



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Estudo das propriedades estruturais,
optoeletrônicas, térmicas e vibracionais de
 MB_4O_7 ($M = Si, Ge, Yb$ e Ce) via DFT e
métodos experimentais*

Willian Oliveira Santos

São Cristóvão-SE

2025

Willian Oliveira Santos

***Estudo das propriedades estruturais,
optoeletrônicas, térmicas e vibracionais de
 MB_4O_7 ($M = Si, Ge, Yb$ e Ce) via DFT e
métodos experimentais***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física na área de concentração em Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Divanizia do Nascimento Souza

Coorientador: Prof^ª. Dr^ª. Andréa de Lima Ferreira Novais

São Cristóvão-SE

2025

Willian Oliveira Santos

***Estudo das propriedades estruturais,
optoeletrônicas, térmicas e vibracionais de
 MB_4O_7 ($M = Si, Ge, Yb$ e Ce) via DFT e
métodos experimentais***

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física na área de concentração em Física da Matéria Condensada

Aprovada em 30 de Maio de 2025

BANCA EXAMINADORA:

Profª. Drª. Divanizia do Nascimento Souza

(Presidente - UFS)

Profª. Drª. Andréa de Lima Ferreira Novais

(Coorientadora - UNIFESSPA)

Prof. Nilton Ferreira Frazão

(Membro externo - UFCG)

Prof. Dr. David Lima Azevedo

(Membro externo - UnB)

Prof. Dr. Fernando Marques de Oliveira Moucherek

(Membro externo - UEMA)

Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima

(Membro interno - UFS)

São Cristóvão

2025

Dedico este trabalho ao meu primo Victor Santos (in memoriam).

Agradecimentos

Agradeço a Deus, autor e consumidor da minha fé, que com sua misericórdia me deu forças e me sustentou durante esta jornada, me permitindo vencer todas as barreiras e dificuldades com fé, confiança e esperança.

À minha mãe Maricelia Oliveira Santos e meu pai Francisco Deassis dos Santos, que estiveram torcendo por mim e me apoiaram nos momentos mais angustiantes.

À minha vovozinha Francisca Eulália de Jesus, que em seu nome também agradeço aos demais familiares.

À minha esposa Ariane Dantas de Medeiros e sua família por toda parceira e cuidado dedicado a mim, e, por estar sempre do meu lado.

A meu irmão Welligton Oliveira, minha cunhada Julhinha e minha pequena sobrina Zaya Santos, pelo apoio que sempre me deram.

À minha tia Helena e seu marido Alfredo, por me abraçarem e por todo suporte me ofertado com relação a minha estadia em Aracaju.

À Minha Orientadora Dr^a. Divanizia Souza, por todos os momentos de construção do conhecimento que tivemos e por todo suporte acadêmico me ofertado.

À minha Coorientadora Dr^a. Andreia Novais, pela parceria e colaboração nestes últimos anos.

Ao Prof. Dr. David Lima Azevedo, da UnB, pela amizade, e por me ensinar a sempre

colocar em primeiro lugar que vale a pena fazer o que se gosta e ser feliz naquilo que se faz.

Aos vários professores que tive ao longo desses anos de estudo, em especial aos professores Nilton Frazão, Fábio Medeiros, Danyel Soares, Adilmo Francisco, João Rafael e Jair Stefaninni, que contribuíram de forma significativa para a minha formação.

Ao meu amigo de longa data Fábio Barros (Atualmente aluno de Doutorado em Biologia da UFAL).

Ao meu amigo Rogério da Van por toda viagem que fiz de Nova Palmeira a Campina Grande quando viajava para Aracaju.

Aos amados irmãos da Primeira Igreja Batista de Nova Palmeira, em especial ao Pr. Carlos Alberto, Pr. Orlando Gomes e Pr. Neto Limeira, por todas as orações feitas e por cada palavra de estímulo e incentivo.

Ao Laboratório de Simulação Computacional e Modelagem de Nanomateriais (LAB-MOL), localizado no Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG- CES), campus Cuité, pelo espaço cedido que possibilitou o processamento dos cálculos que culminou nos resultados deste trabalho.

Aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, em especial, à seu Álvaro.

Aos meus amigos que ganhei em Sergipe, Jaelsson, Deusalete, Klivan, Junio, Matheus, Grilo, Gilvan, Leo, Jussara, Jô, Zé, Sandro, Jusciele, Felipe, Allan, Benjamin, John, Lauro, Carlos Henrique e Rafael.

Aos amigos que ficaram na torcida em Nova Palmeira-PB

Aos membros do programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa, durante todo o período de realização do Doutorado

E a todos que de forma direta ou indireta participaram da minha formação.

*"As coisas mais importantes não estão escritas num livro,
é preciso aprendê-las vivenciando-as sozinho."*

Sakura Haruno

Resumo

A evolução tecnológica nas últimas décadas trouxe avanços notáveis em dispositivos optoeletrônicos, impulsionando progressos na pesquisa de novos materiais. Os tetraboratos, por exemplo, têm despertado grande interesse na comunidade científica devido às suas propriedades optoeletrônicas únicas, destacando-se por alta transparência, grande band gap, luminescência intensa e elevada estabilidade, o que os torna candidatos promissores para aplicações em fotônica, dosimetria e dispositivos emissores de luz. Neste trabalho, realizamos um estudo teórico e experimental para compreensão das propriedades de novos tetraboratos. A primeira parte deste estudo foi realizar cálculos *ab initio*, baseados na teoria do funcional da densidade implementada no código CASTEP, para compreensão teórica dos sistemas cristalinos do tipo MB_4O_7 com (M= Si, Ge, Yb e Ce). Investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais, termodinâmica e ópticas. Como resultado foi visto que os sistemas do tipo MB_4O_7 com (M= Si, Ge, Yb e Ce) apresentam características isolantes e semicondutoras de gap direto e indireto. Além disso, a estabilidade mecânica, um aspecto crucial avaliado teoricamente por meio do espectro de fônons, foi confirmada pela ausência de frequências negativas nas estruturas investigadas. Pelas funções termodinâmicas, entalpia, entropia, energia livre e capacidade térmica, temos indícios de como ocorre o processo de formação da estrutura e com a impureza. Após o estudo teórico, foi realizada a caracterização experimental do sistema GeB_4O_7 . A Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica confirmaram que o material apresenta boa estabilidade térmica, enquanto a difração de raios X confirmou sua estrutura cristalina bem definida, compatível com padrões relatados na literatura.

Palavras-chave: Tetraboratos, DFT, CASTEP, DTA/TG e DRX.

Abstract

Technological evolution in recent decades has brought notable advances in electronic devices, optoelectronics and renewable energy systems. Tetraborates, for instance, have attracted great interest within the scientific community due to their unique optoelectronic properties, standing out for their high transparency, wide band gap, intense luminescence, and remarkable stability, which make them promising candidates for applications in photonics, dosimetry, and light-emitting devices. In this work, we carried out a theoretical and experimental study to understand the properties of new, unprecedented tetraborates. The first part of this work was to carry out calculations *ab initio*, based on the density functional theory implemented CASTEP code, for theoretical understanding of crystalline systems of the MB_4O_7 type with (M= Si, Ge, Yb and Ce). We investigate structural, electronic, vibrational, thermodynamic and optical properties. As a result, it was seen that systems of the MB_4O_7 type with (M= Si, Ge, Yb and Ce) present insulating and direct and indirect gap semiconductor characteristics. Moreover, the mechanical stability, a crucial aspect assessed theoretically through the phonon spectrum, was confirmed by the absence of negative frequencies in the investigated structures. Through thermodynamic functions (enthalpy, entropy, free energy and thermal capacity) we have evidence of how the structure formation process occurs (free from impurity and with impurity). In the second part of this study, the experimental characterization of the GeB_4O_7 system was carried out. Thermal analysis (DTA/TG) revealed that the material has good thermal stability, while X-ray diffraction confirmed its well-defined crystalline structure, compatible with standards reported in the literature.

Keywords: Tetraborates, DFT, CASTEP, DTA/TG e DRX.

Lista de Figuras

2.1	Representação do ciclo auto-consistente para solução da equação de Kohn-Sham	18
4.1	Estruturas otimizadas do SiB_4O_7 , GeB_4O_7 , YbB_4O_7 e CeB_4O_7 ortorrômbico. Os íons de oxigênio (O) são mostrados como esferas atômicas vermelhas, os átomos de boro (B) como esferas verdes, os átomos de silício (Si), germânio (Ge), itérbio (Yb) e cério (Ce) como esferas azuis, cinzas, verdes e rosas, respectivamente.	35
4.2	Curvas de dispersão de fônon. Em (a) Tetraborato de Silício (SiB_4O_7). Em (b) Tetraborato de Germânio (GeB_4O_7). Em (c) Tetraborato de Itérbio (YbB_4O_7) (c). Em (d) Tetraborato de Cério (CeB_4O_7). Os valores foram estimados a partir do funcional GGA-PBE na faixa de frequência de -50 a 1400 cm^{-1} .	39
4.3	Estruturas completas das bandas de Kohn-Sham com nível de Fermi foi definido como 0 eV para servir de referência. Em (a) Tetraborato de Silício (SiB_4O_7). Em (b) Tetraborato de Germânio (GeB_4O_7). Em (c) Tetraborato de Itérbio (YbB_4O_7) (c). Em (d) Tetraborato de Cério (CeB_4O_7). Os valores foram estimados a partir das aproximações GGA-PBE (azul) e HSE06 (vermelha).	41
4.4	Densidade parcial de estados. Em (a) SiB_4O_7 . Em (b) GeB_4O_7 . Em (c) YbB_4O_7 . Em (d) CeB_4O_7 . Os parâmetros foram obtidos utilizando funcional de troca-correlação GGA-PBE.	44
4.5	Absorção óptica para estrutura do tipo MB_4O_7 com ($M = Si, Ge, Yb, Ce$) próximos aos gap de energia quando a luz incidente é polarizada e policristalina para funcional de troca-correlação GGA-PBE.	46

4.6	Entalpia, Energia Livre e Temperatura \times Entropia para estrutura do tipo MB_4O_7 com ($M = Si, Ge, Ce, Yb$). Em azul, a entalpia, em vermelho a energia livre e em verde, a $T \times S(T)$	49
4.7	Capacidade térmica á volume constante para estrutura do tipo MB_4O_7 com ($M = Si, Ge, Yb, Ce$).	51
4.8	Curvas de DTA/TG após a mistura de reagentes GeO_2 e H_3BO_3	52
4.9	Difratograma experimental do GeB_4O_7 , após a homogeneização manual dos reagentes GeO_2 e H_3BO_3	53
4.10	Espectro de absorção no infravermelho do GeB_4O_7 , após a homogeneização manual dos reagentes GeO_2 e H_3BO_3	55

Lista de Tabelas

3.1	Nomenclatura, precursores químicos, marca e grau de pureza dos reagentes utilizados na produção do GeB_4O_7	31
4.1	Valores dos parâmetros de rede do SiB_4O_7 , YbB_4O_7 , GeB_4O_7 e CeB_4O_7 . Os ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ para todos os sistemas.	35
4.2	Sistemas investigados, elementos, Energia Total ($\sum E_{atom} + E_{bulk}$) em (eV) e suas correspondentes Energias Coesivas (E_{coh}) em (eV/átomo). Os valores de energia foram estimados a partir de cálculos de DFT/GGA-PBE.	36

Lista de abreviaturas

DFT Density Functional Theory

DFPT Density Functional Perturbation Theory

GGA Generalized Gradient Approximation

HF Hartree-Fock

KS Kohn-Sham

LDA Local Density Approximation

LSDA Local Spin Density Approximation

PW86 ou PWx86 Perdew e Wang (1986)

B88, Bx88m, Becke88 ou B Becke (1986)

PWx91 Perdew e Wang (1991)

PBE Perdew, Burke e Ernzerhof (1996)

LYP Lee, Young e Parr

2D Bidimensional

BS Estrutura de Bandas

DOS Densidade de Estados Total

BZ Zona de Brillouin.

HSE06 Heyd, Scuseria, Ernzerhof (2006)

FTIR Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Lista de Símbolos

Å Ångström

Si Silício

Ge Germânio

Ba Boro

O Oxigênio

Ce Cério

Yb Itérbio

STB Tetraborato de Silício

GTB Tetraborato de Germânio

YbBO Tetraborato de Itérbio

CeBO Tetraborato de Cério

Sumário

1	Introdução	1
2	Fundamentação Teórica	4
2.0.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	4
2.0.2	Método de Hartree-Fock	7
2.0.3	Teoria do Funcional da Densidade	8
2.0.4	Teoremas de Hohenberg-Kohn	10
2.0.5	Formalismo de Kohn-Sham	14
2.0.6	Aproximação do Gradiente Generalizado	18
2.0.7	Funcional Híbrido	20
2.0.8	Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade	22
2.0.9	Método de Resposta Linear	24
2.0.10	Método da supercélula	25
2.0.11	CASTEP e o método de ondas planas	26
2.0.12	Teoria do Pseudopotencial	27
3	Metodologia	30
3.1	Detalhes computacionais	30

3.2	Configuração Experimental	31
3.2.1	Difração de Raios X (DRX)	32
3.2.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	33
4	Resultados e Discussões	34
4.1	Análise Teórica	34
4.1.1	Propriedade Estrutural	34
4.1.2	Estabilidade Energética	36
4.1.3	Propriedade Vibracional	37
4.1.4	Propriedade Eletrônica	40
4.1.5	Propriedades Ópticas	45
4.1.6	Propriedade Termodinâmica	47
4.2	Análise Experimental	51
4.2.1	Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica	52
4.2.2	Difração de Raios X	53
4.2.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	54
5	Conclusão	56
	Referências Bibliográficas	59
6	Apêndice	71

Introdução

A evolução tecnológica, nas últimas três décadas, trouxe progressos significativos em áreas que empregam dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e sistemas de energia renovável, com o aprimoramento de componentes chave como circuitos integrados, células solares e LEDs de alta eficiência. Esses progressos foram impulsionados por pesquisas na ciência dos materiais, que têm desenvolvido materiais com propriedades específicas para aplicações variadas[1–5]. Entre esses materiais, destacam-se os condutores, isolantes, semicondutores e supercondutores, que desempenham papéis cruciais em áreas como geração de energia, comunicação e armazenamento de dados[6–8].

Os materiais condutores são reconhecidos pela sua elevada capacidade de conduzir eletricidade. O grafeno, por exemplo é um dos condutores mais estudados atualmente e se destaca por suas propriedades excepcionais[9–11], como alta mobilidade eletrônica e elevada resistência mecânica. Essas características o têm possibilitado o seu uso em diversas aplicações inovadoras[12–14],

Por outro lado, os semicondutores possuem propriedades intermediárias entre condutores e isolantes, sendo fundamentais em dispositivos optoeletrônicos e células fotovoltaicas[15, 16]. Materiais como o silício e as perovskitas têm ganhado destaque, especialmente as perovskitas [17, 18], que são intensamente pesquisadas devido à sua eficiência na absorção de luz e simplicidade no processo de síntese. Isso as torna ideais para o desenvolvimento de células solares avançadas [19].

Nos últimos anos, os tetraboratos têm despertado grande interesse científico devido às suas propriedades optoeletrônicas, que os tornam promissores em áreas como medicina e tecnologia [20, 21]. Por exemplo, o tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$) é amplamente usado como dosímetro para medir radiação ionizante, sendo investigado para aplicações em dosimetria de radioterapia monitoração de profissionais de saúde expostos a radiações [22–30]. Outro exemplo notável é o tetraborato de estrôncio, que, quando dopado com íons de terras raras, permite a geração de luz ultravioleta profunda e o desenvolvimento de cristais fotônicos. Esse material tem potencial de uso em diagnósticos ópticos e sensores devido às suas propriedades luminescentes [31–33]. O tetraborato de magnésio (MgB_4O_7), dopado com elementos como cério (Ce) ou disprósio (Dy), apresenta alta sensibilidade para detecção de radiação e é amplamente aplicado em dosímetros e detectores de nêutrons devido às suas características de luminescência [34–37]. As propriedades únicas dos tetraboratos, juntamente com seu grande potencial de aplicação em áreas como biomedicina, física, química e tecnologia nuclear, foram a principal motivação para investigarmos essa classe de materiais.

O objetivo deste estudo foi empregar a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com base em cálculos de primeiros princípios (cálculos *ab initio*), para analisar as propriedades estruturais, optoeletrônicas, térmicas e vibracionais do tetraborato de silício (SiB_4O_7), tetraborato de germânio (GeB_4O_7), tetraborato de itérbio (YbB_4O_7) e tetraborato de cério (CeB_4O_7). Além dos cálculos teóricos, realizamos a síntese e a caracterização estrutural, espectroscópica e vibracional do GeB_4O_7 , diante da escassez de estudos na literatura dessas estruturas.

A escolha desses materiais baseia-se em múltiplos fatores científicos e tecnológicos. O tetraborato de chumbo (PbB_4O_7) é uma matriz cristalina bem conhecida por sua estabilidade estrutural e propriedades ópticas notáveis, sendo amplamente utilizada como referência em estudos de dopagem e modificação estrutural. A substituição do Pb por elementos como Si, Ge, Yb e Ce permite investigar o efeito da natureza química do cátion substituinte sobre as propriedades físicas do composto. Sendo assim, além deste capítulo introdutório, este trabalho está estruturado em mais seis capítulos, conforme descrito a seguir:

O capítulo 2 refere-se à fundamentação teórica onde é apresentada uma revisão da literatura com o objetivo de tornar o texto compreensível a pesquisadores assim como a leigos da área de produção e caracterização teórica e experimental de materiais, em especial de tetraboratos. Neste capítulo, são realizadas discussões a respeito da DFT, que é essencial para os cálculos

realizados, incluindo as aproximações para os funcionais de troca e correlação, como o GGA e o HSE06. Essas ferramentas são fundamentais para resolver as equações de Kohn-Sham, que é uma equação do tipo Schrödinger. Em seguida, é realizada uma revisão a respeito da síntese e caracterização experimental da amostra.

No Capítulo 3, são apresentadas em detalhes as metodologias teóricas e experimentais empregadas no estudo dos tetraboratos SiB_4O_7 , GeB_4O_7 , YbB_4O_7 e CeB_4O_7 . A investigação teórica baseou-se na (DFT), enquanto a abordagem experimental envolveu a síntese e caracterização estrutural do GeB_4O_7 .

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões dos cálculos teóricos e das caracterização experimentais, incluindo propriedades estruturais, estrutura de bandas, densidade de estados, vibrações (fônons) e propriedades ópticas dos materiais estudados, análise térmica (TG/DTA), difração de raios X (DRX) espectroscopia FT-IR, entre outras.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões com base nos resultados obtidos com as metodologias teóricas e experimentais utilizadas e as perspectivas onde são discutidos os caminhos para futuros trabalhos. Por fim, no apêndice constam os artigos publicados, relacionados ao tema desta tese de doutorado.

Fundamentação Teórica

Neste capítulo, apresentaremos o modelo teórico adotado nesta tese para realizar as simulações aplicadas ao estudo dos tetraboratos do tipo MB_4O_7 , com $M = Si, Ge, Yb$ e Ce . A abordagem das propriedades estruturais, optoeletrônicas, mecânicas, térmicas e vibracionais de materiais por meio de cálculos de primeiros princípios é amplamente utilizada na Física do Estado Sólido, o que justifica sua escolha e apresentação.

2.0.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Para obter as propriedades de um sistema multieletrônico é necessário conhecer a função de onda do sistema $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ [38, 39], onde obtemos a função resposta resolvendo-se a equação de Schrödinger, cuja forma pode ser escrita pela seguinte equação:

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

onde \vec{r} representa as posições dos elétrons e \vec{R} representa as posições dos núcleos para o sistemas multieletrônicos, sendo assim, a forma do operador Hamiltoniano $H(\vec{r}, \vec{R})$ é dada da seguinte forma:

$$H(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M_I} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_n} \frac{e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_e} \sum_{J=I+1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|r_i - R_J|} \quad (2.2)$$

A Equação 2.2 pode ser reescrita como: $H(\vec{r}, \vec{R})$ em termos dos operadores energia cinética dos elétrons e núcleos e das interações coulombianas entre elétrons e núcleos, temos:

$$H(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e(r) + \hat{T}_n(R) + \hat{V}_{e,n}(r, R) + \hat{V}_{e,e}(R) + \hat{V}_{n,n}(r) \quad (2.3)$$

realizando uma correspondência entre a Equação 2.2 e 2.3, obtemos as seguintes relações:

Energia cinética relacionada ao elétron:

$$\hat{T}_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m_e} \quad (2.4)$$

onde \hbar é a constante de Planck, com valor de $6,626 \times 10^{-34}$ J/s, que relaciona a energia de um fóton à frequência da radiação eletromagnética, e m_e é a massa do elétron.

Energia cinética relacionada ao núcleo:

$$\hat{T}_n(R) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M_I} \quad (2.5)$$

onde M_I é a massa do núcleo.

Energia potencial relacionada a interação entre elétron-núcleo:

$$\hat{V}_{e,n}(r, R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (2.6)$$

onde e representa a carga elementar do elétron, com valor de $1,602 \times 10^{-19}$ C, e Z_I é o número atômico, que indica a quantidade de prótons no núcleo.

Energia potencial relacionada a interação entre elétron-elétron:

$$\hat{V}_{e,e}(R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - R_j|} \quad (2.7)$$

Energia potencial relacionada a interação entre núcleo-núcleo:

$$\hat{V}_{n,n}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{J=I+1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|r_i - R_J|} \quad (2.8)$$

Considerando que os núcleos têm massa muito maior que os elétrons, o termo de energia cinética dos núcleos pode ser negligenciável em comparação com a energia cinética dos elétrons. Em outras palavras, devido a massa do núcleo ser muito mais pesada, eles se movem muito mais lentamente do que os elétrons.

A aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática, como é conhecida, consiste em considerar que o movimento dos núcleos não influencia o movimento dos elétrons [40–42]. Nesta aproximação são desprezados quaisquer efeitos relativísticos, sendo assim, o hamiltoniano descrito na Equação 2.3 pode ser representado apenas pela parte eletrônica, assim temos que:

$$H(\vec{r}, \vec{R}) = H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{e,n}(r, R) + \hat{V}_{e,e}(R) \quad (2.9)$$

A equação 2.9 representa o hamiltoniano total do sistema eletrônico, que depende das coordenadas eletrônicas (\vec{r}) e nucleares (\vec{R}). A solução analítica da equação de Schrödinger para sistemas com muitos elétrons é possível apenas para estruturas altamente simplificadas, como o átomo de hidrogênio, que possui apenas um elétron; para átomos com mais de um elétron, como o hélio, a solução analítica não é conhecida e são utilizados métodos aproximativos. A Equação 2.9 pode ser escrita de maneira simplificada como:

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R})\psi(\vec{r}) = E_{el}(\vec{r}, \vec{R})\psi(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Essa eq. 2.10 é uma forma da equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo, usada no contexto da aproximação de Born-Oppenheimer. Onde equação descreve o comportamento dos elétrons em um sistema, assumindo que a posição dos núcleos permanece fixa durante o movimento eletrônico.

2.0.2 Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock tem como objetivo encontrar uma aproximação para o estado fundamental de um sistema multieletrônico, partindo da suposição de que a função de onda total do sistema pode ser expressa por um único determinante de Slater, construído a partir de orbitais monoelétrônicos. Conforme estabelece o princípio variacional, a melhor estimativa para a energia do estado fundamental é obtida ao minimizar o valor esperado do operador Hamiltoniano \hat{H} sobre uma função de onda devidamente normalizada que representa o sistema, onde a função de onda $\psi(\vec{r})$ dos N elétrons do sistema multieletrônico normalizada deve satisfazer o princípio da exclusão de Pauli, sendo assim temos que[43, 44]:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.11)$$

isso significa que, se dois elétrons forem trocados, a função de onda muda de sinal, porém se $\vec{r}_i = \vec{r}_j$, temos que

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = \psi = 0 \quad (2.12)$$

Para garantir que o princípio de Pauli seja aplicado corretamente e assegurar a antissimetria da função de onda multieletrônica, Fock propôs escrever a função de onda na forma de um determinante de Slater, ou seja [45, 46]:

$$\psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

O valor esperado da energia é:

$$E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.14)$$

Sendo $|\psi\rangle = |\psi_{w(1)}\psi_{w(2)}\dots\psi_{w(n)}\rangle$ é o determinante de Slater da eq.2.13 normalizado. Método de Hartree-Fock consiste em obter o conjunto de orbitais moleculares definidos como

funções de onda ortonormais, isto é, que dependem apenas das coordenadas de um único elétron que podem ser escritas como:

$$\{\psi_{w(1)}, \psi_{w(2)} \dots \psi_{w(n)}\} \quad (2.15)$$

Substituindo ψ_{HF} da eq.2.13 na eq.2.14 e expandindo, obtemos, o valor esperado para $E[\psi]$ dado da seguinte forma:

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle \psi_i \psi_j | \hat{v} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \hat{v} | \psi_j \psi_i \rangle) \quad (2.16)$$

Minimizamos eq. 2.16 sujeito à ortonormalidade dos orbitais $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = \delta_{ij}$, utilizando a tecnica dos multiplicadores de Lagrange, temos que:

$$\delta \left(E - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \right) = 0 \quad (2.17)$$

sendo assim,

$$L = E - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})$$

A variação $\delta L = 0$, em relação a ψ_k^* , temos que:

$$\hat{h}\psi_k + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \psi_k = \sum_{j=1}^N \epsilon_{jk} \psi_{jk} \quad (2.18)$$

onde o operador de Fock é:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (2.19)$$

onde \hat{h} é operador de um elétron, \hat{J}_j é o operador de Coulomb e \hat{K}_j é o operador de exchange.

2.0.3 Teoria do Funcional da Densidade

A DFT surgiu no século XX, quando físicos e químicos procuravam métodos eficazes para descrever sistemas eletrônicos de átomos e moléculas. O primeiro modelo significativo baseado exclusivamente na densidade eletrônica foi proposto por Thomas e Fermi (1927) [47], aplicando um modelo estatístico que levou à mesma conclusão, conhecido como modelo de

Thomas-Fermi [48, 49]. Posteriormente, o formalismo da DFT foi estabelecido a partir de dois teoremas por Pierre Hohenberg, aluno de doutorado, e seu orientador Walter Kohn (1964) [50]. Eles propuseram que a densidade eletrônica, em princípio, contém toda a informação acessível da função de onda para um sistema multieletrônico [51]. A densidade eletrônica pode ser representada pela seguinte equação:

$$\rho^e(r) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (2.20)$$

O sucesso desta teoria foi alcançado devido ao baixo custo computacional e às boas aproximações que se alinham com os resultados experimentais. Esta teoria culminou, para Walter Kohn, em 1998, o Prêmio Nobel de Química [52] o mentor principal da teoria, e a John Pople, que implementou a teoria computacional [53, 54].

Os teoremas de Hohenberg-Kohn [50] são os principais alicerces para a descrição matemática de um sistema físico, de tal forma que a densidade eletrônica contém toda a informação necessária para determinar o estado fundamental de um sistema. A seguir, demonstraremos as proposições de Hohenberg-Kohn para os cálculos envolvendo a DFT, onde esses cálculos também levam a nomenclatura de *cálculo de primeiros princípios* ou *ab initio*, pois os elementos que compõem o Hamiltoniano do sistema não são colocados por meio de parametrizações ou embasamentos empíricos.

No século XXI, a DFT se estabeleceu como uma ferramenta indispensável em muitas áreas da pesquisa científica e tecnológica. Seus métodos são amplamente utilizados para prever propriedades de materiais, catalisadores, reações químicas, biomoléculas e muito mais. Além disso, a DFT é frequentemente combinada com outras técnicas computacionais, como dinâmica molecular e teoria do funcional da densidade dependente do tempo, ampliando ainda mais seu escopo e aplicabilidade.[55–62]

O êxito desta teoria veio através do baixo custo computacional e das boas aproximações condizentes com os resultados experimentais. Esta teoria completou para Walter Kohn, em 1998, o Prêmio Nobel de Química [52] o mentor principal da teoria, e a John Pople, que implementou a teoria computacional [53, 54].

2.0.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A DFT é aplicável a sistemas multieletrônicos submetidos a um potencial externo ($V_{ext}(\vec{r})$). Como exemplo da aplicação dos teoremas de Hohenberg-Kohn, consideremos $V_{ext}(\vec{r})$ originado por um conjunto de núcleos estáticos. Assim, quando os elétrons estão sujeitos a esse potencial, o Hamiltoniano do sistema pode ser expresso da seguinte forma:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.21)$$

onde os índices i e j percorrem os graus de liberdade eletrônicos percorrem sobre os núcleos. O hamiltoniano de muitos corpos, visto na equação 2.2 é uma extensão direta do hamiltoniano de Hélio. No entanto, alguns pontos devem receber atenção durante a transição:

- Os núcleos não tem necessariamente o mesmo Z ;
- Todas as interações coulombianas tem somas duplas sobre diferentes componentes;
- O fator $1/2$ no terceiro e quarto termos (interação elétron-elétron e núcleo-núcleo) deve ser incluído para evitar a dupla contagem de termos. Novamente, isso não é necessário para o segundo termo, pois as duas entidades são diferentes.

O primeiro teorema enunciado por Hohenberg e Kohn é:

TEOREMA 1: *O potencia externo $V_{EXT}(\vec{r})$ que age sobre um sistema de partículas interagentes é determinado unicamente pela densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho^e(\vec{r})$.*

Demonstração: Supõe-se, inicialmente, que existam dois potenciais externos, $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ e $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$, que diferem entre si por mais de um termo constante, e que, no entanto, estejam relacionados com a mesma densidade eletrônica no estado fundamental, Assim, tem-se os Hamiltonianos da equação (2.1):

$$\widehat{H}^{(1)} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_j V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.22)$$

$$\widehat{H}^{(2)} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_j V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.23)$$

Finalmente, define-se $\psi^{(1)}$ e $\psi^{(2)}$ como funções de onda distintas para o estado fundamental associadas a cada um dos respectivos Hamiltonianos, cujas as auto-energias são representada por $E^{(1)}$ e $E^{(2)}$ [63], Uma vez que $\psi^{(2)}$ não é uma função de onda do estado fundamental para $H^{(1)}$, temos que

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.24)$$

Desse momento termos que, se o estado fundamental é não-degenerado, assim não há auto-energia associado $H^{(1)}$ menor $E^{(1)}$ para qualquer auto-estado $\psi^{(1)}$, além disso termos que

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] \rho_o(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Assim da equação (2.5) temos que:

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] \rho_o(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.26)$$

Dessa mesma forma para $\hat{H}^{(2)}$ termos que:

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.27)$$

Analogamente temos que:

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} + \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= E^{(1)} + \int [V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r})] \rho_o(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Por fim, obtemos:

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.29)$$

Assim temos que:

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle = E^{(1)} + \int [V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r})] \rho_o(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.30)$$

Isto é,

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int [V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r})] \rho_o(\vec{r}) d(\vec{r}) \quad (2.31)$$

Somando as inequações (2.7) e (2.12), obtemos que

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)} \quad (2.32)$$

Portanto, na equação (2.13) chegamos ao absurdo matemático, de tal forma que a suposição inicial em que os potenciais externos $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ e $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$. Esse absurdo surge diretamente da suposição inicial incorreta de que dois potenciais externos distintos. Assim podemos concluir que é possível escrever a energia em função de um único funcional da densidade eletrônica [64]

Colorário 1: *Uma vez que o Hamiltoniano é completamente conhecido, a menos de uma constante aditiva, as funções de onda para todos os estados podem ser encontradas. Logo, todas as propriedades do sistema são determinadas apenas com a densidade eletrônica do estado fundamental[65]*

TEOREMA 2: *Um funcional universal de energia, $E[\rho]$, para um sistema multieletrônico interagente pode ser definido em termos da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, para qualquer potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, de tal forma que funcional é minimizado apenas pela densidade eletrônica do estado fundamental*

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.33)$$

onde $\hat{T} + \hat{U} + \hat{V} = \hat{H}$ hamiltoniano do sistema

Sabemos que, de acordo com o segundo teorema o mínimo do funcional da energia está associado a energia do estado fundamental, ou seja, são equivalentes. Assim se houver $\rho^{(1)} \neq \rho^{(2)}$, ocasionara uma energia maior do que a energia do estado fundamental, de tal forma que:

$$\rho_o \neq \rho \Rightarrow \psi_o \neq \psi; \quad \text{ou seja,} \quad E > E_{(o)} \quad (2.34)$$

$$\rho = \rho_o \Rightarrow \psi_o = \psi; \quad \text{caso contrário,} \quad E = E_o \quad (2.35)$$

Considerando a equação (2.14), reescrevendo na forma:

$$E_{(\rho)} = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.36)$$

ou

$$E_{(\rho)} = \bar{F}_{KH(\rho)} + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.37)$$

onde \bar{F}_{HK} expresso na equação (2.18) é chamado funcional universal de Hohenberg-Kohn, onde o mesmo é válido para qualquer sistema físico Coulombiano, em que $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ vai depender do problema considerado.

Analogamente a equação (2.18) temos:

$$E_{(\rho_o)} = \bar{F}_{KH(\rho_o)} + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.38)$$

Onde ψ_o é a função de onda do estado fundamental. Como ρ_o determina ψ_o , e ρ determina ψ , assumindo que tanto ρ_o e ρ são definidos a partir de algum potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, Usando o princípio variacional para a função de onda, prova-se que a densidade que deve ser usada é aquela que minimiza o funcional da energia, assim temos que:

$$E\psi_o < E\psi \quad (2.39)$$

$$\langle \psi_o | \hat{T} + \hat{U} | \psi_o \rangle + \langle \psi_o | \hat{V} | \psi_o \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.40)$$

$$\bar{F}_{KH(\rho_o)} + \langle \psi_o | \hat{V} | \psi_o \rangle < \bar{F}_{KH(\rho)} + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.41)$$

$$E[\rho_o] < E[\rho] \quad (2.42)$$

Portanto podemos perceber que o funcional da energia é mínimo somente para densidade do estado fundamental. Consequentemente podemos afirmar que $E[\rho_o] \equiv E[\rho_o]$. Além disso o funcional universal da energia de Hohenberg-Kohn é suficiente para determinar a densidade eletrônica e a energia do estado fundamental

Colorário 2: *O funcional $E_{(\rho)}$ sozinho é suficiente para determinar a energia do estado fundamental e sua densidade.*

Como demonstrado, os teoremas de Hohenberg-Kohn constituem a base fundamental da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), permitindo a descrição precisa de diversos sistemas de partículas interagentes. No entanto, essa abordagem apresenta uma limitação intrínseca: sua aplicabilidade restringe-se ao estado fundamental, no qual as propriedades físicas são determinadas pela configuração de menor energia. Conseqüentemente, o método torna-se inviável para a investigação de estados excitados e suas respectivas energias. É por essa razão que a DFT é considerada uma teoria exata unicamente para o estado fundamental.

Após o sucesso obtido por Hohenberg-Kohn no desenvolvimento da DFT [50], W. Kohn e L. Sham foram os primeiros a resolverem um problema de estrutura eletrônica utilizando a energia como um funcional da densidade. Eles reduziram a dificuldade do problema em um conjunto de equações que tem como nomenclatura ambos nomes, equações de Kohn-Sham [66], que será os próximos tópicos a serem discutidos.

2.0.5 Formalismo de Kohn-Sham

A DFT representa uma abordagem altamente eficaz para calcular a estrutura eletrônica, fundamentada nas aproximações propostas por Kohn e Sham em 1965. Essa teoria revolucionou a abordagem do problema de muitos corpos ao substituir o sistema interagente original por um cenário auxiliar de partículas não interagentes, conhecido como o paradigma do “grande auxiliar” ou *ansatz* de Kohn-Sham [41, 66, 67].

O Formalismo de Kohn-Sham, se baseia em duas hipóteses:

- A densidade exata do estado fundamental do sistema real pode ser determinada pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não-interagentes.
- Considera que a interação das partículas estejam sujeitas a um mesmo potencial $V_s(\vec{r})_i$, de modo que esse potencial gera uma mesma densidade tanto para o sistema real quanto para sistema auxiliar.

A equação de Kohn-Sham pode ser entendida como uma formulação análoga à equação de Schrödinger, descrevendo um sistema fictício composto por partículas que não interagem entre si. De modo que a densidade eletrônica seja igual ao do sistema real de partículas interagentes.

Assim o Hamiltoniano do sistema fictício é dado por:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_{aux}^{kS} = \hat{T} + \hat{V}(\vec{r}) \quad (2.43)$$

onde o termo \hat{H}_{aux}^{kS} é o Hamiltoniano independente para cada elétron de Kohn-Sham e pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\hat{H}_{aux}^{kS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}) \quad (2.44)$$

em que $v_s(\vec{r})$ é o potencial para sistema auxiliar. Sendo assim, o potencial total pode ser descrito como:

$$\hat{V}_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} v_s(\vec{r}) = N_s v_s(\vec{r}) \quad (2.45)$$

Examinando a Equação 2.45 notamos que o hamiltoniano não tem termos de repulsão elétron-elétron, assim a densidade eletrônica do estado fundamental é precisamente igual a $\rho(\vec{r})$. Logo a função de onda exata do estado fundamental é representada pelo equação de autovalor[68]

$$f^{\hat{K}S} \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (2.46)$$

onde $f^{\hat{K}S}$ é chamando operador de Kohn-Sham, e pode se expressando da seguinte forma:

$$f^{\hat{K}S} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_S(\vec{r}_i). \quad (2.47)$$

A Equação 2.47 é conhecida por orbitais de Kohn-Sham, que dispõe uma relação de um sistema real com o fictício (auxiliar), definido a partir da escolha do potencial efetivo $\hat{V}_S(\vec{r}_i)$, de forma que os resultado da densidade do estado fictício nos fornecerá a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema real de elétrons interagentes[69], assim termos que:

$$\rho_S^e(r) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\phi_i(r, S)|^2 = \rho_0^e(r) \quad (2.48)$$

Considerando que o potencial do sistema interagente seja auto-consistente, podemos reescrever o termo da energia cinética da equação (2.24), que pode ser representada para o

sistema real como:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle. \quad (2.49)$$

E o funcional da energia agora será:

$$\bar{F}_{HK}[\rho^e(r)] = T_S[\rho^e(r)] + J[\rho^e(r)] + E_{XC}[\rho^e(r)]. \quad (2.50)$$

onde E_{XC} é chamada de energia de troca e correlação, que pode ser representada da seguinte forma:

$$\begin{aligned} E_{XC}[\rho^e(r)] &= (T[\rho^e] - T_S[\rho^e]) + (E_{ee}[\rho^e] - J[\rho^e]) \\ &= T_C[\rho^e] + E_{ncl}[\rho^e]. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Podemos perceber que E_{XC} é diferença entre as energias cinéticas e de interação do sistema real e do fictício que é suposição inicial de Kohn-Sham, onde $E_{ncl}[\rho^e]$ é a energia não clássica da interação eletron-eletron. Desta forma podemos extrair todas as informações físicas do sistema real através do sistema auxiliar de partículas não interagentes [65, 70]. Assim temos que:

$$\rho(r) = \rho_o(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\vec{r}_i)|^2 \quad (2.52)$$

A proposta de Kohn-Sham consiste em determinar a energia do estado fundamental em relação a densidade eletrônica do sistema submetido a condição em que $\int \rho(r) dr = N$, obtendo assim

$$\frac{\delta E_0}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + v(r) + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d(r_2) + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho[r]} \quad (2.53)$$

Sendo que:

$$v_H(r) = \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d(r_2) \quad (2.54)$$

onde $v_H(r)$ é conhecido como potencial de Hartree, e

$$v_{XC}(r) \equiv \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho[r]} \quad (2.55)$$

onde v_{XC} é o potencial de troca e correlação, escrito em termo em função da derivada funcional da energia, então se a energia de troca e correlação for determinada de forma exata, consequentemente conheceremos o potencial de troca e correlação, visto que, o potencial pode ser determinado através da derivada funcional da energia com respeito a densidade [71]. Logo podemos reescrever a equação (2.35) da seguinte forma:

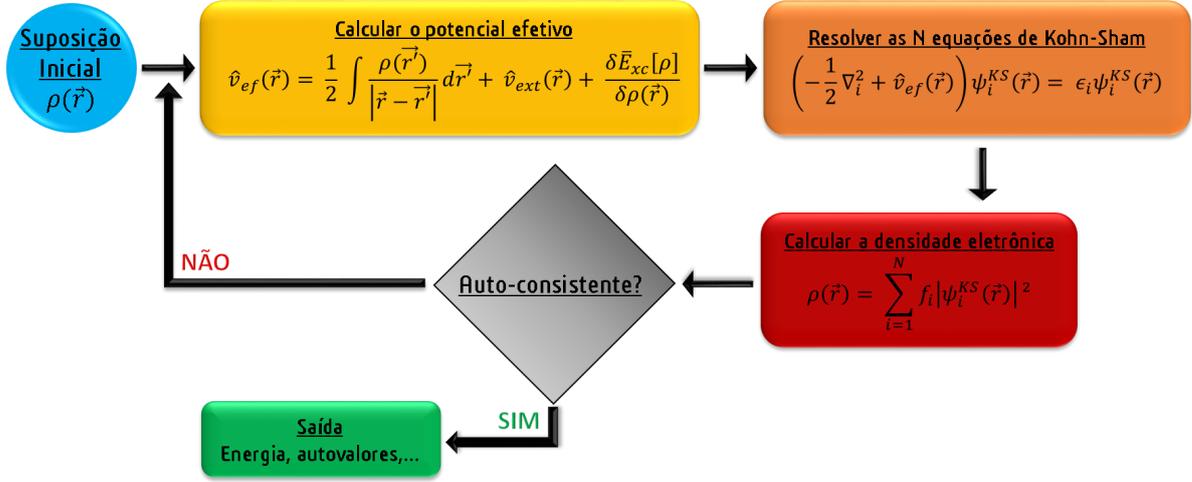
$$\frac{\delta E_0}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + v(r) + v_H(r) + v_{XC}(r) \quad (2.56)$$

ou seja,

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS} \right] = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.57)$$

A Equação 2.57 é conhecida como equação de Kohn-Sham, esta é uma equação de autovalor tipo Schrödinger para um sistema de partículas não-interagentes. Portanto, as equações de Kohn-Sham são resolvidas de maneira auto-consistente, uma vez que o potencial V_{KS} depende da densidade eletrônica como podemos observar na figura 2.1. No processo auto-consistente, assumimos inicialmente uma densidade eletrônica e calculamos o potencial efetivo para em seguida resolver a equação 2.39 e obter uma nova densidade. Uma vez iniciado esse ciclo auto-consistente, o programa irá repeti-lo inúmeras vezes até atingir o critério de convergência estabelecido pelo usuário.

Figura 2.1: Representação do ciclo auto-consistente para solução da equação de Kohn-Sham



Fonte: Autor, 2025.

Para obtermos resultados precisos ao utilizarmos a DFT juntamente com as equações de Kohn-Sham, é fundamental escolher adequadamente o potencial de troca e correlação. Existem várias aproximações para esse termo, destacando-se duas que são amplamente utilizadas em cálculos estruturais: a aproximação do gradiente generalizado do inglês, Generalized Gradient Approximation (GGA) e a aproximação da densidade local do inglês, Local Density Approximation (LDA), que serão discutidas a seguir.

2.0.6 Aproximação do Gradiente Generalizado

Foi publicada a primeira vez no ano de 1996 por John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof no artigo intitulado **Generalized Gradient Approximation Made Simple** [72], utilizada quando o sistema a ser resolvido não tem densidade uniforme, com isso a utilização da aproximação LDA ou até mesmo a LSDA, é inviável para descrever as propriedades do sistema. Em sistema real podemos observar que é o que acontece [73], consideração básica é que o funcional de troca-correlação varie também com o gradiente da densidade eletrônica de forma que:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha^e(r), \rho_\beta^e(r)] = \int f_{XC}(\rho_\alpha^e(r), \rho_\beta^e(r), \nabla\rho_\alpha^e(r), \nabla\rho_\beta^e(r)) dr \quad (2.58)$$

sendo que f_{XC} é uma função das densidades de spin $\rho_\alpha^e(r)$ *Up* e $\rho_\beta^e(r)$ *Down*, que representa o funcional de troca-correlação por elétron, Podemos reescrever o funcional de troca e correlação dividindo em duas as parcelas da seguinte forma

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.59)$$

Para se obter a densidade eletrônica do sistema, torna-se necessário o conhecimento da energia de troca e correlação E_{XC} , sendo assim tem duas abordagens principais, os métodos semi-empíricos, ajustados com dados experimentais, e métodos ab initio, derivados inteiramente de primeiros princípios. A seguir mostraremos as concepções dos funcionais mais utilizado atualmente[74]:

- Funcional de Perdew e Wang (1986), denominado por PW86 ou PWx86 [75];
- Funcional de Becke (1986), intitulado por B88, Bx88m Becke88 ou B [76];
- Funcional de Perdew e Wang (1991), nominado por PWx91[72, 77, 78];
- Funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (1996), titulado por PBE [72, 79];
- Funcional de Lee, Young e Parr (1988,1993), recebem o nome de LYP [80, 81].

A parametrização mais utilizada é PBE, onde esta leva em consideração uma função numérica semi-local e não empírica, expressa da seguinte forma:

$$f_x(s) \equiv f_x^{PBE}(s),$$

assim,

$$f_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2/k}, \quad (2.60)$$

sendo $\mu = 0,21951$, e $k = 0,804$ e s é representado por $s = |\nabla\rho^e(r)|/2K_F\rho^e(r)$. Contudo a energia do termo de correlação E_C^{PBE} é determinada da seguinte maneira:

$$E_C^{PBE}[\rho_\alpha^e(r), \rho_\beta^e(r)] = \int \rho^e \left\{ \varepsilon_c(r_s, \varsigma) + H^{PBE}(r_s, \varsigma, t) \right\} dr, \quad (2.61)$$

Tal que:

$$r_s = (3/4\pi\rho^e(r))^{1/3}, \quad (2.62)$$

onde,

$$\varsigma = (\rho_\alpha^e - \rho_\beta^e) / \rho^e, \quad (2.63)$$

Representa a polarização relativa dos spins:

$$t = |\nabla\rho^e(r)|/2K_s\phi\rho^e \quad (2.64)$$

é o gradiente adimensional da densidade eletrônica

$$k_s = (4k_f/\pi)^{1/2}, \quad (2.65)$$

é o número de onda de Thomas-Fermi

$$\phi = \frac{1}{2} [(1 + \varsigma)^{2/3} + (1 - \varsigma)^{2/3}] \quad (2.66)$$

é conhecido como fator de escala dos spins,

$$H^{PBE} = \gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \right\}, \quad (2.67)$$

é uma função de correção para o gradiente da densidade, sendo

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ -\varepsilon_C / \gamma\phi^3 \right\} - 1 \right]^{-1}, \quad (2.68)$$

em que os termos $\gamma = 0,031091$ e $\beta = 0,066725$ estão em unidade atômica de Hartree.

2.0.7 Funcional Híbrido

Os funcionais híbridos, foram proposto para corrigir a subestimação dos bandgaps obtidas nas parametrizações do tipo PBEs e LDAs. O funcional híbrido mais conhecido é o Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE) foi proposto primeira vez por Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria e Matthias Ernzerhof [82]. Esta aproximação considera uma mistura adiabática entre o sistema não-interagente e o interagente, de tal forma que a densidade é considerada constante de

acordo com trabalho de Becke[81, 83], é ajustado experimentalmente

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 d\lambda E_{xc;\lambda}[n] \quad (2.69)$$

onde $E_{xc;\lambda}[n]$ contém toda informação de troca e correlação para um dado λ que é definida da força da interação elétron-elétron. Como a teoria Hartree-Fock é exata para sistemas não-interagentes, e o funcional local de troca-correlação é preciso na descrição de sistemas interagentes, Becke propôs a seguinte mistura linear:

$$E_{xc;\lambda}[n] = (1 - \lambda)E_c^{HF}[n] + \lambda E_{xc}^{LDA}[n] \quad (2.70)$$

assim, do resultado da consideração adiabática, temos

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2}E_c^{HF}[n] + \frac{1}{2}E_{xc}^{LDA}[n] \quad (2.71)$$

Utilizando uma aproximação semi-empírica, próprio Becke[76] aprimorou essa descrição, usando uma mistura de contribuições de funcionais locais e não-locais foram otimizadas para um conjunto de moléculas. Dependendo do número de parâmetros utilizados na otimização, esses funcionais são referidos como B3X e B1X

$$E_{xc}^{B1X} = E_{xc}^X + a(E_x^{DF} - E_x^X) \quad (2.72)$$

$$E_{xc}^{B3X} = E_{xc}^{LDA} + a(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^X - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^X - E_c^{LDA}) \quad (2.73)$$

onde X denota um funcional GGA particular. Perdew et al[72, 79] mais tarde propôs o funcional híbrido PBE0 para correção do PBE puro em relação ao bandgap de energia, assumindo que o integrando da conexão adiabática pode ser expressa como, que é dado por

$$E_{xc,\lambda}^{PBE0} = E_{xc,\lambda}^{PBE} + (E_x^{HF}[n] - E_x^{PBE}[n])(1 - \lambda)^m \quad (2.74)$$

dai, temos que

$$E_{xc,\lambda}^{PBE0} = E_{xc,\lambda}^{PBE} + \frac{1}{m}(E_x^{HF}[n] - E_x^{PBE}[n]) \quad (2.75)$$

Os funcionais híbridos tem sido aplicados no estudo de diversos tipos de materiais, a limitação é o alto custo computacional para realização desses cálculos que é bem maior que o necessário para os funcional GGA-PBE. Sendo assim Heyd et al [82,84,85] propuseram separar a interação de Coulomb em contribuições de curto e de longo alcance (SR e LR, respectivamente), para diminuir o custo computacional, assim temos

$$\frac{1}{r} = \frac{erf(\omega)}{r} + \frac{erfc(\omega)}{r} \quad (2.76)$$

onde $erf(\omega)$ é a função erro.

O funcional de troca e correlação atribuído aos autores Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) leva em consideração uma parcela das contribuições SR do potencial de troca exato no funcional PBE0, o que reduz de maneira significativa seu esforço computacional. Assim, a energia de troca e correlação fica sendo:

$$E_{xc}^{\omega,HSE} = \frac{1}{m}E_x^{HF,SR}(\omega) \left(1 - \frac{1}{m}\right) E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}(\omega) \quad (2.77)$$

onde ω é um parâmetro empírico, que foi obtido seus valores em primeira instância para moléculas ($\omega = 0,15 a_0^{-1}$), chamado de funcional HSE03. Posteriormente esse valor foi refinado por Krukau et al para estruturas periódicas $\omega = 0,11 a_0^{-1}$ formando o funcional HSE06, onde $a = 1/4$ é a constante de mistura de HF, e os demais componentes são de curto e longo alcance do funcional PBE simples.

2.0.8 Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade

A Teoria de perturbações do funcional da densidade *do inglês Density Functional Perturbation Theory (DFPT)* estende a abordagem da DFT para tratar as propriedades físicas dos materiais de uma maneira mais precisa, permitindo uma descrição detalhada das respostas de um sistema a perturbações externas [86]

O formalismo DFPT é, em muitos entendimentos, semelhante à DFT. A DFT afirma

que a energia total é o funcional da densidade eletrônica; assim, pode-se resolver as equações minimizando a energia total do sistema. Da mesma forma, o problema DFPT pode ser resolvido minimizando a perturbação de segunda ordem na energia total, o que fornece mudanças de primeira ordem na densidade, funções de onda e potencial[87, 88].

A variação na densidade eletrônica de primeira ordem, construída a partir das equações de KS é dado da seguinte forma:

$$\Delta n(r) = 4Re \sum_{n=1}^{N/2} \psi^*(r) \Delta \psi(r) \quad (2.78)$$

A somatória dos n ocorre sobre todos os estados ocupados dos N elétrons, onde levando em consideração o "princípio de exclusão de Pauli" cada nível aceita dois elétrons com spin oposto. Em um sistema periódico o n corre sobre todos os estados ocupados e representa dois índices $n \equiv v, k$ onde v é o índice da banda (de valência), e k é o vetor de onda pertencendo à primeira zona de Brillouin. O operador diferença finita é definido como

$$\Delta^\lambda F = \sum_i \frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda_\lambda} \Delta \lambda_i \quad (2.79)$$

onde λ_i representam o conjunto de parâmetros dos quais depende a função de onda e a energia do sistema. No caso dos cálculos de fônons os λ_i representam as posições dos íons.

Reescrevendo o operador de KS da equação 2.47 usando correção de primeira ordem para o potencial efetivo, temos que

$$V_s(r_i) = \Delta v(r) + e^2 \int \frac{\Delta n(r')}{|r - r'|} dr' + \left. \frac{dv_{xc}(n)}{dn} \right|_{n=n(r)} \Delta n(r) \quad (2.80)$$

Para obter a variação da densidade em primeira ordem precisa-se da variação em primeira ordem da função de onda de KS, que é obtida usando teoria de perturbações que é dado por

$$(H_{KS} - \epsilon_n) | \Delta \psi \rangle = -(\Delta V_s(r) - \Delta \epsilon) | \psi_n \rangle \quad (2.81)$$

onde $(H_{KS} - \epsilon_n) = 0$, que é atuação do operador no estado não perturbativo, deixando somente a equação para a correção na função de onda.

$$(\Delta V_s(r) - \Delta\epsilon) | \psi_n \rangle = 0 \quad (2.82)$$

Como é usual em teoria de perturbações a correção em primeira ordem na energia é obtida a partir da equação multiplicando à esquerda por um estado $\langle \psi_m |$ do hamiltoniano não perturbado, e tomando $n = m$. A correção de primeira ordem da energia é o valor esperado da perturbação calculada no estado não perturbado.

$$\Delta\psi_n(r) = \sum_{m \neq n} \psi_m(r) \frac{\langle \psi_m | \Delta V_s(r) | \psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (2.83)$$

A soma corre em todos os estados do sistema (ocupados e vazios), a exceção do estado considerado, incluído agora a correção de primeira ordem na densidade, temos que

$$\Delta n(r) = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \psi_n^*(r) \psi_m(r) \frac{\langle \psi_m | \Delta V_s(r) | \psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (2.84)$$

Note que existem diferença nas duas somas; a primeira, a soma sobre n corre sobre todos os estados ocupados e na segunda, a soma dos m , advém da teoria de perturbações, corre sobre todos os estados não perturbados do sistema.

De forma bem geral, fluxo para cálculos do DFPT é conduzido da seguinte forma:

- Execute um cálculo do estado fundamental para extrair as pseudofunções de onda de Kohn-Sham
- Calcule a matriz da derivada de segunda ordem (ou seja, derivadas de segunda ordem da energia em relação a diferentes perturbações)

O CASTEP disponibiliza dois métodos para cálculos de frequências vibracionais: o DFPT, que utiliza o modelo de resposta linear, e o método direto, que consiste na criação de uma supercélula com deslocamentos atômicos finitos.

2.0.9 Método de Resposta Linear

A resposta linear oferece uma abordagem analítica para calcular a segunda derivada da energia total em relação a uma perturbação específica[86, 87, 89]. Esse método é amplamente

utilizado para calcular propriedades vibracionais devido ao seu baixo custo computacional. A abordagem consiste em resolver as equações de Ks perturbadas da seguinte forma:

$$E^2 = \sum_{k,n} \left[\langle \psi_{k,n}^1 | H^0 - \epsilon_{k,n}^0 | \psi_{k,n}^1 \rangle \right] + \left[\langle \psi_{k,n}^1 | V^1 | \psi_{k,n}^0 \rangle \right] + \left[\langle \psi_{k,n}^1 | V^1 | \psi_{k,n}^0 \rangle \right] + \\ + \left[\langle \psi_{k,n}^0 | V^1 | \psi_{k,n}^1 \rangle \right] + \frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta n(r) \delta n(r')} \delta n(r)^{(1)} \delta n(r')^{(1)} + \left[\langle \psi_{k,n}^0 | V^2 | \psi_{k,n}^0 \rangle \right] \quad (2.85)$$

onde os índices sobrescritos na Equação 2.85 representam o estado fundamental (0) e as variações de primeira (1) e segunda ordem (2), respectivamente. A matriz dinâmica para um valor de q pode ser calculada a partir das funções de onda e densidades de primeira ordem da geometria convergida [87].

2.0.10 Método da supercélula

No método da supercélula, cria-se uma supercélula [90–93] do sistema cristalino, e pequenos deslocamentos são aplicados aos átomos constituintes para simular uma perturbação. Esses deslocamentos provocam variações na energia e nas forças do sistema, as quais são calculadas com o auxílio do teorema de Hellmann-Feynman:

$$U_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{R,R',\alpha,\beta} u^\alpha(R) D^{\alpha\beta}(R - R') u^\beta(R') \quad (2.86)$$

onde R é o deslocamento do átomo a partir da posição de equilíbrio na célula unitária associada ao vetor de rede R , e $D^{\alpha\beta}(R - R')$ é a matriz constante de força interatômica conectando o átomo α na célula unitária R ao átomo β na célula unitária R' . Os parâmetros α e o β são os índices dos átomos nas bases[94].

O método da resposta linear para cálculos de fônons, motivado pela sua eficiência e o custo computacional inferior, especialmente em comparação com o método de supercélula. Embora o método de supercélula ofereça uma representação direta das vibrações do sistema, ele acarreta um custo computacional bem mais alto, tornando inviável para sistemas grandes ou quando se necessita de resultados rápidos. O método de resposta linear, é focar nas interpolação, permite realizar cálculos mais rápidos e com menor uso de recursos, mantendo boa precisão.

2.0.11 CASTEP e o método de ondas planas

Uma possível abordagem para resolver o problema de muitos corpos em um sistema multieletrônico que atenda ao teorema de Bloch [95] para sistemas periódicos é utilizar o software Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) [96, 97], considerando a expansão em ondas planas, que pode ser descrita da seguinte forma:

$$\Phi_j(\vec{k}; \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (2.87)$$

Substituindo a Equação 2.87, expansão em ondas planas, na Equação Kohn Sham, temos que:

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS} \right] \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} = \varepsilon_i \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (2.88)$$

Multiplicando a Equação 2.88 pelo o termo, $-i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}$, e resolvendo a igualdade no espaço recíproco da primeira zona de Brillouin, ficamos com:

$$\left[\frac{1}{2} (\vec{k} + \vec{G})^2 + \varepsilon_i \right] \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}-\vec{G}'}^S C_{\vec{k}+\vec{G}} \quad (2.89)$$

onde o parâmetro $V_{\vec{G}-\vec{G}'}^S$

$$V_{\vec{G}-\vec{G}'}^S = \int_{BS} V_s^{i(\vec{G}-\vec{G}')\vec{r}} dr \quad (2.90)$$

O número de ondas planas utilizadas para minimizar a expansão é limitado pela energia de corte $E_{cut-off}$, ou seja:

$$E_{cut-off} > E_k \quad (2.91)$$

assim,

$$E_{(cut-off)} > E_k \rightarrow \left| \vec{G} + \vec{k} \right| < G_{(cut-off)} \quad (2.92)$$

A Equação 2.92 contém informação de todas funções de onda menor que corte de base de onda planas, com $E_{cut-off} = 1/2G_{(cut-off)}^2$

A base em ondas planas é um método eficiente e simples devido ao uso de elementos de

matriz, ou seja, pela diagonalização da matriz hamiltoniana. Uma das principais vantagens é que o único critério para definir a qualidade da base é a energia de corte, que depende dos elementos químicos presentes no sistema multieletrônico. Como não se baseia em funções localizadas, toda a região do espaço é descrita com a mesma precisão. No entanto, resolver a diagonalização não é uma tarefa trivial, pois envolve grande complexidade. Essa dificuldade pode ser superada com o uso de técnicas como a aproximação do pseudopotencial, que será abordada na próxima seção.

2.0.12 Teoria do Pseudopotencial

A teoria do pseudopotencial tem como objetivo simplificar os cálculos das propriedades físicas de sistemas complexos, assumindo que os elétrons fortemente ligados ao núcleo, elétrons de caroço, não participam das interações químicas. Dessa forma, um pseudopotencial é construído para cada espécie atômica, levando em consideração duas regiões:

- A região próxima ao núcleo do átomo, limitada por um raio arbitrário denominado raio de corte r_c , onde estão localizados os elétrons do caroço.
- A região mais externa do átomo, distante de r_c , onde encontram os elétrons de valência.

Os pseudopotenciais podem ser classificados de acordo com sua construção, pseudopotenciais empíricos que baseia em ajustes a partir de dados experimentais e pseudopotenciais *Ab initio* construídos a partir de cálculos de primeiros princípios, sem ajustes empíricos, baseados em métodos rigorosos na resolução das equação de Schrödinger, devem satisfazer a condição de ortogonalidade para os elétrons de caroço.

O código CASTEP utiliza pseudopotenciais do tipo ultrasoft (USP) e norma-conservada (NCP), e também tem seu próprio gerador integrado para criação dos pseudopotenciais "On – The – Fly" OTFG ultrasoft e OTFG norma-conservada. Estes são, geralmente, mais precisos do que os pseudopotenciais de norma-conservada (NCP). A limitação do uso desse tipo de pseudopotencial está na alta precisão exigida, que resulta em um aumento significativo na energia de corte, tornando os cálculos mais caros do ponto de vista computacional.

Na literatura, a maioria dos grupos de estudos envolvendo cálculos de estrutura eletrônica se utiliza dos potenciais de norma conservada[98–106], devido à sua precisão e robustez teórica que seguem um procedimento proposto por Zunger e Cohen[45, 107].

Para construção das pseudofunções de onda de norma conservada, termos que leva em consideração a característica de transferibilidade que deve representar bem o comportamento dos elétrons fora da região de caroço assim temos que

- (i) Os autovalores da valência devem necessariamente se igual com autovalores real, de modo que:

$$\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l^{real}. \quad (2.93)$$

- (ii) Como implicação teremos que, as pseudofunções de onda e as funções de onda reais precisam ser equivalentes para raios além do r_c mostrado assim que

$$\Psi_l^{ps}(r) = \Psi_l^{real}(r), \quad (2.94)$$

Para o caso em que $r > r_c$, estabelece-se que as derivadas Ψ_l^{ps} e Ψ_l^{real} devem ser equivalentes no ponto em que $r = r_{core}$.

- (iii) O valor obtido no cálculo da densidade de carga do de todos os elétrons e a da pseudodensidade, para cada estado da valência, são obrigatoriamente iguais dentro e fora da esfera de raio r_{core}

$$\int_0^{r^2} |\Psi^{ps}(r)|^2 dr = \int r^2 |\Psi^{real}(r)|^2 dr. \quad r > r_{core} \quad (2.95)$$

- (iv) A taxa de variação logarítmica e primeira derivada em relação à energia da função de onda do cálculo com todos os elétrons e da pseudofunção devem ser equivalentes para $r > r_{core}$, podemos escrever essa propriedade da seguinte forma:

$$2\pi \left[(r\Psi)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \Psi \right] = 4\pi \int_0^R \Psi^2 r^2 dr. \quad (2.96)$$

Sendo assim, construindo uma pseudo-função, seguindo as regras imposta acima, criaremos um pseudopotencial de norma conservada através de inversão da equação de Kohn-Sham (2.39)

$$V^{ps} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r\Psi_l^{ps}] \quad (2.97)$$

A pseudo-função de onda de referência $\Psi_l^{ps}(r)$, possui o momento angular no qual o pseudopotencial havia sido resolvido. Por sua vez, o termo correspondente ao semi-local na

equação acima assegura uma redução no tempo e no custo computacional para a realização dos cálculos

Metodologia

3.1 Detalhes computacionais

Os cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) para os quatro novos sistemas MB_4O_7 , com $M = Si, Ge, Yb$ e Ce , foram baseados no tetraborato de chumbo (PbB_4O_7), amplamente conhecido na literatura [108, 109]. Os íons Si, Ge, Yb e Ce foram tratados como impurezas substitucionais do Pb . A estrutura do PbB_4O_7 foi obtida no banco de dados *Materials Project* [110]. Em seguida, foram realizadas otimizações das estruturas cristalinas dos sistemas MB_4O_7 , com $M = Si, Ge, Yb$ e Ce , para investigar as propriedades estruturais, optoeletrônicas, mecânicas, térmicas e vibracionais, por meio de cálculos *ab initio*. Os parâmetros de convergência utilizados foram: variação total de energia inferior a $2,0 \times 10^{-5}$ eV, força máxima inferior a $0,05$ eV/Å, componente máximo de tensão inferior a $0,1$ GPA e deslocamento máximo inferior a $2,0 \times 10^{-2}$ Å. A tolerância para a convergência foi de 3 steps, e o método de otimização empregado foi o minimizador Broyden, Fletcher, Goldfarb e Shanno (BFGS) [111]. Para investigar as estruturas relaxadas e as propriedades dos novos sistemas, utilizamos o módulo do *Cambridge Serial Total Energy Package* (CASTEP), presente no *Materials Studio*, versão 8.0. O CASTEP emprega a teoria do funcional da densidade (DFT) para minimizar o tempo e o custo computacional, utilizando o método de potencial total de ondas planas e pseudopotenciais para a representação do sistema.

3.2 Configuração Experimental

O tetraborato de germânio (GeB_4O_7) foi sintetizado pelos doutorandos Allan Wendel e Willian Santos no Laboratório de Física Médica (FM) do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (UFS), no Campus de São Cristóvão. A produção do material foi realizada por meio da síntese em estado sólido, utilizando os métodos de fusão e resfriamento. Como não há registros na literatura que indiquem a temperatura ideal para a sinterização do (GeB_4O_7), devido a ser um material inédito, decidiu-se utilizar 950°C durante 30 minutos, em um cadinho de porcelana, em atmosfera redutora. Essa escolha foi fundamentada no fato de que essa temperatura permite que os precursores utilizados na síntese, como GeO_2 e o H_3BO_3 , se fundam ou sofram reações térmicas significativas, favorecendo a formação do composto desejado.

As reações entre os precursores iniciou-se com temperaturas entre 700°C e 1000°C , variando conforme as características dos reagentes e a fase desejada. Durante esse processo, os reagentes sólidos interagiram diretamente em uma interface sólida, promovendo a formação de novos compostos por meio da difusão atômica. O controle preciso da temperatura e do tempo de reação foram essenciais, pois esses fatores influenciaram a formação do tetraborato de germânio e previniram a geração de impurezas ou compostos indesejados. Por fim, a amostra de GeB_4O_7 foi triturada e classificada granulometricamente, utilizando almofariz de ágata e peneiras, obtendo-se pós com granulometria inferior ou igual a 175 micrômetros.

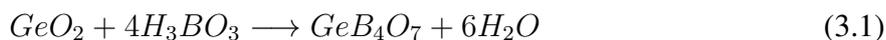
A Tabela 3.1 apresenta a nomenclatura, os precursores químicos, ácido bórico (H_3BO_3) e óxido de germânio (GeO_2), as marcas e os graus de pureza dos reagentes empregados na síntese do tetraborato de germânio (GeB_4O_7). A quantidade em peso percentual de cada reagente utilizada foi de 50%.

Tabela 3.1: Nomenclatura, precursores químicos, marca e grau de pureza dos reagentes utilizados na produção do GeB_4O_7 .

Nomenclatura	Precursores Químicos	Grau de Pureza (%)	Marca
Óxido de Germânio	GeO_2	99,9	Sigma Aldrich
Ácido Bórico	H_3BO_3	99,5	Merck

Autor, 2025.

O composto químico GeB_4O_7 , na forma de pó, foi produzido pela reação entre H_3BO_3 e o GeO_2 à temperatura ambiente. Após a reação exotérmica, o precipitado formado foi submetido a secagem em estufa a 100°C por 24 horas. A equação química que descreve a formação do GeB_4O_7 é a seguinte:



onde GeO_2 é óxido de germânio e o H_3BO_3 é o ácido bórico.

Essa etapa inicial teve como objetivo favorecer a reação química entre os reagentes sólidos, permitindo que a fusão parcial ou total dos materiais ocorresse e como consequência a formação do GeB_4O_7 . Além disso, a escolha de 950 °C também considera que temperaturas excessivamente altas poderiam levar à decomposição dos compostos formados ou à perda de elementos voláteis, como o boro, enquanto temperaturas muito baixas poderiam ser insuficientes para desencadear a reação de sinterização de maneira efetiva.

Após a síntese do GeB_4O_7 , foram realizadas caracterizações experimentais do composto utilizando técnicas como Difração de Raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise térmica (TG/DTA), entre outras, no Centro de Ciências da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Campus de Imperatriz. Essas análises foram fundamentais para confirmar a formação do composto e aprimorar as condições de sinterização, estabelecendo um protocolo mais eficiente para a síntese deste material inédito.

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

O difratograma é uma técnica experimental para identificar fases cristalinas dos materiais e assim analisar diversas propriedades. Sua base fundamental é o fenômeno da difração, que ocorre quando um feixe de raios X interage com a estrutura periódica de um cristal, obedecendo à Lei de Bragg [95, 112], assim temos que:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.2)$$

onde n é a ordem de difração (número inteiro), λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distância interplanar, ou seja, entre os planos cristalinos, θ é o ângulo de incidência e de reflexão.

Para obtenção dos padrão de DRX do tetraborato de germânio (GeB_4O_7), apresentado na Figura 4.9, foi obtido utilizando o equipamento Panalytical, modelo Empyrean. As análises foram realizadas com radiação Cu K ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), sob condições de operação de 40 kV de tensão e 40 mA de corrente. O experimento foi conduzido em temperatura ambiente (27 °C), cobrindo o intervalo angular (2θ) de 10° a 80°, com uma velocidade de passo de 0,0131° por

segundo, assegurando alta resolução nos dados coletados.

3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) analisa as vibrações quando a amostra interage com radiação infravermelha. Os espectros são representados em número de onda (cm^{-1}), divididos em três regiões: infravermelho próximo ($4000-12500 \text{ cm}^{-1}$), médio ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$) e longínquo ($100-400 \text{ cm}^{-1}$). O infravermelho médio é o mais utilizado por fornecer espectros característicos para a identificação de compostos.

Para realizar essa análise, um feixe de radiação com intensidade I_0 em função da frequência ν_0 interage com a amostra, sendo medida a intensidade transmitida I em função da frequência. A absorção ocorre quando a energia da radiação ($h\nu$) corresponde exatamente à diferença de energia (ΔE) entre dois estados vibracionais, isso é mensurado pela Lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha C z} \quad (3.3)$$

onde I intensidade inicial da radiação que incide na amostra, I_0 intensidade da radiação transmitida após atravessar a amostra, α coeficiente de absorção, depende da substância e da frequência da radiação, C concentração do material absorvente, z espessura da amostra.

A análise vibracional foi realizada utilizando um espectrômetro de modelo Vertex 70v da Bruker, operando em ambiente de vácuo. O equipamento foi configurado para coletar 32 varreduras por amostra, garantindo uma elevada relação sinal-ruído, e com resolução espectral de 4 cm^{-1} , de modo a proporcionar alta precisão nos dados espectrais.

Resultados e Discussões

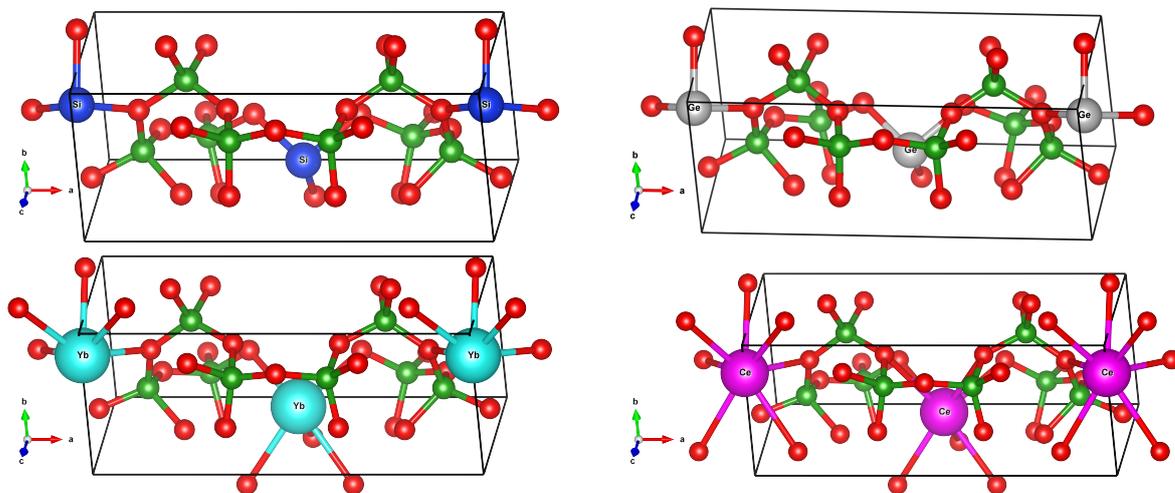
Neste capítulo abordaremos os resultados teóricos e experimentais e realizaremos uma discussão sobre as propriedades estruturais, optoeletrônicas, mecânicas, térmicas e vibracionais obtidas a partir do estudo das estruturas cristalinas dos tetraboratos do tipo MB_4O_7 , com M= Si, Ge, Ce e Yb.

4.1 Análise Teórica

4.1.1 Propriedade Estrutural

Os parâmetros de rede a , b e c foram otimizados por meio da busca pelo mínimo da energia tridimensional, obtida a partir da energia total da célula unitária, a qual é calculada como uma função das variações de a , b e c . Esse processo considera o número de átomos na célula unitária e a baixa simetria dos sítios ocupados pelos átomos M e B, o que torna a análise computacionalmente complexa. As células primitivas dos tetraboratos do tipo MB_4O_7 com (M= Si, Ge, Yb e Ce) são mostradas nas Figuras 4.1a b, c e d. Ambas as células primitivas são ortorrômbica e contêm 2 átomos M com (M= Si, Ge, Yb e Ce), 8 átomos de Boro (B) e 14 átomos oxigênio (O) pertencente ao grupo de simetria $31P2ac-2$. Os sistemas foi construído a partir das condições iniciais do sistema PbBO, levando em consideração a existência de isomorfismo entre as estruturas.

Figura 4.1: Estruturas otimizadas do SiB_4O_7 , GeB_4O_7 , YbB_4O_7 e CeB_4O_7 ortorrômbico. Os íons de oxigênio (O) são mostrados como esferas atômicas vermelhas, os átomos de boro (B) como esferas verdes, os átomos de silício (Si), germânio (Ge), itérbio (Yb) e cério (Ce) como esferas azuis, cinzas, verdes e rosas, respectivamente.



Fonte: Autor, 2025.

A Tabela 4.1 mostra os parâmetros de rede obtidos para o Tetraborato de Silício (SiB_4O_7), Tetraborato de Itérbio (YbB_4O_7), Tetraborato de Germânio (GeB_4O_7) e Tetraborato de Cério (CeB_4O_7).

Tabela 4.1: Valores dos parâmetros de rede do SiB_4O_7 , YbB_4O_7 , GeB_4O_7 e CeB_4O_7 . Os ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ para todos os sistemas.

Sistema	Parâmetros de rede (Å)
SiB_4O_7	$a = 4,2445$
	$b = 4,4126$
	$c = 10,7003$
GeB_4O_7	$a = 4,2491$
	$b = 4,4613$
	$c = 10,8599$
YbB_4O_7	$a = 4,2389$
	$b = 4,4143$
	$c = 10,7168$
CeB_4O_7	$a = 4,3129$
	$b = 4,5199$
	$c = 10,9064$

Fonte: Autor, 2025.

Essas variações nos parâmetros de rede, está correlacionadas com características fundamentais dos cátions centrais. O maior raio iônico do Ce em comparação com Yb explica satisfatoriamente a expansão observada nos compostos de lantanídeos. Já a pequena diferença entre Si e Ge parâmetro a, contrastando com variações mais significativas nos outros parâmetros,

reflete a natureza covalente das ligações envolvendo esses elementos do grupo 14.

4.1.2 Estabilidade Energética

Para investigar a estabilidade energética dos tetraboratos do tipo MB_4O_7 com $M = Si, Ce, Yb$, calculamos a Energia Coesiva (E_{coh}) [113–115] a partir da Equação 4.1:

$$E_{coh} = \frac{(E_{bulk} + \sum E_{atom})}{N} \quad (4.1)$$

onde E_{atom} representa as energias de cada espécie química (separada no ambiente cristalino), E_{bulk} são as energias de cada estrutura obtido na otimização da geometria e N é o número total de átomos presente em cada composto.

A Tabela 4.2 mostra os tetraboratos do tipo MB_4O_7 com $M = Si, Ce, Yb$, os elementos atômicos que compõem cada sistema, as Energias Energia Total ($\sum E_{atom} + E_{bulk}$) e Energias Coesivas (E_{coh}) correspondentes.

Tabela 4.2: Sistemas investigados, elementos, Energia Total ($\sum E_{atom} + E_{bulk}$) em (eV) e suas correspondentes Energias Coesivas (E_{coh}) em (eV/átomo). Os valores de energia foram estimados a partir de cálculos de DFT/GGA-PBE.

Sistema	Átomos	$E_{bulk} + \sum E_{atom}$	E_{coh}
SiB_4O_7	E_{Si}	-205.54	-3,30
	E_B	-6002.69	
	E_O	-600.50	
	$E_{SiB_4O_2}$	-6888,01	
YbB_4O_7	E_{Yb}	-10215.82	-3,50
	E_B	-6002.69	
	E_O	-600.50	
	$E_{YbB_4O_2}$	-16902.73	
CeB_4O_7	E_{Ce}	-2101.32	-3,40
	E_B	-6002.69	
	E_O	-600.50	
	$E_{CeB_4O_2}$	-8787.19	
GeB_4O_7	E_{Ge}	-207.52	-3,25
	E_B	-6002.69	
	E_O	-600.50	
	$E_{GeB_4O_2}$	-6888.01	

Fonte: Autor, 2025.

Os valores estimados das E_{coh} com base na Equação 4.1 e nos dados da Tabela 4.2 estão de acordo com a literatura, permitindo inferir que os sistemas investigados são energeticamente estáveis [113, 116–121].

Sendo assim temos que:

$$E_{coh}^{YbB_4O_7} > E_{coh}^{CeB_4O_7} > E_{coh}^{SiB_4O_7} > E_{coh}^{GeB_4O_7} \quad (4.2)$$

A ordem observada para as energias de coesividade 4.2 pode ser explicada a partir de diferenças estruturais e eletrônicas entre os cátions presentes, permitindo uma comparação entre os quatro tetraboratos, permitindo uma comparação direta entre eles. A energia de coesão, nesse contexto, representa a medida da força média das ligações que mantêm unidos os átomos no sólido cristalino, sendo, portanto, um indicativo direto da estabilidade do material.

A comparação entre os quatro sistemas revela uma relação direta com a natureza do elemento químico M e a energia de coesiva do material. Os compostos contendo lantanídeos (Yb e Ce) apresentam valores maior para energia coesiva, indicando maior estabilidade estrutural, mesmo com um número reduzido de elétrons de valência em comparação ao Si e Ge. Esse comportamento pode ser atribuído ao caráter mais iônico e à forte interação eletrônica proporcionada pelos orbitais f , que favorecem ligações mais coordenadas e energeticamente estáveis.

Por outro lado, os sistemas com elementos do grupo 14 (Si e Ge), embora estáveis, exibem energias de coesia menores, refletindo a predominância de ligações covalentes. A menor densidade eletrônica e a maior distância interatômica no Ge, em comparação ao Si, justificam sua coesividade um pouco mais baixa.

4.1.3 Propriedade Vibracional

Uma das formas de ilustrar as vibrações cristalinas é através da obtenção da dispersão de fônons. Os fônons são conhecidos como sendo quantum de um modo normal de vibração, ou seja, as vibrações da rede podem ser quantizadas. A obtenção da dispersão de fônons permite a obtenção de outras propriedades dos materiais, tais como propriedade térmicas e os espectros do infravermelho e Raman.

Para a obtenção da dispersão de fônons, realizamos os cálculos com a Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT, na sigla em inglês) [86], que é uma aproximação harmônica para as vibrações cristalinas [122]. Os limites de convergência para o método de deslocamento finito foram os seguintes: tolerância total à convergência de energia inferior a $5,0 \times 10^{-6}$ eV/átomo, força iônica máxima inferior a 10^{-2} eV/Å, tolerância máxima de

deslocamento iônico de $5,0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$, e componente de tensão máxima inferior a $2 \times 10^{-2} \text{ GPa}$. Para os cálculos de campo autoconsistentes, os critérios de convergência consideraram uma variação total de energia por átomo inferior a $5,0 \times 10^{-7} \text{ eV}$.

A aproximação harmônica implementada no código CASTEP [96] é descrita pelo tensor:

$$D_{\mu\nu}(R - R') = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial u_\mu(R) \partial u_\nu(R')} \right]_{u=0} \quad (4.3)$$

onde u e E representam deslocamento e energia total de um determinado átomo, respectivamente. Esta matriz de constantes de força (ou matriz Hessiana), pode ser escrita na zona de Brillouin da seguinte forma:

$$D_{\mu\nu}(q) = \frac{1}{N_R} \sum_R D_{\mu\nu}(R) \exp(-iqR) \quad (4.4)$$

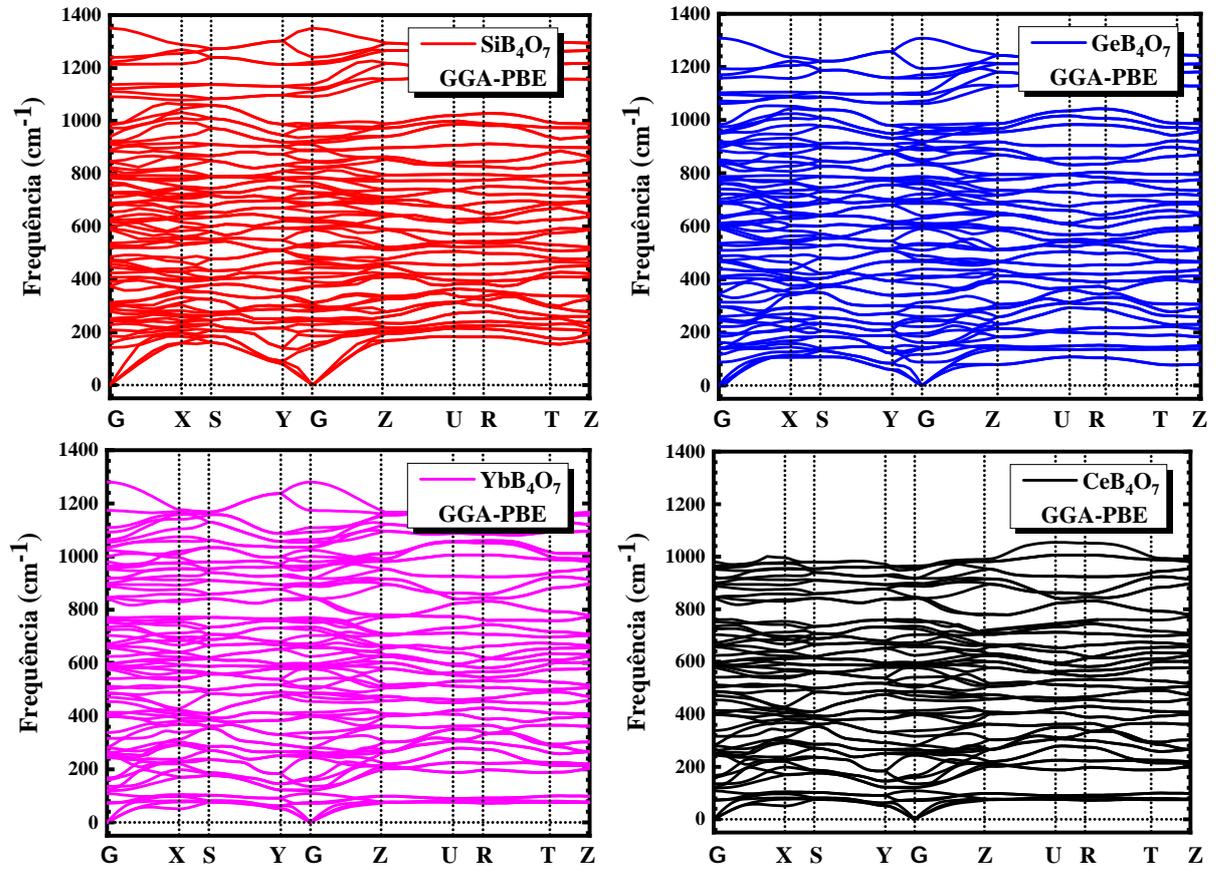
A Equação 4.4 descreve a representação clássica da descrição dos movimentos na linguagem de matrizes, de tal forma que o deslocamento atômico sofrido pela perturbação pode ser escrito na forma de ondas planas:

$$u(R, t) = \varepsilon e^{i(qR - \omega(q)t)} \quad (4.5)$$

onde ω é a frequência da onda e q o número de onda que, nesse caso $q = 2\pi/\lambda$, a solução não é trivial, porém, usando o fato de que as vibrações da rede têm que ter propriedades de simetria translacional com caráter ondulatório.

As Figuras 4.2a-d mostram as curvas de dispersão de fônons ao longo dos pontos de alta simetria ($\Gamma - X - S - Y - \Gamma - Z - U - R - T - Z$) na primeira Zona de Brillouin dos tetraboratos do tipo MB_4O_7 com ($M = Si, Yb, Ce$).

Figura 4.2: Curvas de dispersão de fônon. Em (a) Tetraborato de Silício (SiB_4O_7). Em (b) Tetraborato de Germânio (GeB_4O_7). Em (c) Tetraborato de Ítérbio (YbB_4O_7) (c). Em (d) Tetraborato de Cério (CeB_4O_7). Os valores foram estimados a partir do funcional GGA-PBE na faixa de frequência de -50 a 1400 cm^{-1} .



Fonte: Autor, 2025.

Observa-se na Figura 4.2, inicialmente, que todos os sistemas apresentam espectros livres de frequências imaginárias (se refere a um fenômeno que indica uma instabilidade na estrutura cristalina de um material), ou seja, não há modos com frequência negativa em nenhuma das direções de simetria do Brillouin zone. Esse resultado confirma a estabilidade dinâmica das quatro estruturas cristalinas investigadas, indicando que, sob pequenas perturbações, elas mantêm sua integridade estrutural.

Em síntese, a comparação entre os espectros fonos evidencia duas tendências, (i) os sistemas com elementos leves (Si, Ge) exibem modos de vibração mais enérgicos e bandas mais largas, indicativos de redes mais rígidas, (ii) os sistemas com lantanídeos (Yb, Ce) apresentam comportamento vibracional mais suave, relacionado à maior massa atômica e ao caráter menos covalente das ligações. Essa diferença reflete-se não apenas na dinâmica da rede, mas também na estabilidade térmica e nas propriedades mecânicas esperadas para esses materiais. Porém CeBO apresenta os modos vibracionais de menor frequência entre os sistemas analisados, o que

indica uma rede cristalina menos rígida e, portanto, mais flexível.

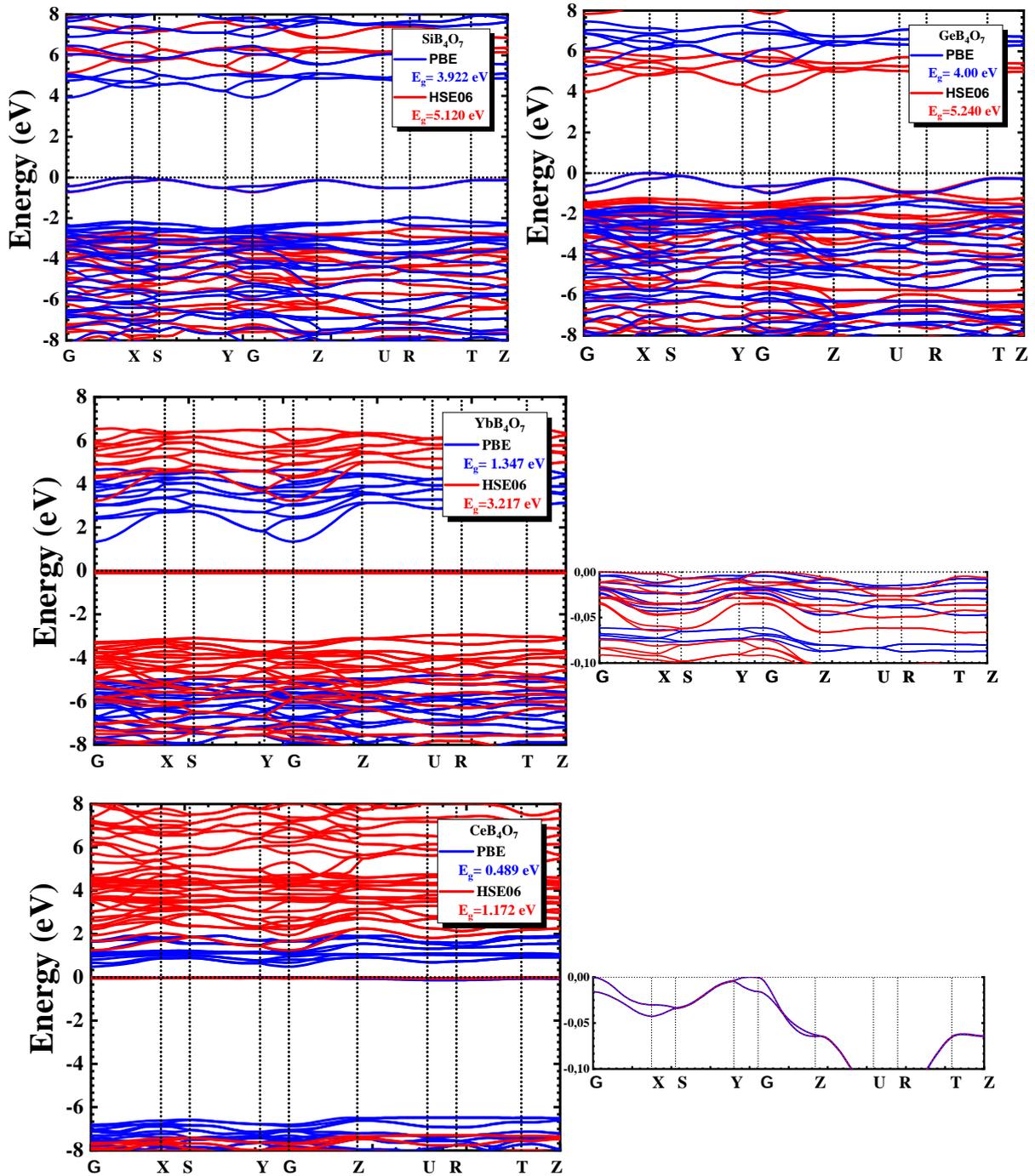
4.1.4 Propriedade Eletrônica

Nesta seção, são apresentadas as curvas da estrutura de bandas e densidade de estados projetada (PDOS), com o objetivo de compreender o processo de transição eletrônica dos materiais do tipo MB_4O_7 com ($M = Si, Ge, Yb, Ce$)

A estrutura de bandas de Kohn-Sham pode ser facilmente calculada para fornecer informações sobre suas propriedades eletrônicas ou optoeletrônicas. As principais características das estruturas de bandas, como intervalos de bandas, tipos de intervalos (diretos ou indiretos) e alinhamentos de bandas, são fundamentais para determinar suas potenciais aplicações. Por exemplo, materiais com intervalos de bandas diretos adequados são ideais para fotoemissão e fotodeteção, sendo utilizados em semicondutores para converter luz em corrente elétrica, enquanto os dados sobre alinhamentos de bandas são cruciais para o projeto de heteroestruturas. A DFT tem sido amplamente empregada na obtenção de estruturas de bandas eletrônicas. A abordagem Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), frequentemente utilizada, tende a subestimar os intervalos de bandas de forma consistente, por isso, a abordagem funcional híbrida HSE06 é geralmente adotada para calcular os intervalos com maior precisão, oferecendo resultados mais próximos aos experimentais.

A Figura 4.3a mostra a estrutura de banda completa de Kohn-Sham das autoenergias SiB_4O_7 calculadas utilizando os potenciais de troca e correlação do tipo GGA-PBE e o funcional híbrido HSE06 em função das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin. Notamos que energia relativa a banda de valência está variando de -8 a 0 eV e banda de condução de 0 a 8 eV. Não houve ocupação eletrônica na região entre 0 e 4 eV para o cálculo realizado com o funcional GGA-PBE e entre 0 e 5 eV para o funcional híbrido HSE06, essa região proibida corresponde a bandgap do material, que a nível GGA necessita de $3,922$ eV para que possa existir a transição eletrônica e $5,120$ eV para o funcional híbrido HSE06.

Figura 4.3: Estruturas completas das bandas de Kohn-Sham com nível de Fermi foi definido como 0 eV para servir de referência. Em (a) Tetraborato de Silício (SiB_4O_7). Em (b) Tetraborato de Germânio (GeB_4O_7). Em (c) Tetraborato de Ítérbio (YbB_4O_7) (c). Em (d) Tetraborato de Cério (CeB_4O_7). Os valores foram estimados a partir das aproximações GGA-PBE (azul) e HSE06 (vermelha).



Fonte: Autor, 2025.

Portanto, podemos inferir que existe uma discrepância energética para as diferentes aproximações cerca de 24%. Notamos que o topo da banda de valência está no ponto X de alta simetria e mínimo da banda de condução está no ponto Γ , transição de $X \rightarrow \Gamma$, sendo assim tem natureza do bandgap indireto para o SiB_4O_7 .

Na Figura 4.3b exiba a estrutura de bandas completa das energias de Kohn-Sham, obtidas através das autoenergias GeB_4O_7 , calculadas com os potenciais de troca e correlação baseados no funcional GGA-PBE, assim como no funcional híbrido HSE06. As simulações devem ser realizadas ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin. Observamos que a energia associada à banda de valência varia de -8 a 0 eV, enquanto a banda de condução se estende de 0 a 8 eV. Não foi detectado estados ocupados eletronicamente na faixa de energias entre 0 e 4 eV no cálculo realizado com o funcional GGA-PBE, e entre 0 e 5 eV para o cálculo realizado com o funcional híbrido HSE06, essa região proibida corresponde à bandgap do material, que a nível GGA necessita de $4,000$ eV para que possa existir a transição eletrônica e $5,240$ eV para o funcional híbrido HSE06. De forma análogo com sistema do SiB_4O_7 é possível observar discrepância energética nas aproximações utilizadas cerca de 24% . Notamos que o topo da banda de valência está no ponto X de alta simetria e mínimo da banda de condução está no ponto Γ , transição de $X \rightarrow \Gamma$, sendo assim tem natureza do bandgap indireto para o tetraborato GTB .

A Figura 4.3c mostra a estrutura de banda eletrônica para o YbB_4O_7 que foram obtidas a partir das equações de Kohn-Sham para um grande número de vetores de onda k na primeira zona de Brillouin (BZ), que é a região fundamental do espaço recíproco em uma rede periódica. O caminho k escolhido de segmentos retos conectando-se ao longo do conjunto de pontos de alta simetria, no primeiro BZ, foi previsto por Setyawan e Curtarolo[123]. A curva ao lado corresponde um zoom para observar os autoestados perto do nível de fermi. As banda de valência estão variando de -8 a 0 eV e banda de condução de 0 a 8 eV, Notamos que o topo da banda de valência está no ponto Γ de alta simetria e mínimo da banda de condução está no ponto Γ , transição de $\Gamma \rightarrow \Gamma$, sendo assim tem natureza do band gap direto com uma energia mínima para transição de $1,347$ eV para funcional PBE e $3,217$ eV para HSE06.

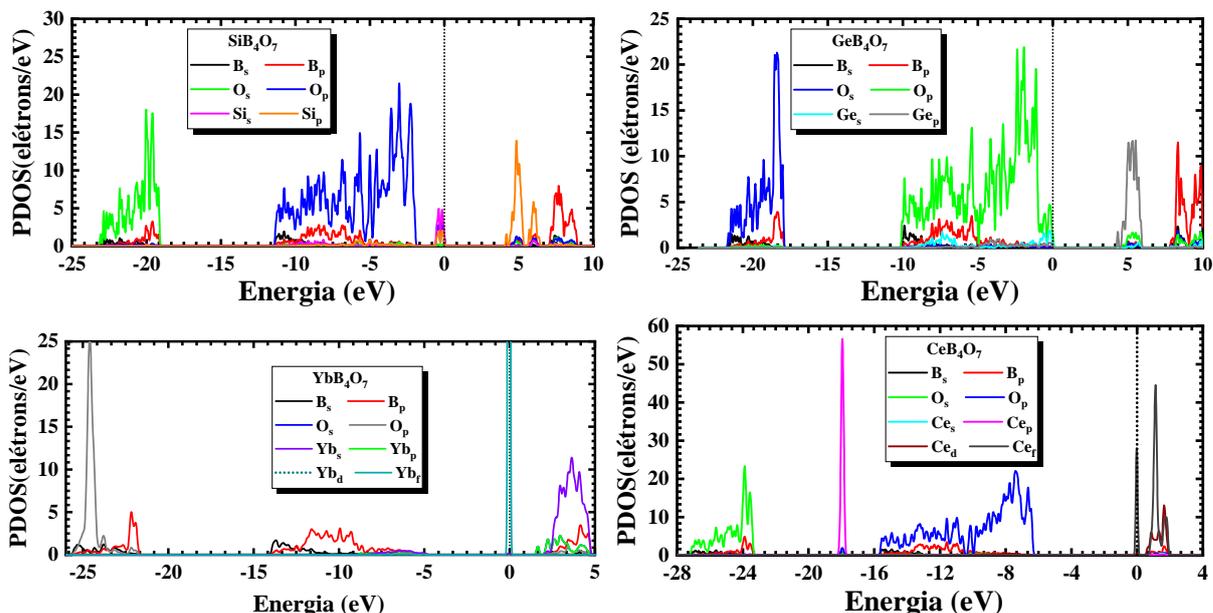
Na Figura 4.3d temos a representação da estruturas de bandas eletrônicas para CeB_4O_7 que é analogo ao sistema do $YbBO$. As banda de valência estão variando de -8 a 0 eV e banda de condução de 0 a 8 eV. Notamos que o topo da banda de valência está no ponto Γ de alta simetria e mínimo da banda de condução está no ponto Γ , transição de $\Gamma \rightarrow \Gamma$, sendo assim tem natureza do band gap direto com uma energia mínima para transição de $0,489$ eV para funcional PBE e $1,172$ eV para HSE06.

A Figura 4.4a mostra a PDOS para o STB ortorrômbico calculado usando o funcional

GGA-PBE, com energia zero ajustada ao nível de Fermi (ϵ_f) para a estrutura de banda e cálculos PDOS. Perto do topo da banda de valência -2 á -6 eV, há uma predominância notável de estados de ligação orbital O_p . No entanto, entre aproximadamente -1 e 0 eV, é possível observar a presença de Si_s , Si_p , O_p e uma pequena contribuição de B_s , B_p e O_s . A energia de fundo da banda de condução 4 e 6 eV tem contribuições significativas do estado Si_p , com pequenas contribuições de O_s , O_p , Si_s e B_s , B_p . A transição eletrônica ocorre do orbital Si_s , localizado no fundo da banda de valência, para o orbital Si_p , situado no máximo da banda de condução. Esse processo representa a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, indicando uma mudança no nível de energia do sistema.

A Figura 4.4b mostra a PDOS como função da energia (em eV) para os orbitais dos elementos constituintes do GeB_4O_7 , onde são fornecidas informações detalhadas sobre a contribuição de cada orbital eletrônico (s e p) dos átomos de germânio (Ge), boro (B) e oxigênio (O) para a formação das bandas eletrônicas do material. No intervalo de energia de -25 eV a 5 eV pode ser feita separadamente para os orbitais de cada elemento químico. O comportamento das curvas revela a participação dos orbitais s e p dos elementos germânio (Ge), boro (B) e oxigênio (O) na estrutura eletrônica do material. Observa-se que os orbitais p do oxigênio apresentam uma contribuição significativa, o que é característico de sua forte interação nas ligações químicas. O germânio, por sua vez, exibe participação tanto dos orbitais s quanto p, indicando sua relevância na configuração eletrônica geral do composto. De modo que, a transição eletrônica ocorre entre o orbital O_p , localizado no fundo da banda de valência, e o orbital Ge_p , situado no máximo da banda de condução.

Figura 4.4: Densidade parcial de estados. Em (a) SiB_4O_7 . Em (b) GeB_4O_7 . Em (c) YbB_4O_7 . Em (d) CeB_4O_7 . Os parâmetros foram obtidos utilizando funcional de troca-correlação GGA-PBE.



Fonte: Autor, 2025.

A Figura 4.4c apresenta a PDOS como função da energia (em eV) para os orbitais dos elementos constituintes do YbB_4O_7 . Os orbitais B_s e O_s os estados estão concentrados em níveis mais profundos da banda de valência, possivelmente abaixo de -15 eV, e apresentam menor contribuição no restante do intervalo energético. B_s mostram maior contribuição entre -10 eV e -5 eV. Isso sugere que os orbitais p do boro estão significativamente envolvidos nas interações de ligação no material. Já perto do nível de Fermi temos a maior contribuição Yb_f . Isso reflete as características eletrônicas do itérbio, que possui orbitais f parcialmente preenchidos. Na banda de condução é a região de energia acima do nível de Fermi (está em 0 eV), no intervalo de 0 eV a +5 eV, podemos observar que temos densidade dos orbitais Yb_s , Yb_p e B_p . Essa configuração indica que o comportamento eletrônico na condução está fortemente ligado às propriedades dos elétrons do Yb.

A Figura 4.4d mostra a PDOS para o composto CeB_4O_7 é baseada nas contribuições dos orbitais de cada elemento químico, abrangendo tanto a banda de valência (abaixo de 0 eV) quanto a banda de condução (acima de 0 eV). Entre -5 eV e -25 eV temos contribuições localizadas principalmente em energias mais profundas orbitais B_s , B_p , O_s , porém entre -10 eV e -2 eV contribuição importante do O_p , isso reflete seu papel crucial na banda de valência. Na banda de condução temos predominância dos orbitais Ce_f indica uma forte correlação eletrônica, típica de elementos lantanídeos, com contribuição menor dos Ce_d e orbitais p do oxigênio e

boro.

4.1.5 Propriedades Ópticas

Nesta seção, analisamos as curvas de absorção óptica para entender como a onda eletromagnética se propaga nos materiais do tipo MB_4O_7 ($M = \text{Si, Ge, Yb, Ce}$), com base no índice de refração complexo, N :

$$N = \eta + ik \quad (4.6)$$

A Equação 4.6, no vácuo, tem N é um número real e igual a 1. Para materiais transparentes, a parte imaginária é nula. Já para materiais opacos, a parte imaginária está associada ao coeficiente de absorção (η), expresso por:

$$\eta = \frac{2k\omega}{c} \quad (4.7)$$

O coeficiente de absorção obtido de acordo com Equação 4.7 mede a fração de energia perdida pela onda quando atravessa os sistemas, sendo derivada a partir da taxa de produção de calor da interação da luz nos materiais. Já o coeficiente de reflexão, ou refletividade, R , pode ser encontrado por meio da relação:

$$R = \left[\frac{1 - N}{1 + N} \right]^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (4.8)$$

a Equação 4.8 pode ser utilizada para calcular a função dielétrica complexa ε e a partir dela são derivadas as outras propriedades ópticas do materiais. A relação entre ε e N é dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = N^2 \quad (4.9)$$

Sendo assim,

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \varepsilon_2 = 2nk \quad (4.10)$$

A parte imaginária da constante dielétrica pode ser escrita como:

$$\varepsilon_2 = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{\vec{k}, \nu, c} |\langle \varphi_k^c | uk | \varphi_k^c \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^\nu - h\nu) \quad (4.11)$$

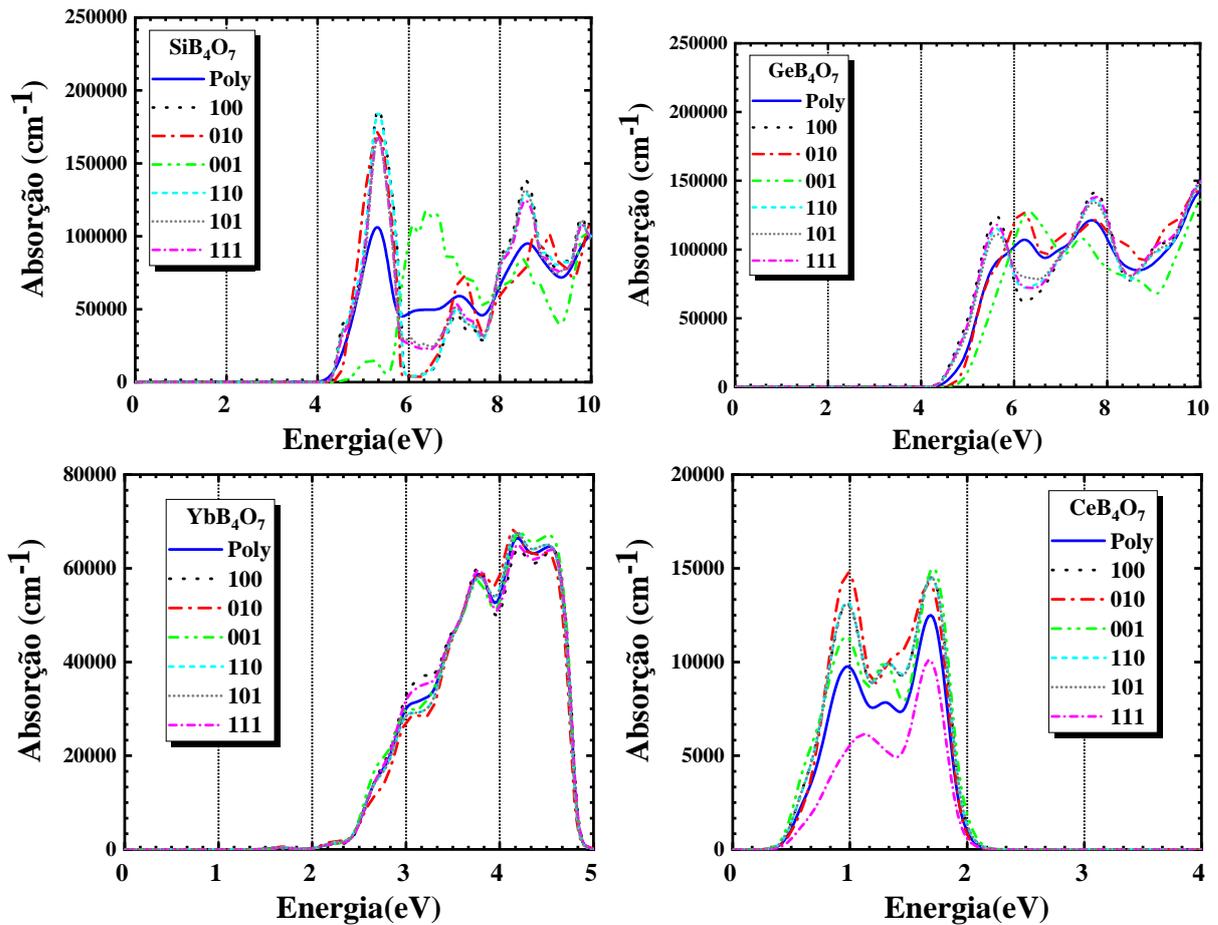
a Equação 4.11 resulta da aplicação da regra de ouro de Fermi para perturbações dependentes do

tempo. O vetor u define a polarização do campo elétrico incidente. As partes real e imaginária da função dielétrica estão ligadas entre si através de uma transformação de Kramers-Kronig [124], que pode ser escrita como:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (4.12)$$

Na Figura 4.5 apresentamos as curvas de absorção óptica para estudar a radiação absorvida no processo óptico em função da energia (em eV) para os tetraboratos do tipo MB_4O_7 com ($M = Si, Ge, Yb, Ce$). As transições associadas a absorção da radiação derivadas das excitações eletrônicas, onde os tetraboratos absorvem a energia na forma de radiação e seus elétrons são excitados para estados de energia mais altos, por isso a absorção deve estar relacionada a frequência da radiação ($E = h\nu$), sendo h a constante de Planck.

Figura 4.5: Absorção óptica para estrutura do tipo MB_4O_7 com ($M = Si, Ge, Yb, Ce$) próximos aos gap de energia quando a luz incidente é polarizada e policristalina para funcional de troca-correlação GGA-PBE.



Fonte: Autor, 2025.

A partir da utilização do funcional de troca de correlação GGA-PBE, foi possível

observar que excitações eletrônicas ocorreram na região espectral ultravioleta (UV) para SiB_4O_7 e GeB_4O_7 , com picos de absorção mais intensos ocorrendo na região UV-C e UV-B, na faixa aproximada de 4 – 5,8 eV, em diferentes direções cristalinas e especialmente nas direções [100], [101], [110] e [111]. Na região em torno de 5,8–7,8 eV, foi observado uma mudança nas curvas de absorção, com uma maior absorção poli nas direções [001], [010] e poli. O SiB_4O_7 absorve mais intensamente nas faixas em torno de 4,3 a 5,9 eV e 7,9 a 10 eV, e moderadamente próximo à região de 5.9 a 7.2 eV, por outro lado o GeB_4O_7 absorve mais na região entre 7,2 eV á 10 ev. Na região abaixo de 4 eV não há perda de energia, pois a absorção é nula, enquanto na região entre aproximadamente 6,0 e 8,0 eV a perda de energia torna-se moderada e há maior absorção nas direções [100], [101], [110] e [111]. Para cada orientação cristalina, o material apresenta curvas distintas, sugerindo anisotropia, ou seja, dependência direcional das propriedades ópticas.

A absorção das estruturas YbB_4O_7 e CeB_4O_7 ocorreu em aproximadamente 2,0 a 4,0 eV e 0,4 a 2,2 eV respectivamente. Como pode ser visto nas Figuras 4.5a, b os picos máximos e mínimos de absorção de YbB_4O_7 estão em aproximadamente 3,75 eV e 3,03 eV, respectivamente. No caso de CeB_4O_7 , esses picos estão em 1,69 eV que corresponde a borda do espectro visível e 0,96 eV que representa espectro infra-vermelho. Os picos observados em 3,03 eV (409 nm) em YbBO e em 1,69 eV (733 nm) em CeBO mostram que ambas as estruturas têm absorções na região visível. Portanto, podem ser usadas no projeto de células fotovoltaicas. A absorção óptica é amplamente usada em vários campos, incluindo espectroscopia, análise química, medicina e tecnologia de materiais. O CeB_4O_7 pode ser um bom candidato para aplicações em dispositivos ópticos, especialmente onde transições específicas nos estados f (como vistas nas propriedades eletrônicas) são desejadas, como lasers ou filtros ópticos.

A resposta óptica dos tetraboratos do tipo MB_4O_7 (M = Si, Ge, Yb, Ce) varia conforme a direção de propagação e a polarização da luz incidente. Este fenômeno ocorre porque esses cristais são anisotrópicos. Essa propriedade é explorada para aplicações em dispositivos como polarizadores, moduladores de luz e lasers.

4.1.6 Propriedade Termodinâmica

As propriedades termodinâmicas dos materiais estão diretamente relacionadas às vibrações da rede cristalina. Ou seja, a partir da mesma matriz de densidade utilizada para obter os fônons, é possível extrair as propriedades térmicas [[86], que contêm informações essenciais e

características importantes para potenciais aplicações tecnológicas e para o processo de síntese dos materiais. Esses resultados podem ser utilizados para comparar com dados experimentais, como medições de capacidade térmica, para prever a estabilidade de fase de diferentes modificações estruturais, entre outras aplicações. Os cálculos termodinâmicos só pode ser realizados se o sistema estiver no estado fundamental, ou seja, a otimização da geometria é totalmente convergida. Isso significa que todas as frequências próprias do fônon devem ser reais e não negativas. Nas subseções posteriores apresentaremos os gráficos das propriedades termodinâmicas.

O formalismo da Teoria da Perturbação Funcional da Densidade do inglês, *Density Functional Perturbation Theory (DFPT)* foi utilizado para calcular os potenciais termodinâmicos: Entalpia (H), Energia Livre (F), Temperatura (T) em relação a Entropia (S) estrutura do tipo MB_4O_7 com ($M = Si, Ge, Yb, Ce$), que está relacionada às vibrações acústicas apresentadas no espectro de fônons do código CASTEP[125–128]

$$E(T) = E_{Total} + E_{Zp} + kT + \int \frac{\hbar\omega}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT})} F(\omega) d(\omega) \quad (4.13)$$

onde E_{zp} se a energia vibracional do ponto zero, k é a constante de Boltzmann, \hbar é a constante de Planck e $F(\omega)$ é a densidade de estados de fônons. E_{zp} pode ser escrita como:

$$E_{Zp} = \frac{1}{2} \int F(\omega) \hbar\omega d\omega \quad (4.14)$$

A contribuição vibracional para a energia livre, F , é dada por:

$$F(T) = E_{tot} + E_{zp} + k_B T \int N(\omega) \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] d\omega \quad (4.15)$$

A contribuição vibracional para a entropia, S , pode ser obtida usando:

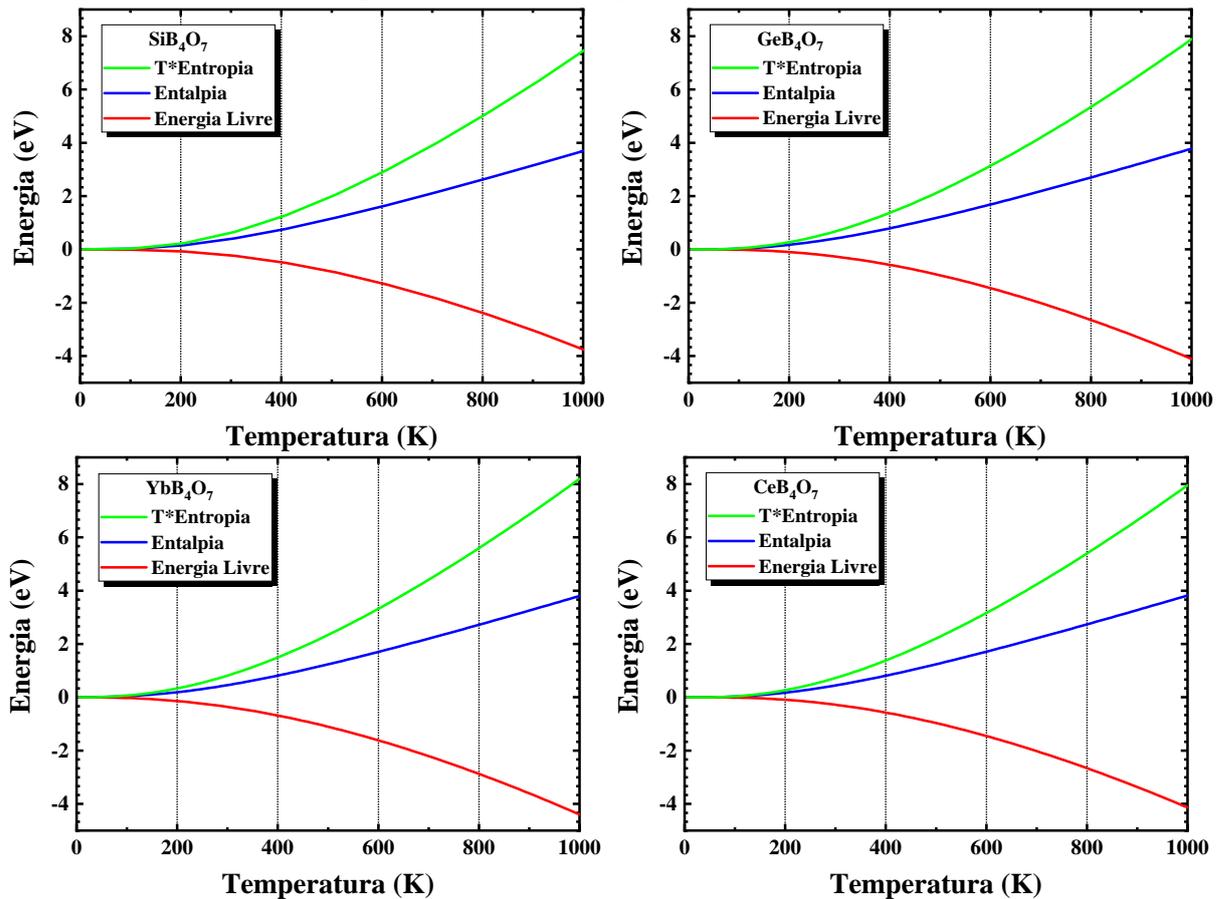
$$S(T) = k_B T \int \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1} N(\omega) d(\omega) - k_B T \int N(\omega) \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) \right] d(\omega) \quad (4.16)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, \hbar é a constante de Planck e $N(\omega)$ é a densidade de estados de fônons.

A utilização da DFPT, portanto, viabiliza uma análise robusta e detalhada das propriedades termodinâmicas de materiais, permitindo previsões sobre seu comportamento em diversas

aplicações tecnológicas e ajudando a orientar o *design* de novos materiais com propriedades ajustadas às demandas específicas de diferentes áreas industriais e de pesquisa científica. Nas Figuras 4.6a-d temos os resultados obtidos para os potenciais termodinâmicos, entalpia, energia livre e entropia para estrutura do tipo MB_4O_7 com ($M = Si, Ge, Ce, Yb$)

Figura 4.6: Entalpia, Energia Livre e Temperatura \times Entropia para estrutura do tipo MB_4O_7 com ($M = Si, Ge, Ce, Yb$). Em azul, a entalpia, em vermelho a energia livre e em verde, a $T \times S(T)$.



Fonte: Autor, 2025.

Nas Figuras 4.6a-d é possível observar que após o aumento da temperatura nas estruturas há um comportamento semelhante para os potenciais termodinâmicos e a entalpia (H) possui uma tendência linear à medida que a temperatura aumenta, a Energia Livre (G) para qualquer temperatura é negativa, o que indica a espontaneidade de reações químicas para a obtenção destes três tetraboratos. Finalmente, como esperado, o termo $T \times S(T)$ aumenta exponencialmente em função da temperatura causando um aumento na vibração atômica deste sistema. Esse termo se torna especialmente relevante em altas temperaturas, onde a entropia favorece fases de maior desordem e pode induzir transições de fase [129–132].

Na Figura 4.6c podemos observar que estrutura do tipo YbB_4O_7 assume valores mais

altos para Entropia ($S(T)$) em função da temperatura, fazendo com que tenha maior variação de energia interna e adquira um maior grau de agitação do que as outras estruturas dos boratos de cério e silício, chegando em seu valor máximo quando $T = 1000K$ de $\approx 8,2$ eV. A entalpia é uma medida da quantidade total de energia em um sistema, incluindo energia interna e trabalho realizado ou recebido pelo sistema, para ambos boratos de terra raras observamos que os valores são aproximadamente iguais a medida que temperatura aumenta, já para o STB comportamento é semelhantes dos outros porém seu valor é menor.

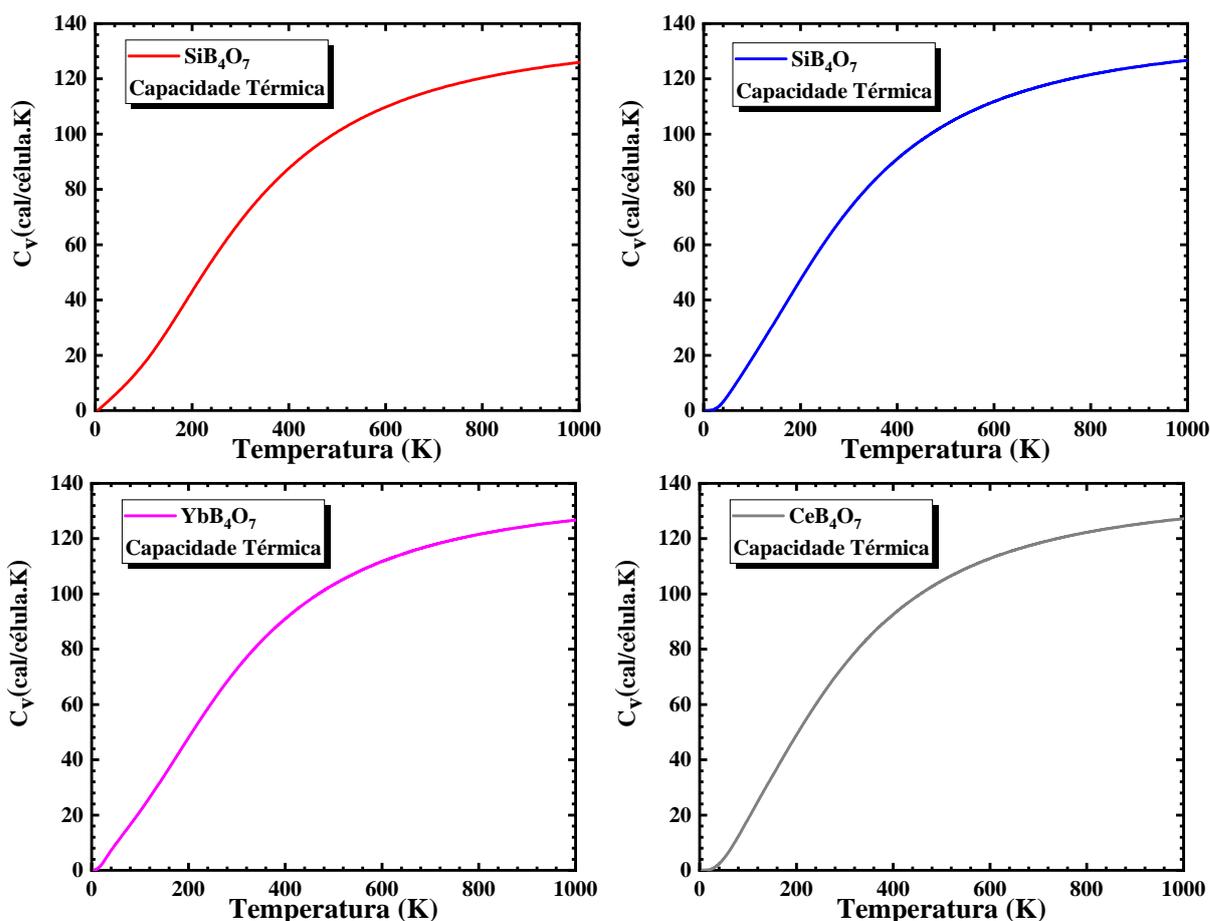
De qualquer forma, podemos observar que a estruturas ortorrômbicas dos tetraboratos do tipo MB_4O_7 com (M= Si, Ge, Yb e Ce) é energeticamente estável com o aumento da temperatura. Por se tratar de novas estruturas de boratos, nossos resultados podem ser usados para prever a estabilidade termodinâmicas e prever diferentes modificações estruturais dos sistemas estudo nesse trabalho.

Um parâmetro muito importante para a compreensão das propriedades termodinâmicas dos materiais é a capacidade térmica (C_v) que é uma medida de sua capacidade de armazenar calor, ou seja, a quantidade de calor que um material pode absorver ou liberar por unidade de variação de temperatura. É uma propriedade importante que afeta como um material responde às mudanças de temperatura. A equação que descreve a contribuição da rede para a capacidade térmica (C_v), implementada no CASTEP pode ser descrita da seguinte maneira:

As Figuras 4.7a-d mostra o comportamento da calor específico a volume constante.

$$C_{v(t)} = k \int \frac{(\frac{\hbar\omega}{kT})^2 \exp(\frac{\hbar\omega}{kT})}{[\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1]^2} F(\omega) d\omega \quad (4.17)$$

Figura 4.7: Capacidade térmica á volume constante para estrutura do tipo MB_4O_7 com ($M = Si, Ge, Yb, Ce$).



Fonte: Autor, 2025.

A capacidade térmica de um material é uma medida da quantidade de energia térmica que ele pode armazenar por unidade de massa quando sua temperatura aumenta. É uma propriedade importante que afeta como um material responde às mudanças de temperatura. Nas Figuras 4.7a-d, podemos observar um comportamento semelhante entre os tetraboratos do tipo MB_4O_7 com $M = (Si, Ge, Yb, Ce)$. No regime de baixas temperaturas C_V é proporcional à T^3 a tal ponto que estimamos que aumenta rapidamente à medida que a temperatura aumenta, no regime de altas temperaturas quando $\lim_{T \rightarrow \infty} C_V \rightarrow 3R$ que está de acordo com a terceira lei da termodinâmica, chegando ao limite de Dulong-Petit em torno de 400 K (limite clássico e experimental para C_V) [95, 133, 134].

4.2 Análise Experimental

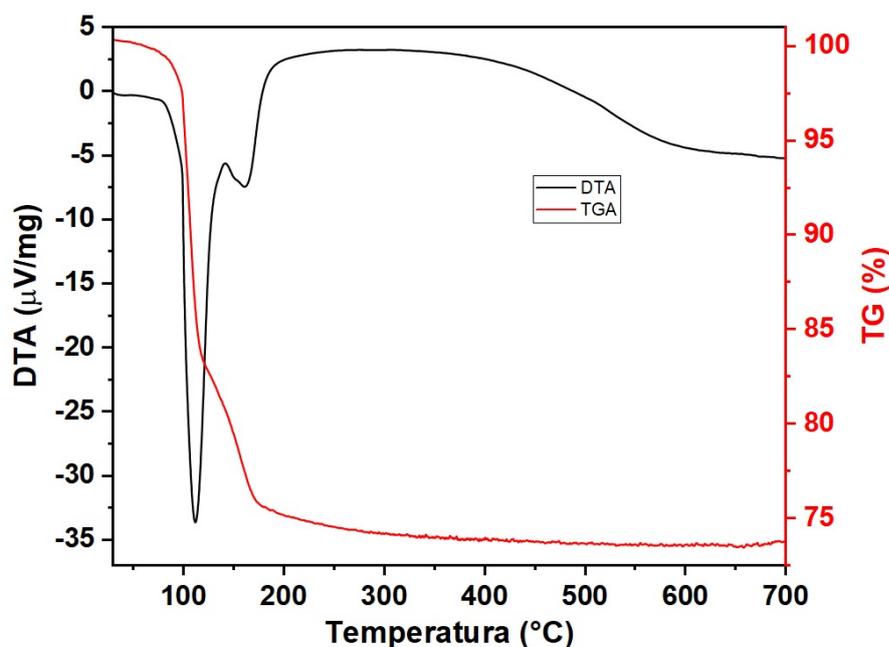
Nesta seção, serão apresentadas Análise Térmica Diferencial (DTA), Análise Termogravimétricos (TG), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho por

Transformada de Fourier (FT-IR) relacionadas ao estudo do Tetraborato de Germânio (GeB_4O_7). Todas essas análises foram realizadas na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) no Centro de Ciências no Campus de Imperatriz-MA.

4.2.1 Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica

A Figura 4.8 mostra os resultados combinados da Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA) do GeB_4O_7 , realizadas de forma simultânea. As medidas foram realizadas utilizando um equipamento da Shimadzu DTG-60 e cadinhos abertos de α -alumina. Durante as análises, foi empregada uma atmosfera de nitrogênio com fluxo constante de 100 mL/min e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Figura 4.8: Curvas de DTA/TG após a mistura de reagentes GeO_2 e H_3BO_3 .



Fonte: Autor, 2025.

Na curva de TGA (vermelho), observa-se uma perda de massa significativa na faixa de temperatura entre 100 °C e 200 °C, correspondente a aproximadamente 25% da massa inicial. Esse evento está relacionado à liberação de compostos voláteis, como água adsorvida ou solventes residuais, indicando que a desidratação é o principal processo nesta etapa. Após essa perda inicial, a curva de TGA estabiliza-se, demonstrando que o material restante é termicamente estável até o limite de análise em 700 °C, sem evidências de decomposição adicional.

A curva de DTA (preto) complementa essa análise ao mostrar um pico endotérmico

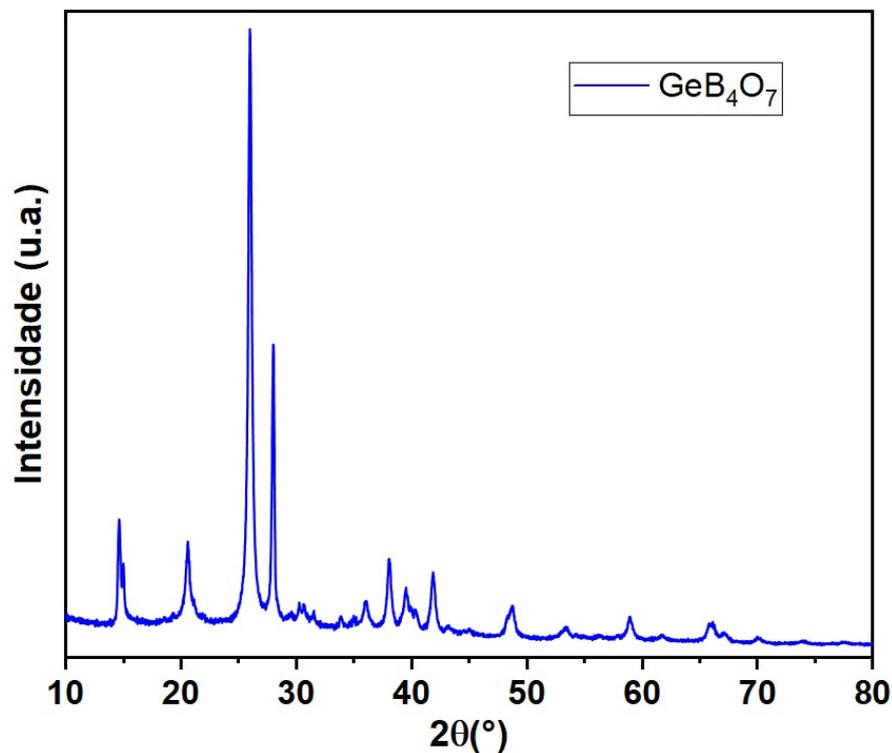
acentuado na mesma faixa de 100 °C a 200 °C, confirmando que o processo de perda de massa envolve a absorção de energia, característico da evaporação de voláteis. Em temperaturas superiores a 200 °C, a curva de DTA não apresenta picos relevantes até cerca de 400 °C, sugerindo que não ocorrem processos térmicos significativos, como reações químicas ou fusão, nessa faixa. No entanto, entre 400 °C e 700 °C, observa-se um leve evento endotérmico, sem alterações correspondentes na curva de TGA, o que pode ser associado a uma reorganização estrutural ou transição de fase sólida do material, sem perda de massa.

Esses resultados indicam que o GeB_4O_7 apresenta boa estabilidade térmica, o que está de acordo com as propriedades térmicas obtidas a partir dos cálculos de DFT, o que o torna um material promissor para aplicações em condições térmicas elevadas.

4.2.2 Difração de Raios X

Após a síntese e preparação da amostra, realizamos as análises por Difração de Raios X (DRX), conforme mostrado na Figura 4.9, para identificar a fase e o grau de cristalinidade do GeB_4O_7 .

Figura 4.9: Difratoograma experimental do GeB_4O_7 , após a homogeneização manual dos reagentes GeO_2 e H_3BO_3 .



Fonte: Autor, 2025.

Ao comparar os padrões de difração dos precursores Dióxido de Germânio (GeO_2) e Ácido Bórico (H_3BO_3), observa-se que os picos característicos desses compostos estão ausentes, sugerindo sua completa conversão durante o processo de síntese.

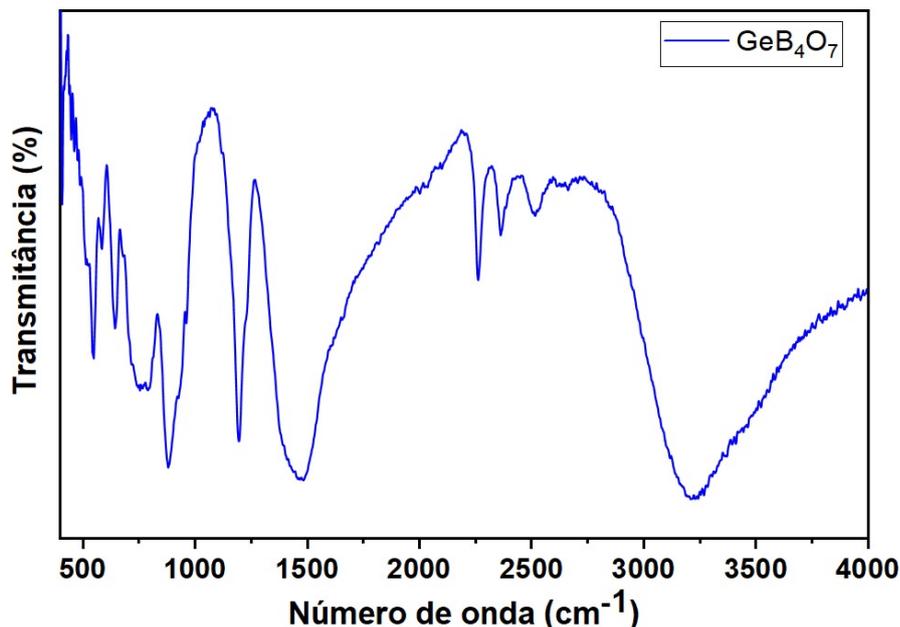
O GeO_2 , em sua forma cristalina, apresenta picos intensos em regiões próximas a 27° e 35° (2θ). No entanto, esses picos não são observados no difratograma do GeB_4O_7 [135–137]. Em vez disso, surgem novos picos, indicando a formação de uma estrutura cristalina distinta. Da mesma forma, o padrão do H_3BO_3 [138], que tipicamente exibe picos de baixa intensidade entre 15° e 25° (2θ), também não é identificado, evidenciando que o ácido bórico foi completamente incorporado à estrutura do tetraborato de germânio.

Podemos observar ainda na Figura 4.9 a presença de picos menos intensos em ângulos superiores a 40° , que refletem a contribuição de outros planos cristalográficos na estrutura do material. A ausência de halos amorfos no difratograma confirma a natureza cristalina do GeB_4O_7 , sem evidências de desordem estrutural ou fases amorfas.

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A Figura 4.10 mostra o Espectro no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do tetraborato de germânio (GeB_4O_7), considerando a faixa de varredura de números de onda de 500 cm^{-1} – 2000 cm^{-1} . O espectro de FT-IR de GeB_4O_7 mostra quatro regiões vibracionais primárias características do boro [139].

Figura 4.10: Espectro de absorção no infravermelho do GeB_4O_7 , após a homogeneização manual dos reagentes GeO_2 e H_3BO_3 .



Fonte: Autor, 2025.

A Figura 4.10 mostra bandas intensas localizadas entre 500 a 1100 cm^{-1} referente ao alongamento assimétrico das vibrações da ligação da ponte Ge–O–Ge [140]. As bandas intensas localizadas entre 1200 e 1000 cm^{-1} são características das vibrações de estiramento assimétrico do B–O em grupos tetraédricos [BO_4] e triangulares [BO_3], típicos de compostos contendo boro. Essa região reforça a presença de unidades estruturais derivadas do H_3BO_3 [141]. As bandas na região de 900–500 cm^{-1} , referem-se as vibrações associadas às ligações Ge–O e Ge–O–B, indicando a interação entre o germânio e o boro, fundamentais para a formação da matriz do tetraborato [142]. Uma banda em torno de 720 cm^{-1} está associada às vibrações de flexão das pontes B–O–B dentro da rede de boro-oxigênio [143, 144].

O espectro de FTIR mostrado na Figura 4.10 mostra ainda informações sobre os modos vibracionais ativos no infravermelho, refletindo as oscilações características das ligações químicas presentes no material. Por outro lado, a dispersão de fônons 4.2 para GeB_4O_7 obtida via DFT fornece as frequências teóricas dos modos normais de vibração da rede cristalina, permitindo a identificação e atribuição precisa dos picos observados experimentalmente. Ao comparar esses dados, é possível avaliar a consistência dos cálculos teóricos e identificar possíveis desvios devido a efeitos experimentais ou limitações do modelo computacional.

..

Conclusão

A estabilidade mecânica dos tetraboratos do tipo MB_4O_7 ($M = Si, Ge, Ce, Yb$) foi calculada com base nas propriedades vibracionais, considerando os cálculos da dispersão de fônons e da energia coesiva. Na análise da dispersão de fônons, observamos que todas as frequências de vibração apresentam valores positivos, o que confirma a viabilidade de síntese dos materiais estudados. Essa confirmação foi especificamente validada para o GeB_4O_7 . Em relação às energias coesivas determinadas pelos cálculos DFT/GGA-PBE, os valores obtidos foram 3,50, 3,40, 3,30 e 3,25 eV/átomo para os sistemas contendo Yb, Ce, Si e Ge, respectivamente. Esses resultados indicam que, do ponto de vista energético, o YbB_4O_7 é mais estável em comparação com SiB_4O_7 , GeB_4O_7 e CeB_4O_7 . Assim, a formação dos sistemas investigados ocorre de maneira espontânea, uma vez que as energias livres de Gibbs para todos os casos convergem para valores negativos com o aumento da temperatura.

No que diz respeito às propriedades ópticas, verificamos que as excitações eletrônicas nos tetraboratos do tipo MB_4O_7 ($M = Si, Ge, Yb$ e Ce) estão associadas à direção da radiação incidente. Assim, os tetraboratos apresentam anisotropia óptica.

As propriedades eletrônicas mostraram que o SiB_4O_7 e GeB_4O_7 apresentam características semelhantes a materiais isolantes, uma vez que os bandgaps para o funcional híbrido HSE06 é maior que 4,5 eV. O YbB_4O_7 mostrou propriedades de semicondutor com gap largo. Já o CeB_4O_7 é caracterizado como um semicondutor com transições eletrônicas na região visível.

As propriedades eletrônicas indicaram que os sistemas SiB_4O_7 e GeB_4O_7 apresentam

características típicas de materiais isolantes, uma vez que os *band gaps* calculados pelo funcional híbrido HSE06 são superiores a 4,5 eV. O YbBO, por sua vez, exibiu propriedades de materiais semicondutor com um gap largo. Já o CeB_4O_7 foi classificado como um semicondutor, com transições eletrônicas na região visível.

Os resultados alcançados para as propriedades optoeletrônicas destacam o potencial tecnológico do CeB_4O_7 para aplicações no desenvolvimento de novas células solares, uma vez que as transições eletrônicas ocorrem na região visível do espectro eletromagnético.

Os resultados experimentais destacaram a eficácia do método de síntese empregado para a obtenção do GeB_4O_7 , além de fornecerem informações detalhadas sobre suas propriedades. Essas características tornam o material promissor para aplicações tecnológicas específicas, evidenciando seu potencial em áreas como óptica, catálise e sensores. A partir das análises realizadas, foi possível confirmar a formação do tetraborato de germânio (GeB_4O_7) e compreender suas principais características estruturais e térmicas. A análise térmica (DTA/TG) indicou que o material possui boa estabilidade térmica, enquanto a difração de raios X confirmou sua estrutura cristalina bem definida, compatível com os padrões reportados na literatura para sistemas semelhantes sintetizados pela mesma rota.

Dessa forma, a presente investigação contribui significativamente para o avanço no entendimento e no desenvolvimento de materiais do tipo tetraboratos, incluindo Si, Ge, Yb e Ce, abrindo novos horizontes para estudos futuros, tanto teóricos quanto experimentais, com foco em compostos semelhantes.

O espectro de FTIR demonstrou que nas bandas de vibrações existem características estruturais dos precursores químicos como, BO_3 , BO_4 e Ge–O–B, evidenciando a interação entre os constituintes e a integração estrutural entre germânio e boro.

A comparação entre os resultados de FTIR e os cálculos de dispersão de fônons para o GeB_4O_7 possibilitou que fosse realizada uma caracterização mais detalhada das propriedades vibracionais do material. A identificação dos modos vibracionais aprimora a compreensão das interações atômicas na rede cristalina, fornecendo informações essenciais para futuras investigações sobre suas potenciais aplicações tecnológicas.

Como perspectivas futuras, acreditamos que a síntese e caracterização estrutural, óptica, vibracional, entre outras, dos sistemas MB_4O_7 ($M = Si, Yb, Ce$) serão fundamentais para um entendimento detalhado das propriedades desses materiais e, conseqüentemente, de suas

possíveis aplicações.

Referências Bibliográficas

- 1 DIAS, A. C.; CORNELIO, C. D. A.; PIOTROWSKI, M. J.; JUNIOR, L. A. R.; BASTOS, C. M. de O.; REGO, C. R. C.; GUEDES-SOBRINHO, D. Can 2d carbon allotropes be used as photovoltaic absorbers in solar harvesting devices? *ACS Applied Energy Materials*, ACS Publications, v. 7, n. 19, p. 8572–8582, 2024. Citado na página 1.
- 2 PANG, J.; MENDES, R. G.; BACHMATIUK, A.; ZHAO, L.; TA, H. Q.; GEMMING, T.; LIU, H.; LIU, Z.; RUMMELI, M. H. Applications of 2d mxenes in energy conversion and storage systems. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 48, n. 1, p. 72–133, 2019. Citado na página 1.
- 3 KHAN, K.; TAREEN, A. K.; ASLAM, M.; ZHANG, Y.; WANG, R.; OUYANG, Z.; GOU, Z.; ZHANG, H. Recent advances in two-dimensional materials and their nanocomposites in sustainable energy conversion applications. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 45, p. 21622–21678, 2019. Citado na página 1.
- 4 KHAN, K.; TAREEN, A. K.; ASLAM, M.; WANG, R.; ZHANG, Y.; MAHMOOD, A.; OUYANG, Z.; ZHANG, H.; GUO, Z. Recent developments in emerging two-dimensional materials and their applications. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 2, p. 387–440, 2020. Citado na página 1.
- 5 KHAN, K.; TAREEN, A. K.; IQBAL, M.; HUSSAIN, I.; MAHMOOD, A.; KHAN, U.; KHAN, M. F.; ZHANG, H.; XIE, Z. Recent advances in mxenes: a future of nanotechnologies. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, 2023. Citado na página 1.
- 6 BEHERA, A.; BEHERA, A. Advanced semiconductor/conductor materials. *Advanced Materials: An Introduction to Modern Materials Science*, Springer, p. 557–596, 2022. Citado na página 1.
- 7 YAKOUT, S. M. Spintronics: future technology for new data storage and communication devices. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, Springer, v. 33, n. 9, p. 2557–2580, 2020. Citado na página 1.
- 8 NAVATHE, G.; PRASAD, S.; MANE, A.; BARGE, S.; DONGALE, T.; SHAIKH, V.; KARANJKAR, M.; TELI, S.; PATIL, P.; PRASAD, N. A critical review on design and development of new generation energy storage devices. *ES Energy & Environment*, Engineered Science Publisher, v. 17, n. 2, p. 11–32, 2022. Citado na página 1.
- 9 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films.

science, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Citado na página 1.

10 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A.; MOROZOV, S.; DUBONOS, S.; ZHANG, Y.; JIANG, D. Room-temperature electric field effect and carrier-type inversion in graphene films. *arXiv preprint cond-mat/0410631*, 2004. Citado na página 1.

11 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I.; DUBONOS, S.; FIRSOV, AA. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 438, n. 7065, p. 197–200, 2005. Citado na página 1.

12 NOVOSELOV, K. S.; JIANG, Z.; ZHANG, Y.; MOROZOV, S.; STORMER, H. L.; ZEITLER, U.; MAAN, J.; BOEBINGER, G.; KIM, P.; GEIM, A. K. Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 315, n. 5817, p. 1379–1379, 2007. Citado na página 1.

13 NOVOSELOV, K. S.; FAL, V.; COLOMBO, L.; GELLERT, P.; SCHWAB, M.; KIM, K. et al. A roadmap for graphene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 2012. Citado na página 1.

14 AKINWANDE, D.; BRENNAN, C. J.; BUNCH, J. S.; EGBERTS, P.; FELTS, J. R.; GAO, H.; HUANG, R.; KIM, J.-S.; LI, T.; LI, Y. et al. A review on mechanics and mechanical properties of 2d materials—graphene and beyond. *Extreme Mechanics Letters*, Elsevier, v. 13, p. 42–77, 2017. Citado na página 1.

15 ATTFIELD, J. P.; LIGHTFOOT, P.; MORRIS, R. E. Perovskites. *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 23, p. 10541–10542, 2015. Citado na página 1.

16 SHARMA, M.; PANIGRAHI, J.; KOMARALA, V. K. Nanocrystalline silicon thin film growth and application for silicon heterojunction solar cells: a short review. *Nanoscale Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 12, p. 3373–3383, 2021. Citado na página 1.

17 DIAS, A. C.; LIMA, M. P.; SILVA, J. L. D. Role of structural phases and octahedra distortions in the optoelectronic and excitonic properties of $\text{cs}_{x-1}\text{gb}_x\text{ix}_3$ ($x = \text{cl, br, i}$) perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 125, n. 35, p. 19142–19155, 2021. Citado na página 1.

18 HAN, N. T.; DIEN, V. K.; LIN, M.-F. Electronic and optical properties of $\text{cs}_{x-1}\text{gb}_x\text{ix}_3$ ($x = \text{cl, br, and i}$) compounds. *ACS omega*, ACS Publications, v. 7, n. 29, p. 25210–25218, 2022. Citado na página 1.

19 GOURJI, F. H.; VELAUTHAPILLAI, D. A review on cs-based pb-free double halide perovskites: From theoretical and experimental studies to doping and applications. *Molecules*, MDPI, v. 26, n. 7, p. 2010, 2021. Citado na página 1.

20 BEKKER, T. B.; SAGATOV, N. E.; PODBORODNIKOV, I. V.; SHATSKIY, A.; RASHCHENKO, S.; GORYAINOV, S. V.; DAVYDOV, A.; LITASOV, K. D. High-pressure synthesis, electronic properties, and raman spectroscopy of barium tetraborate ba_4o_7 polymorphs. *Crystal Growth & Design*, ACS Publications, v. 22, n. 5, p. 3405–3412, 2022. Citado na página 2.

- 21 ZHANG, W.; FANG, C.; LI, W.; ZHOU, Y.; ZHU, F.; LIU, H. Microstructure for aqueous cesium tetraborate and rubidium tetraborate with x-ray scattering. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1194, p. 262–270, 2019. Citado na página 2.
- 22 KAUR, P.; KAUR, A.; SINGH, S.; SINGH, L. Investigation on structural and thermoluminescence properties of Ho^{3+} doped SrB_4O_7 phosphor for dosimetry applications. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1248, p. 131500, 2022. Citado na página 2.
- 23 İFLAZOĞLU, S.; YILMAZ, A.; KAFADAR, V. E.; YAZICI, A. N. Investigation of neutron sensitivity of un-doped and dy-doped CaB_4O_7 for thermoluminescence applications. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer, v. 133, p. 1327–1333, 2018. Citado na página 2.
- 24 SEN, M.; SHUKLA, R.; PATHAK, N.; BHATTACHARYYA, K.; SATHIAN, V.; CHAUDHURY, P.; KULKARNI, M. S.; TYAGI, A. K. Development of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7: \text{Tb}^{3+}$ as a new generation material for thermoluminescence based personnel neutron dosimetry. *Materials Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 10, p. 3405–3419, 2021. Citado na página 2.
- 25 MUTLU, M.; SIMSEK, U. G.; İFLAZOĞLU, S.; YILMAZ, A.; KARABULUT, B.; INCILI, C. A.; CEVIK, A.; INCILI, G. K.; SEVEN, P. T.; MUTLU, S. I. Potential effect dietary supplementation of calcium tetraborate in quails exposed to cadmium: Its impact on productive performance, oxidative stress, cecal microflora, and histopathological changes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Elsevier, v. 270, p. 115883, 2024. Citado na página 2.
- 26 SANTOS, C. d. et al. Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Pós-Graduação em Física, 2014. Citado na página 2.
- 27 ECHEVERRIA, E.; MCCLORY, J.; SAMSON, L.; SHENE, K.; SANTANA, J. A. C.; BURAK, Y.; ADAMIV, V.; TESLYUK, I.; WANG, L.; MEI, W.-N. et al. Lithium tetraborate as a neutron scintillation detector: A review. *Crystals*, MDPI, v. 14, n. 1, p. 61, 2023. Citado na página 2.
- 28 TIWARI, B.; CHAUDHARY, R. K.; SRIVASTAVA, A.; KUMAR, R.; SONAWANE, M. Tissue-equivalent dosimeters based on copper doped lithium tetraborate single crystals for radiotherapy. *Radiation Measurements*, Elsevier, v. 151, p. 106704, 2022. Citado na página 2.
- 29 ULLAH, B.; KAKAKHEL, M. B.; REHMAN, S. U.; SIDDIQUE, M. T.; MUNIR, M.; AHMAD, K.; MAHMOOD, M. M.; DIN, M. Wazir-ud; ANJUM, I. Synthesis and dosimetric characterization of lithium tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7: \text{Cu}$, ag) thermoluminescent dosimeter with improved reproducibility and reusability. *Radiation Physics and Chemistry*, Elsevier, v. 220, p. 111704, 2024. Citado na página 2.
- 30 SANTOS, C.; LIMA, A.; LALIC, M. Structural, electronic and optical characterization of substitutional ag defect in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ scintillator. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 146, p. 109615, 2020. Citado na página 2.
- 31 ZHENG, T.; SÓJKA, M.; WOŹNY, P.; MARTÍN, I. R.; LAVÍN, V.; ZYCH, E.; LIS, S.; DU, P.; LUO, L.; RUNOWSKI, M. Supersensitive ratiometric thermometry and manometry based on dual-emitting centers in $\text{Eu}^{2+}/\text{Sm}^{2+}$ -doped strontium tetraborate phosphors. *Advanced Optical Materials*, Wiley Online Library, v. 10, n. 20, p. 2201055, 2022. Citado na página 2.

- 32 ZHENG, T.; RUNOWSKI, M.; WOŹNY, P.; LIS, S. Influence of matrix on the luminescence properties of eu²⁺/eu³⁺ doped strontium borates: SrB₄O₇, SrB₂O₄ and Sr₃(BO₃)₂, exhibiting multicolor tunable emission. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 822, p. 153511, 2020. Citado na página 2.
- 33 ERASMUS, L.; SMET, P.; KROON, R.; POELMAN, D.; TERBLANS, J.; JOOS, J.; HEGGEN, D. Van der; SWART, H. Making eu²⁺-and sm²⁺-doped borates fit for solar energy applications. *ACS Photonics*, ACS Publications, v. 10, n. 3, p. 609–622, 2023. Citado na página 2.
- 34 SOUZA, L.; SILVA, A.; ANTONIO, P.; CALDAS, L.; SOUZA, S.; D'ERRICO, F.; SOUZA, D. Dosimetric properties of mgb₄o₇: Dy, li and mgb₄o₇: Ce, li for optically stimulated luminescence applications. *Radiation Measurements*, Elsevier, v. 106, p. 196–199, 2017. Citado na página 2.
- 35 GUSTAFSON, T. D.; MILLIKEN, E.; JACOBSON, L.; YUKIHARA, E. Progress and challenges towards the development of a new optically stimulated luminescence (osl) material based on mgb₄o₇: Ce, li. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 212, p. 242–249, 2019. Citado na página 2.
- 36 ALTUNAL, V.; ABUSAID, W.; GUCKAN, V.; OZDEMIR, A.; YEGINGIL, Z. Luminescence characterization of ce and gd doped mgb₄o₇ phosphors. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 246, p. 118815, 2022. Citado na página 2.
- 37 PLOKHIKH, I.; KONDRACKI, Ł.; YUKIHARA, E. G.; GAWRYLUK, D. J.; BOSSIN, L. Impact of sample preparation temperature on li and ce co-doped mgb₄o₇ dosimetry performance: A plausible scenario for controlling defect clustering. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 275, p. 120784, 2024. Citado na página 2.
- 38 MOREIRA, E. Propriedades estruturais e optoeletrônicas dos compostos srsno₃, srxbal_{1-x}sno₃ e basno₃. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011. Citado na página 4.
- 39 SOKOLOV ARSENI, A.; SCHWABL, F.; LOSKUTOV IURI, M. I.; TERNOV, I. M. *Quantum mechanics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2002. Citado na página 4.
- 40 BORN, M.; HEISENBERG, W. Zur quantentheorie der molekeln. *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, Springer, p. 216–246, 1985. Citado na página 6.
- 41 LIMA, J. et al. Simulação computacional da interação glifosato-c60 em meio aquoso. Universidade Federal de Campina Grande, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 14.
- 42 DIAS, A. C. Estrutura eletrônica e propriedades magneto ópticas dos pontos quânticos de dissulfeto de molibdênio. 2016. Citado na página 6.
- 43 MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. Métodos de química teórica e modelagem molecular. 2007. Citado na página 7.
- 44 SLATER, J. C. Quantum theory of matter. (*No Title*), 1968. Citado na página 7.
- 45 FAZZIO, A.; CANUTO, S.; VIANNA, J. D. M. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 27.

- 46 ARRUDA, P. M. *Bases Gaussianas geradas em ambientes atômico e molecular*. Tese (Doutorado) — Tese de doutorado. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014. Citado na página 7.
- 47 PARR, R. G. Density functional theory. In: _____. *Electron Distributions and the Chemical Bond*. Boston, MA: Springer US, 1982. p. 95–100. ISBN 978-1-4613-3467-5. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3467-5_3>. Citado na página 8.
- 48 SILVA, A. *Teoria do Funcional da Densidade Exata para o Modelo de Hubbard de dois Sítios*. Tese (Doutorado) — Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, 2009. Citado na página 9.
- 49 SANTOS, W. O. et al. Propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais de nanoestruturas tmds rux2 (x= s, se e te) via dft. Universidade Federal de Campina Grande, 2021. Citado na página 9.
- 50 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 14.
- 51 GÖRLING, A. Density-functional theory beyond the hohenberg-kohn theorem. *Physical Review A*, APS, v. 59, n. 5, p. 3359, 1999. Citado na página 9.
- 52 KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 100, n. 31, p. 12974–12980, 1996. Citado na página 9.
- 53 POPLE, J. A. Nobel lecture: Quantum chemical models. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 71, n. 5, p. 1267, 1999. Citado na página 9.
- 54 HOUTEN, J. V. A century of chemical dynamics traced through the nobel prizes. 1998: Walter kohn and john pople. *Journal of Chemical Education*, ACS Publications, v. 79, n. 11, p. 1297, 2002. Citado na página 9.
- 55 RODRIGUES, E. d. S. M. Estudo da teoria do funcional da densidade (dft) na propriedades estruturais e ópticas de nanoclusters de ouro. Pós-Graduação em Química, 2019. Citado na página 9.
- 56 SANTOS, W.; PEREIRA, M.; FRAZÃO, N.; MOREIRA, E.; AZEVEDO, D. 1t'-ruwte2 hybrid monolayer as a novel magnetic material: A first principles study. *Materials Today Communications*, Elsevier, v. 38, p. 107784, 2024. Citado na página 9.
- 57 SILVA, J. L.; FERREIRA, J. V.; PAVÃO, A. C. Estudo teórico computacional do hexafluoreto de enxofre: Um gás de efeito estufa. *HOLOS*, v. 2, p. 1–8, 2020. Citado na página 9.
- 58 CARNEIRO, B.; BARBOSA, L.; MOREIRA, E.; AZEVEDO, D. Double nanorings: Structural and optoelectronic properties based on first principles calculations. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1297, p. 136911, 2024. Citado na página 9.
- 59 MIRANDA, W.; FRAZÃO, N.; MOREIRA, E.; AZEVEDO, D. Penta-belt: A new carbon nanobelt. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1263, p. 133055, 2022. Citado na página 9.

- 60 ARAÚJO, R.; NETO, J. L.; FULCO, U.; OLIVEIRA, J.; LYRA, M.; MANZONI, V. Dft investigation of the solid-state properties and hirshfeld surface analysis of antidiabetic drugs: Acetohexamide and tolazamide. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 833, p. 140934, 2023. Citado na página 9.
- 61 MANDOVA, T.; SAIIVISH, M. V.; MENEZES, G. d. L.; BEZERRA, K. S.; FULCO, U. L.; SILVA, R. A. da; COSTA, F. B. D.; NOGUEIRA, M. L. Antiviral activity and molecular dynamics simulation of hops compounds against oropouche virus (peribunyaviridae). *Pharmaceutics*, MDPI, v. 15, n. 12, p. 2769, 2023. Citado na página 9.
- 62 BRITO, D. M. S. Estudo das propriedades estruturais, magnéticas, eletrônicas e ópticas das manganitas multiferróicas lumno3 e homno3 via cálculos baseados em non-collinear spin dft. Pós-Graduação em Física, 2022. Citado na página 9.
- 63 FRAZÃO, N. F. et al. Estudo de estrutura eletrônica de nanofitas de nitreto de boro utilizando cálculos de primeiros princípios. Universidade Federal do Maranhão, 2009. Citado na página 11.
- 64 PRADO, A. d. S. Estudo da parametrização de funcionais lrc aplicados a propriedades ópticas de carotenóides. 2014. Citado na página 12.
- 65 MARTIN, R. M.; MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 16.
- 66 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado na página 14.
- 67 GOMES, D. d. S. et al. Caracterização teórica por simulação computacional do antibiótico tetracíclico c22h24n2o8 usando dft. Universidade Federal de Campina Grande, 2018. Citado na página 14.
- 68 SLATER, J. C. *The self-consistent field for molecules and solids*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1974. v. 4. Citado na página 15.
- 69 LEAL, J. F. P. et al. Caracterização de polímeros unidimensionais (poliacetileno, poliazina e poliazoeteno) através de cálculos espectroscópicos e transporte eletrônico. Universidade Federal do Pará, 2010. Citado na página 15.
- 70 FRAZÃO, N. F. Bioquímica quântica de fármacos anti-parkinsonianos. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012. Citado na página 16.
- 71 ARAÚJO, R. d. L. *Propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais do cristal ltreonina: simulações computacionais no formalismo DFT*. Dissertação (Mestrado) — Brasil, 2017. Citado na página 17.
- 72 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. Citado 3 vezes nas páginas 18, 19 e 21.
- 73 GOMES, D. d. S. Estudo teórico das heteroestruturas laterais bidimensionais baseadas em tmdc via dft. 2020. Citado na página 18.

- 74 CAETANO, E. Cálculo ab initio de propriedades optoeletrônicas da l-alanina. *Universidade Federal do Ceará-UFC, CE*, 2005. Citado na página 19.
- 75 FILIPPETTI, A.; VANDERBILT, D.; ZHONG, W.; CAI, Y.; BACHELET, G. Chemical hardness, linear response, and pseudopotential transferability. *Physical Review B*, APS, v. 52, n. 16, p. 11793, 1995. Citado na página 19.
- 76 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 21.
- 77 DOBSON, J. F.; VIGNALE, G.; DAS, M. P. *Electronic density functional theory: recent progress and new directions*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. Citado na página 19.
- 78 PERDEW, J. P. Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation. *Electronic structure of solids' 91*, Akademik Verlag, v. 11, 1991. Citado na página 19.
- 79 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, APS, v. 80, n. 4, p. 891, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 21.
- 80 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988. Citado na página 19.
- 81 BECKE, A. Ad becke, j. chem. phys. 98, 5648 (1993). *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 5648, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 21.
- 82 HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 22.
- 83 BECKE, A. D. A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993. Citado na página 21.
- 84 HEYD, J.; SCUSERIA, G. E. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the heyd–scuseria–ernzerhof screened coulomb hybrid functional. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 121, n. 3, p. 1187–1192, 2004. Citado na página 22.
- 85 KRUKAU, A. V.; VYDROV, O. A.; IZMAYLOV, A. F.; SCUSERIA, G. E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 125, n. 22, 2006. Citado na página 22.
- 86 BARONI, S.; GIRONCOLI, S. D.; CORSO, A. D.; GIANNOZZI, P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of modern Physics*, APS, v. 73, n. 2, p. 515, 2001. Citado 4 vezes nas páginas 22, 24, 37 e 47.
- 87 GONZE, X. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm. *Physical Review B*, APS, v. 55, n. 16, p. 10337, 1997. Citado 3 vezes nas páginas 23, 24 e 25.

- 88 GONZE, X.; ALLAN, D. C.; TETER, M. P. Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α -quartz by variational density-functional perturbation theory. *Physical Review Letters*, APS, v. 68, n. 24, p. 3603, 1992. Citado na página 23.
- 89 BARONI, S.; GIANNOZZI, P.; TESTA, A. Green's-function approach to linear response in solids. *Physical review letters*, APS, v. 58, n. 18, p. 1861, 1987. Citado na página 24.
- 90 WEI, S.; CHOU, M. Ab initio calculation of force constants and full phonon dispersions. *Physical review letters*, APS, v. 69, n. 19, p. 2799, 1992. Citado na página 25.
- 91 KUNC, K.; MARTIN, R. M. Ab initio force constants of gaas: a new approach to calculation of phonons and dielectric properties. *Physical Review Letters*, APS, v. 48, n. 6, p. 406, 1982. Citado na página 25.
- 92 KUNC, K.; DACOSTA, P. G. Real-space convergence of the force series in the lattice dynamics of germanium. *Physical Review B*, APS, v. 32, n. 4, p. 2010, 1985. Citado na página 25.
- 93 SRIVASTAVA, G.; KUNC, K. Phonon dispersion in the (110) direction: a testing ground for phenomenological models of germanium. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 21, n. 29, p. 5087, 1988. Citado na página 25.
- 94 WEI, S.; CHOU, M. Phonon dispersions of silicon and germanium from first-principles calculations. *Physical Review B*, APS, v. 50, n. 4, p. 2221, 1994. Citado na página 25.
- 95 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do estado sólido*. [S.l.]: Cengage Learning, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 26, 32 e 51.
- 96 SEGALL, M.; LINDAN, P. J.; PROBERT, M. a.; PICKARD, C. J.; HASNIP, P. J.; CLARK, S.; PAYNE, M. First-principles simulation: ideas, illustrations and the castep code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2717, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 38.
- 97 CLARK, S. J.; SEGALL, M. D.; PICKARD, C. J.; HASNIP, P. J.; PROBERT, M. I.; REFSOON, K.; PAYNE, M. C. First principles methods using castep. *Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials*, De Gruyter Oldenbourg, v. 220, n. 5-6, p. 567–570, 2005. Citado na página 26.
- 98 ALI, M.; HALDERA, P.; HOSSAIN, M.; BISWAS, J.; SARKER, S.; KAMRUZZAMAN, M.; NURUJAMAN, N.; THAMID, T.; CHAKMA, U.; KUMER, A. A study on pseudo-potential effect, electronic structure, aquatic toxicity, and optical properties of perovskites solar cell of cs_2nicl_6 , cs_2nibr_6 , and cs_2ptbr_6 : Through dft methods. *Current Chemistry Letters*, v. 12, n. 3, p. 557–566, 2023. Citado na página 27.
- 99 LU, J.-B.; JIANG, X.-L.; HU, H.-S.; LI, J. Norm-conserving 4f-in-core pseudopotentials and basis sets optimized for trivalent lanthanides (In= ce–lu). *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 19, n. 1, p. 82–96, 2022. Citado na página 27.
- 100 TAN, F.; LI, J.; FANG, X.; GUAN, L. The optical properties of few-layer mos₂ by dft calculations. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 155, p. 115813, 2024. Citado na página 27.

- 101 MITRO, S.; MAJUMDER, R.; HOSSAIN, K.; HASAN, M. Z.; HOSSAIN, M. E.; HADI, M. Insights into the physical properties and anisotropic nature of erpdbi with an appearance of low minimum thermal conductivity. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 30, n. 1, p. 016203, 2021. Citado na página 27.
- 102 AKTARY, M.; KAMRUZZAMAN, M.; AFROSE, R. Pressure-dependent comparative study of the mechanical, electronic, and optical properties of cspb_x 3 (x= cl, br, i): a dft study for optoelectronic applications. *Materials Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 19, p. 4494–4508, 2023. Citado na página 27.
- 103 MATHIAS, A.; MOUCHEREK, F.; SANTOS, W.; COSTA, F.; TAVARES, M.; MOREIRA, E.; AZEVEDO, D. Two-dimensional dichalcogenides of type xy₂ (x= mo, w; y= s, se): A dft study of the structural, optoelectronic, thermodynamic properties, infrared, and raman spectra. *Journal of Materials Research*, Springer, v. 38, n. 8, p. 2072–2083, 2023. Citado na página 27.
- 104 ADEWALE, A.; YAHAYA, A.; AGBOLADE, L.; YUSUFF, O.; AZEEZ, S.; BABALOLA, K.; SULEMAN, K.; SANUSI, Y.; CHIK, A. Optoelectronic and mechanical properties of gallium arsenide alloys: Based on density functional theory. *Chemical Physics Impact*, Elsevier, v. 8, p. 100594, 2024. Citado na página 27.
- 105 LU, J.-B.; ZHANG, Y.-Y.; JIANG, X.-L.; YE, L.-W.; LI, J. Improved gaussian basis sets for norm-conserving 4f-in-core pseudopotentials of trivalent lanthanides (ln= ce–lu). *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 161, n. 13, 2024. Citado na página 27.
- 106 MAZDZIARZ, M. Uncertainty of dft calculated mechanical and structural properties of solids due to incompatibility of pseudopotentials and exchange–correlation functionals. *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 20, n. 21, p. 9734–9740, 2024. Citado na página 27.
- 107 ZUNGER, A.; KERKER, G.; COHEN, M. L. Calculation of the electronic properties of mo in a first-principles nonlocal-pseudopotential approach. *Physical Review B*, APS, v. 20, n. 2, p. 581, 1979. Citado na página 27.
- 108 THE crystallography of some m²⁺ borates. Citado na página 30.
- 109 CRYSTAL growth mechanisms of na₂b₄o₇ and pbb₄o₇ from their undercooled melts. Citado na página 30.
- 110 STRUCTURAL investigations of the tetraborates mB₄o₇. Citado na página 30.
- 111 PFROMMER, B. G.; CÔTÉ, M.; LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. Relaxation of crystals with the quasi-newton method. *Journal of Computational Physics*, Elsevier, v. 131, n. 1, p. 233–240, 1997. Citado na página 30.
- 112 NOVAIS, A. d. L. F. et al. Vidro de chumbo-fosfato pb₃ (po₄)₂ com altas dopagens de neodímio. Universidade Federal de Alagoas, 2015. Citado na página 32.
- 113 BITTENCOURT, L.; SANTOS, W.; MOUCHEREK, F.; MOREIRA, E.; BARBOSA, L.; AZEVEDO, D. First-principles calculations to investigate optoelectronic and thermodynamic properties of new 1t'-ruosse₂ hybrid monolayer. *International Journal of Modern Physics C*, World Scientific, 2023. Citado na página 36.

- 114 MOUCHEREK, F.; SANTOS, W.; NOVAIS, A.; MOREIRA, E.; AZEVEDO, D. Prediction of electronic and optical properties of monoclinic $1t'$ -phase $osse_2$ monolayer using dft principles. *Materials Today Communications*, Elsevier, p. 104764, 2022. Citado na página 36.
- 115 SANTOS, W.; MOUCHEREK, F.; DIAS, A.; MOREIRA, E.; AZEVEDO, D. $1t'$ -ruo 2 monolayer: First-principles study of excitonic, optoelectronic, vibrational, and thermodynamic properties. *Journal of Materials Research*, Springer, p. 1–13, 2023. Citado na página 36.
- 116 SANTOS, W.; MOUCHEREK, F.; DIAS, A. C.; MOREIRA, E.; AZEVEDO, D. Structural, optoelectronic, excitonic, vibrational, and thermodynamic properties of $1t'$ -oso2 monolayer via ab initio calculations. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 134, n. 7, 2023. Citado na página 36.
- 117 DANTAS, M.; FRAZAO, N.; AZEVEDO, D. L.; LIMA, J. R. Electronic, magnetic and optical properties of penta-bn2 nanoribbons: A first principles study. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 190, p. 110275, 2021. Citado na página 36.
- 118 LIU, Y.; SHAO, C.; YU, W.; GUI, Q.; ROBERTSON, J.; GUO, Y. Atomic-size dependence of the cohesive energy, bandgap, young's modulus, and raman frequency in different ma_2z_4 : A bond relaxation investigation. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 121, n. 24, 2022. Citado na página 36.
- 119 VASHIST, P.; PATIAL, B. S.; THAKUR, N. Synthesis and investigation of topological behaviour and structural modification in se-te-ge-bi nanostructured alloys. *Applied Surface Science Advances*, Elsevier, v. 8, p. 100220, 2022. Citado na página 36.
- 120 HAYAT, M. S.; KHALIL, R. A. A dft engineering of double halide type perovskites cs_2sicl_6 , cs_2gecl_6 , cs_2sncl_6 for optoelectronic applications. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 361, p. 115064, 2023. Citado na página 36.
- 121 SANTOS, W.; PEREIRA, M.; FRAZÃO, N.; MOREIRA, E.; AZEVEDO, D. $1t'$ -ruwte2 hybrid monolayer as a novel magnetic material: A first principles study. *Materials Today Communications*, Elsevier, v. 38, p. 107784, 2024. Citado na página 36.
- 122 GIANNOZZI, P.; BARONI, S. Density-functional perturbation theory. In: *Handbook of Materials Modeling: Methods*. [S.l.]: Springer, 2005. p. 195–214. Citado na página 37.
- 123 SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational materials science*, Elsevier, v. 49, n. 2, p. 299–312, 2010. Citado na página 42.
- 124 AMBROSCH-DRAXL, C.; SOFO, J. O. Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. *Computer physics communications*, Elsevier, v. 175, n. 1, p. 1–14, 2006. Citado na página 46.
- 125 SANTOS, W. O.; RODRIGUES, A. M.; NOVAIS, E. R. P. de; FRAZÃO, N. F.; NOVAIS, A. d. L. F.; SOUZA, D. do N. Dft and dfpt calculations of the structural, electronic, optical, vibrational and thermodynamic properties of silicon tetraborate. *Computational Condensed Matter*, Elsevier, v. 35, p. e00796, 2023. Citado na página 48.
- 126 LOUIS, H.; AGWAMBA, E. C.; CHUKWU, U. G.; OGUNWALE, G. J.; MAGU, T. O.; ADEYINKA, A. S. Modeling of the structural, optoelectronic, thermodynamic, dynamical

stability, and the hydrogen storage density of csnrx_3 ($x = \text{o, s, se and te}$) perovskites. *Chemistry of Inorganic Materials*, Elsevier, v. 1, p. 100007, 2023. Citado na página 48.

127 MERA, A.; REHMAN, M. A.; REHMAN, Z. ur. First-principles calculations to investigate the physical properties of lead-free double perovskites $\text{cs}_2\text{agxcl}_6$ ($x = \text{p, co, as, cd}$) for optoelectronic applications. *Chinese Journal of Physics*, Elsevier, v. 87, p. 268–283, 2024. Citado na página 48.

128 BARBOZA, C. A.; MOREIRA, E.; ALBUQUERQUE, E.; FULCO, U.; HENRIQUES, J.; ARAÚJO, A. Vibrational and thermodynamic properties of orthorhombic casno_3 from dft and dfpt calculations. Elsevier, 2015. Citado na página 48.

129 QUERNE, M. B. P. Estudo ab initio de materiais bidimensionais emergentes. Universidade Federal de São Carlos, 2023. Citado na página 49.

130 SILVA, M. B. d. Polimorfos do ácido bórico e metabórico: espectroscopia óptica e vibracional (ir/raman), e cálculos dft considerando ligações de hidrogênio e interações van der waals inter e intraplanares. 2018. Citado na página 49.

131 BARBOSA, L. d. S. Propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas de nanobelt de carbeto de silício. 2019. Citado na página 49.

132 MIRANDA, W. D. S. A. Novas estruturas moleculares: um estudo baseado na teoria do funcional da densidade. 2022. Citado na página 49.

133 KITTEL, C. *Introdução À Física Do Estado Sólido*. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000. Citado na página 51.

134 OLIVEIRA, I. S. *Introdução à física do estado sólido*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005. Citado na página 51.

135 WANG, X.; DUAN, L.; DONG, G.; WEI, P.; WANG, W.; WANG, L.; QIU, Y. Synthesis and characterization of nano/micro-structured crystalline germanium dioxide with novel morphology. *Chinese science bulletin*, Springer, v. 54, n. 16, p. 2810–2813, 2009. Citado na página 54.

136 MICOULAUT, M.; CORMIER, L.; HENDERSON, G. The structure of amorphous, crystalline and liquid geo_2 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 18, n. 45, p. R753, 2006. Citado na página 54.

137 RAHAMAN, I.; ELLIS, H. D.; ANDERSON, K.; SCARPULLA, M. A.; FU, K. Growth of geo_2 on r-plane and c-plane sapphires by mocvd. *ACS Applied Engineering Materials*, ACS Publications, 2024. Citado na página 54.

138 ABRISHAMI, F.; EBRAHIMIKIA, M.; RAFIEE, F. Nano $\text{tio}_2\text{-h}_3\text{bo}_3$ as an efficient and recycable catalyst for the synthesis of 5-substituted-1h-tetrazoles. *Iranian Journal of Catalysis*, Islamic Azad University, Shahreza Branch, v. 8, n. 2, p. 103–111, 2018. Citado na página 54.

139 HEMAM, R.; SINGH, L. R.; SINGH, S. D.; SHARAN, R. Preparation of cab_4o_7 nanoparticles doped with different concentrations of tb^{3+} : Photoluminescence and thermoluminescence/optically stimulated luminescence study. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 197, p. 399–405, 2018. Citado na página 54.

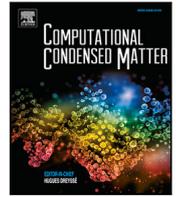
- 140 KOROLEVA, O. N.; SHTENBERG, M. V.; IVANOVA, T. N. The structure of potassium germanate glasses as revealed by raman and ir spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 510, p. 143–150, 2019. Citado na página 55.
- 141 İFLAZOĞLU, S.; KAFADAR, V. E.; YILMAZ, A. Thermoluminescence characterization of CaB_4O_7 : Al (cbt: Al) synthesized by solid-state method. *Optical Materials*, Elsevier, p. 116515, 2024. Citado na página 55.
- 142 LAUDISIO, G.; CATAURO, M. The non-isothermal devitrification of $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 6\text{GeO}_2$ glass. *Thermochimica acta*, Elsevier, v. 320, n. 1-2, p. 155–159, 1998. Citado na página 55.
- 143 HEMAM, R.; SINGH, L. R.; PRASAD, A. I.; GOGOI, P.; KUMAR, M.; CHOUGAONKAR, M.; SINGH, S. D.; SHARAN, R. Critical view on tl/osl properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ nanoparticles doped with cu, ag and co-doping cu, ag: dose response study. *Radiation Measurements*, Elsevier, v. 95, p. 44–54, 2016. Citado na página 55.
- 144 GE, W.; ZHANG, H.; LIN, Y.; HAO, X.; XU, X.; WANG, J.; LI, H.; XU, H.; JIANG, M. Preparation of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ thin films by chemical solution decomposition method. *Materials Letters*, Elsevier, v. 61, n. 3, p. 736–740, 2007. Citado na página 55.

Apêndice

Os estudos que compõem esta tese resultaram em publicações científicas nas seguintes revistas *Computational Condensed Matter*, no ano de 2023, o artigo intitulado *DFT and DFPT calculations of the structural, electronic, optical, vibrational and thermodynamic properties of silicon tetraborate*, essa revista é reconhecida por seu foco em métodos computacionais avançados para o estudo de materiais. Esse artigo aborda as simulações e os modelos teóricos empregados.

Em 2024, *Understanding the optoelectronic and vibrational properties of MB_4O_7 , using density functional theory, where $M = Yb$ or Ce* . foi publicado na revista *Optical Materials*, revista voltada para estudos sobre as propriedades ópticas e aplicações de materiais avançados.

Segue em anexo as primeiras páginas dos artigos. Essas publicações representam um passo importante para a validação e reconhecimento dos resultados deste trabalho, e promovem a disseminação de novos conhecimentos nas áreas de física da matéria condensada e ciência de materiais ópticos.



DFT and DFPT calculations of the structural, electronic, optical, vibrational and thermodynamic properties of silicon tetraborate

Willian Oliveira Santos^a, Aldimar Machado Rodrigues^{a,b}, Erico Raimundo Pereira de Novais^{c,*}, Nilton Ferreira Frazão^d, Andréa de Lima Ferreira Novais^e, Divanizia do Nascimento Souza^a

^a Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, Sergipe, Brazil

^b Instituto Federal do Pará, Altamira, Pará, Brazil

^c Faculdade de Física, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brazil

^d Unidade Acadêmica de Física e Matemática, Universidade Federal de Campina Grande, Laboratório de Simulação Computacional e Modelagem de Nanomateriais, Cuité, Paraíba, Brazil

^e Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

DFT
Optoelectronic and vibrational properties

ABSTRACT

In this study, the structural, mechanical, electronic, optical vibrational, and thermodynamic properties of a new crystalline material, silicon tetraborate (SiB_4O_7), were calculated using DFT and DFPT. This material may prove crucial for the development of devices with particular optical and electronic properties. We report here that the band gap calculated for SiB_4O_7 using the GGA-PBE functional was $E_g = 3.922$ eV which is consistent with the values found in the literature for similar materials, such as PbB_4O_7 . The band gap energy calculated using the HSE06 hybrid functional was $E_g = 5.120$ eV. Six prominent peaks were observed in the optical absorption spectrum of SiB_4O_7 . Based on the optimized structures, the elastic stiffness constants and the elastic compliance of the system were calculated using the stress-strain method. The mechanical properties of the orthorhombic- SiB_4O_7 , including the mechanical moduli (bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, and anisotropy), were evaluated using the Voigt-Reuss-Hill approach. The mechanical and vibrational properties, thermodynamic potentials, and calculated constant-volume specific heat can be used to predict the stability of the crystal phase. The breakthroughs and insights presented herein for this new material may help in the development of optoelectronic devices.

1. Introduction

First-principles calculations based on density functional theory (DFT) [1] can be used to study the geometric, energetic, linear optical, electronic, and vibrational behaviors of crystalline structures. Moreover, DFT can be used to understand the relationship between the optical responses and microscopic structures of nonlinear optical crystals, and especially borate-based materials, as they have superior transparency at wavelengths below 200 nm [2].

Crystal structures composed of tetraborates also exhibit good nonlinear optical properties, which allow the cationic sub-system to be modified [3]. This is because rare-earth ions are easy to incorporate, in addition to the optically induced elasto-optic effect, meaning that these materials can be used in multifunctional optoelectronic devices [4].

There is currently a great deal of interest in investigating materials formed from tetraborates since their optical and structural properties indicate that they can be used in dosimetric applications, as observed

for lithium tetraborate (LTB) and magnesium tetraborate (MTB). In view of this interest, it is important that a range of tetraborates are studied.

As an example, we note that MTB (MgB_4O_7) has a high detection sensitivity, and a high cross section for interaction with slow neutrons, in addition to ability to be converted into charged particles. When MTB is doped with rare earth ions such as cerium (Ce) and dysprosium (Dy), it is useful in optically luminescent stimulated dosimeters and neutron detectors due to its luminescence characteristics [5–8].

LTB (LiB_4O_7) has great potential as a radiation-resistant material for optical devices and thermoluminescent dosimetry in view of its biological tissue equivalence [9–14]. It is also a promising structure for acoustic and acousto-optic applications [9]. Although LTB is known to be a piezoelectric semiconductor, with extensive experimental mapping of the band structure [15,16], few studies have attempted a theoretical verification of this structure [17].

* Corresponding author.

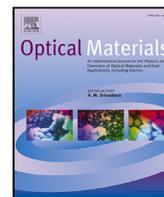
E-mail address: ericonovais@gmail.com (E.R.P. de Novais).

<https://doi.org/10.1016/j.cocom.2023.e00796>

Received 23 September 2022; Received in revised form 17 February 2023; Accepted 18 February 2023

Available online 23 February 2023

2352-2143/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.



Research article

Understanding the optoelectronic and vibrational properties of MB_4O_7 , using density functional theory, where $M = Yb$ or Ce

Willian O. Santos ^a, Allan W.S. Dos Santos ^a, Fernanda Carla Lima Ferreira ^b,
Erico Raimundo Pereira de Novais ^{b,*}, Aldimar Machado Rodrigues ^{c,d}, Nilton Ferreira Frazão ^e,
Andrea de Lima Ferreira Novais ^f, Divanizia do Nascimento Souza ^a

^a Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, Sergipe, Brazil

^b Faculdade de Física, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brazil

^c Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, CEP: 49.100-000, Sergipe, Brazil

^d Instituto Federal do Ceará, Boa Viagem, Brazil

^e Unidade Acadêmica de Física e Matemática, Universidade Federal de Campina Grande, Laboratório de Simulação Computacional e Modelagem de Nanomateriais, Cuité, Paraíba, Brazil

^f Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, Pará, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

DFT
Optoelectronic
PCE

ABSTRACT

This work aims to use density functional theory (DFT) and density functional perturbation theory (DFPT) to study the structure, optoelectronics, phonon dispersion and energetic stability of two new tetraborates, MB_4O_7 , where $M = Yb$ or Ce . The estimated values of the band gap energy (E_g) and power conversion efficiency (PCE) for the systems were calculated. The Shockley-Queisser was also taken into account to measure the maximum theoretical efficiency of a photovoltaic source cell based on a p-n union. The estimated average gap energy values for the YbB_4O_7 and CeB_4O_7 systems, calculated using the GGA-PBE, HSE06, and GGA+U functionals, were 3.64 eV and 0.97 eV, respectively. The average PCEs calculated for the YbB_4O_7 and CeB_4O_7 systems were 11.28% and 25.66%, respectively. The PCE and energy stability suggest that CeB_4O_7 may be a more viable candidate for a solar device than YbB_4O_7 , at least in terms of these specific parameters. The results reported here, as well as those related to absorption calculations, showed that the structures have optical responses in the visible region, suggesting that both systems can be used as optoelectronic devices and in solar cell designs.

1. Introduction

The constant energy needs of nations are caused by the economic growth of developing countries, an increase in the world population, and average income per capita [1,2].

Although categorized as exhaustible energy sources and recognized as major contributors to global warming, fossil fuels remain the predominant energy sources used worldwide. One way to solve the environmental problems resulting from the use of these fuels is the use of solar energy, an inexhaustible source of energy, which presents itself as a suitable alternative to compete with, or eventually replace, fossil fuels.

To make this replacement possible, several studies related to materials containing lanthanides have been carried out to develop low-cost, high-energy-performance photovoltaic (PV) cells [3–6].

Lanthanide ions, especially trivalent ones (Ln^{3+}), are highly stable when incorporated into a host network, they have large Stokes shifts,

and avoid self-absorption losses [7]. Lanthanides (III) possess unique optical properties that make them potentially useful in areas such as lighting [8], biological imaging [9], and solar energy conversion [10], making them essential for advancing the optical materials industry [8,9].

Luminescent down-shifting (DS) complexes, which are based on rare earths, are an important class of materials to be used in photovoltaic modules and have been investigated in recent years [11]. The doping of lanthanides in a crystalline matrix is a widely used technique to improve the optoelectronic properties of materials [12].

For example, doping of cerium (Ce) and dysprosium (Dy) in crystals is useful for creating optically stimulated luminescent dosimeters and neutron detectors, due to their luminescence characteristics [13–15]. Materials which are doped with erbium (Er), neodymium (Nd), samarium (Sm), gadolinium (Gd), europium (Eu), ytterbium (Yb), or terbium

* Corresponding author.

E-mail address: ericonovais@gmail.com (E.R.P. de Novais).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116210>

Received 31 March 2024; Received in revised form 14 September 2024; Accepted 30 September 2024

Available online 5 October 2024

0925-3467/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.