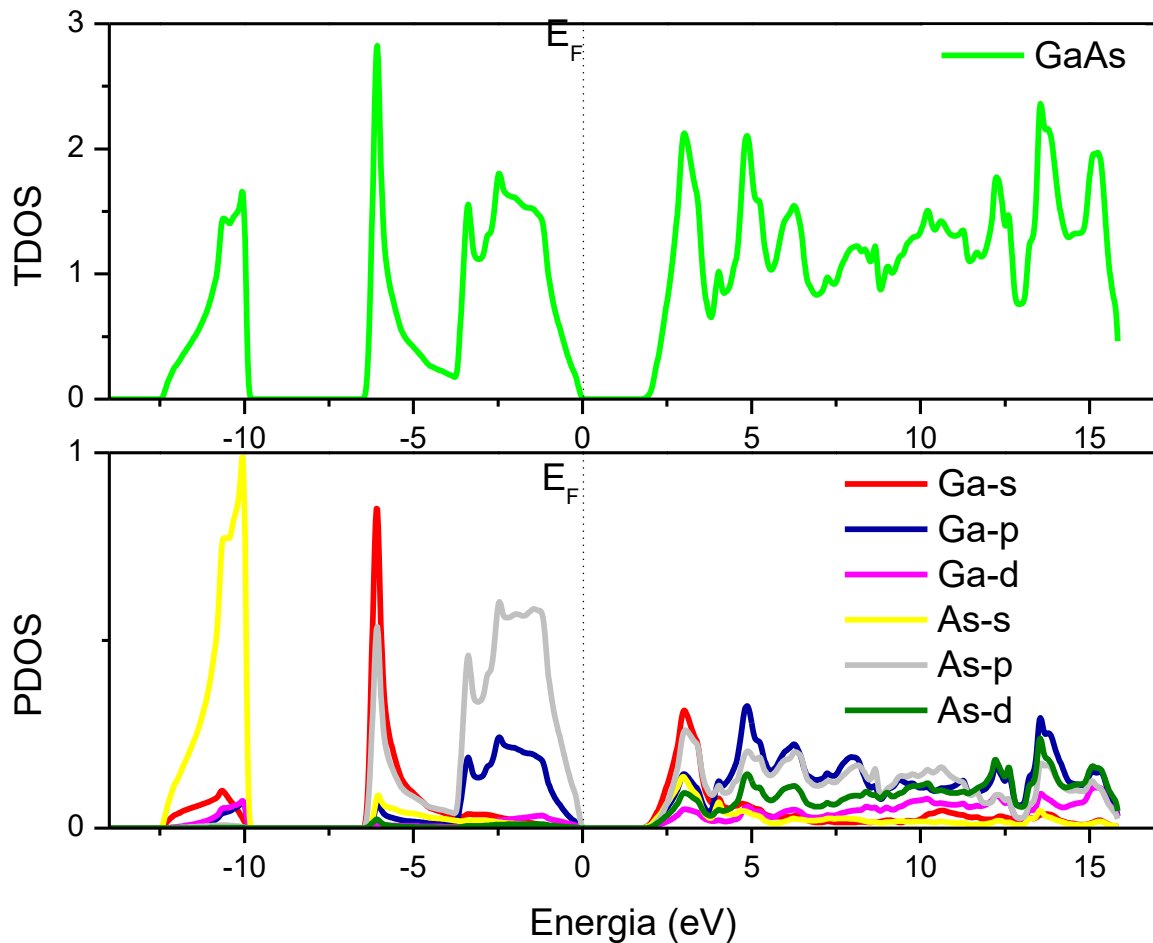


Figura 6: Densidade de estados total e parcial para GaAs.

Analisando a Figura 6 verifica-se que o topo da banda de valência do GaAs tem contribuição significativa dos estados *p* do átomo de As. Por outro lado, a banda de condução tem uma mistura significativa de praticamente todos os estados eletrônicos dos dois constituintes atômicos do material. Porém, no fundo da banda de condução predominam os estados *d* e *p* do átomo de As.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

5. Conclusão

A partir dos resultados obtidos do cálculo autoconsistente baseado no formalismo da DFT, determinamos algumas propriedades dos compostos em estudo por intermédio do código computacional WIEN2k.

Com base nos funcionais de troca e correlação LDA e GGA determinamos alguns aspectos estruturais dos compostos, como por exemplo os parâmetros de rede e *bulk modulus*. Por intermédio do potencial mBJ foi possível caracterizar os materiais quanto a sua condutividade elétrica determinando o composto TiN como condutor, o composto LiF sendo um isolante e o GaAs como um semicondutor.

Em geral, foi possível determinar as propriedades eletrônicas e estruturais dos compostos, e a partir dos dados de referência concluímos que os resultados obtidos estão de acordo com os que estão presentes na literatura. Dessa forma, ficou demonstrado que de fato os cálculos baseados na DFT podem ser utilizados na caracterização das propriedades de sistemas cristalinos. Porém, é importante ficar atento ao uso do funcional/potencial de troca e correlação eletrônico.

6. Perspectivas

Neste projeto de iniciação científica foram estudados compostos simples que já eram bem conhecidos e suas propriedades bem exploradas. Dessa forma, ele proporcionou um entendimento básico de física teórica e computacional. No próximo projeto de iniciação científica de 2021/2022 pretende-se aplicar os métodos aprendidos neste projeto para outros tipos de composto mais complexo de propriedades ainda em discussão no meio acadêmico.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

7. Referências bibliográficas

- [1] SANTOS, Clédson dos. Análise teórica das propriedades estruturais, eletrônicas, energéticas e ópticas dos defeitos substitucionais Cu e Ag no composto $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Tese (Doutorado em Física) – Núcleo de pós-graduação em física, Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, p.102. 2018.
- [2] REIS, João A. S. Introdução à teoria do funcional da densidade dependente do tempo. TCC (Graduação em física) – centro de ciências exatas e tecnologia, Universidade Federal do Maranhão. São Luiz, p.69. 2015.
- [3] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev. 136, B864, 1964.
- [4] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140, A1133, 1965.
- [5] PERDEW, John P.; BURKE, Kieron, ERNZERHOF, Matthias. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Letters: volume 77, Number 18. 1996.
- [6] KOLLER, David; TRAN, Fabien; BLAHA, Peter. Improving the modified Becke-Johnson Exchange Potential. Phys. Rev. B 85,155109, 2012.
- [7] BLAHA et al. WIEN2K: An APW+lo program for calculating the properties of solids. The journal of Chemical Physics, 2020.
- [8] KOKALJ, Anton; MOL, J. Graphics Modeling, 1999, 17, 176-179. Disponível em: <<http://www.xcrysden.org/>>.
- [9] MOMMA, Koichi; IZUMI, Fujiu. VESTA 3D for tridimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", J. Appl. Cristalogr. 44, 1272-1276. 2011.
- [10] KITTEL, Charles. Introdução à Física do estado sólido. 5ª edição. Guanabara dois S.A. 1978.
- [11] YOUNG, Hugh D.; FREEDMAN, Roger A. – Física IV; Sears e Zemansky: ótica e física moderna. 14. Ed. - São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

- [12] TRAN, Fabien; BRAHA, Peter. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Phys. Rev. Lett.* 102,226401, 2009.
- [13] ALCÁCER, Luiz. Introdução à química quântica computacional. IST Press. 2007.
- [14] GARCÍA, Alberto; et al. Use of gradient-corrected functionals in total-energy calculations for solids. *Phys. Rev. B* 46 (1992) 15.
- [15] MARLO, M.; MILMAN, Victor. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different Exchange-correlation functionals. *Phys. Rev. B* 62 (2000) 4.
- [16] MONDAK, Pampa; MONDAK, Brindaban. Insight into enhanced thermoluminescence property of (Mg, Cu, Ag) - Doped LiF: A DFT study. *ELSEVIER* 231 (2021).
- [17] LIANG, Ting; et al. Lattice dynamics and thermal conductivity of lithium fluoride via first-principles calculations. *ELSEVIER*. 272 (2018).
- [18] DIAKITE, Y. I. et al. Accurate Electronic, Transport, and Bulk Properties of Gallium. *Journal of Modern Phys.* (2016).