

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Gilvan de Jesus Pirôpo

**Polimorfismo Cristalino e Estrutura Eletrônica de Ortofosfatos sob Alta Pressão e Alta
Temperatura: Um Estudo de Primeiros Princípios**

São Cristóvão

2026

Gilvan de Jesus Pirôpo

Polimorfismo Cristalino e Estrutura Eletrônica de Ortofosfatos sob Alta Pressão e Alta Temperatura: Um Estudo de Primeiros Princípios

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador(a): Dr. Milan Lalic

São Cristóvão

2026

Declaração de uso de artigos publicados

Parte do conteúdo apresentado nesta tese foi previamente publicada nos seguintes artigos científicos:

G. J. Piropo, O. M. Sousa, F. O. Carvalho, A. F. Lima e M. V. Lalic, *Structural and electronic properties of $AP\text{O}_4$ ($A = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}$) orthophosphates under high pressure: a first-principles study*, **Physica Scripta**, vol. 100, n. 9, 095928 (2025). DOI: 10.1088/1402-4896/ae01f3.

G. J. Piropo, C. H. P. Silva, M. V. dos S. Rezende, A. F. Lima e M. V. Lalic, *Structural, electronic, and optical properties of polymorphic phases of the LiBaPO_4 compound*, **Solid State Communications**, vol. 406, 116193 (2025). DOI: 10.1016/j.ssc.2025.116193.

A reutilização do conteúdo nesta tese é realizada pelo próprio autor, exclusivamente para fins acadêmicos e não comerciais, com a devida atribuição às publicações originais. O uso do material está em conformidade com as políticas editoriais das respectivas revistas, que permitem a inclusão de artigos publicados, na íntegra ou em parte, em teses e dissertações para fins acadêmicos.

O conteúdo reproduzido corresponde aos textos científicos originalmente publicados, sem modificações de natureza conceitual ou científica, sendo realizadas apenas adaptações formais de formatação necessárias para a integração ao corpo da tese.

FOLHA RESERVADA PARA A FICHA CATALOGRÁFICA

ESPAÇO RESERVADO PARA A FOLHA DE APROVAÇÃO/ATA DE DEFESA

*Dedico este trabalho a mim mesmo, como reconhecimento pelo caminho percorrido.
À constância diante das dificuldades, à disciplina nos dias silenciosos
e à coragem de seguir mesmo quando o horizonte parecia incerto.
Esta tese é o registro de um percurso feito de quedas e recomeços,
de dúvidas e descobertas, de limites enfrentados e superados.
Que ela permaneça como memória de que a perseverança transforma
esforço em sentido, e que cada passo dado com honestidade intelectual
constrói, pouco a pouco, aquilo que somos capazes de nos tornar.*

AGRADECIMENTOS

Esta tese representa o culminar de uma trajetória de dedicação à Física, construída desde a curiosidade inicial na graduação até os desafios enfrentados no doutorado. Ela constitui não apenas o encerramento de uma etapa formal de formação, mas também o início de um compromisso permanente com o pensamento crítico, a busca pelo conhecimento e a responsabilidade de contribuir para a formação de novos cientistas.

Agradeço, de modo especial, ao meu orientador, Prof. Dr. Milan Lalic, pela orientação dedicada e pelo apoio constante. Sua confiança, amizade, paciência e compromisso acadêmico foram decisivos para o desenvolvimento deste trabalho e para a minha formação como pesquisador. Suas observações e questionamentos rigorosos contribuíram de maneira essencial para o aprimoramento científico e intelectual alcançado ao longo de todo este percurso acadêmico.

Estendo meus agradecimentos aos professores Dr. Adilmo Francisco de Lima e Dr. Nilson dos Santos Ferreira pela valiosa orientação, pelo incentivo e pela presença constante em momentos determinantes da minha trajetória acadêmica. Suas contribuições ultrapassam o âmbito estritamente científico, representando também apoio humano e inspiração profissional.

Registro sincero reconhecimento à minha família, que constitui a base afetiva e moral de toda a minha caminhada. Agradeço, em memória, ao meu pai, José de Souza Pirôpo Filho, cuja lembrança permanece como fonte de força e motivação. À minha mãe, Joana Araújo dos Santos, exemplo de determinação e amor incondicional, expresse profunda gratidão por sua firmeza e apoio inabalável. Agradeço ainda aos meus sobrinhos e sobrinhas: Alice, Nicolas Kauã, Luiz Carlos, Davi, Charlyson, Vitória, Pedro Lucas, Anthony Ryan e Ravi, que são motivo permanente de alegria e esperança.

Sou igualmente grato aos colegas e amigos da Pós-Graduação pelo convívio enriquecedor e pelo apoio mútuo ao longo das diferentes fases do doutorado. Agradeço especialmente aos doutores Janderson Ribeiro da Silva, Denisson Pereira Santos, John Matthias Attah-Baah, Daykson Neves Possidonio, Fellipe Oliveira Ferraz Silva, Leonardo dos Santos Vitória, Carlos Henrique Prado Silva, Luciano Paulo de Araújo Maia, Rafael Marllus dos Santos, Diego da Silva Evaristo, Clédson dos Santos e Anderson Tiago Nascimento da Silva, bem como aos mestrandos Jadson Ferreira Gois e William Alves de Oliveira, pela amizade, colaboração e companheirismo ao longo desta jornada acadêmica.

Agradeço ao psicólogo José Afonso pelo apoio fundamental no enfrentamento dos desafios pessoais e emocionais inerentes à vida acadêmica. Deixo meu reconhecimento e apreço aos alunos e alunas que a UFS me proporcionou ao longo dessa trajetória e que continuamente renovam minha vocação para o ensino e a pesquisa. Aos amigos Jonatas, Karla Thaís e Mikael, manifesto gratidão pela presença constante, pelas palavras de incentivo e pelo companheirismo.

Agradeço ao secretário da pós-graduação, Álvaro, e às secretárias da graduação, Thays

Fernanda, Adriana e Jessica, pela atenção e eficiência no suporte administrativo. Estendo esse agradecimento às equipes de limpeza, segurança, biblioteca e ao Restaurante Universitário (Resun), todos fundamentais para tornar o ambiente acadêmico mais acolhedor e funcional.

Agradeço ao CENAPAD da Unicamp pela infraestrutura computacional essencial e às agências CAPES, CNPq e FAPITEC/SE, pelo apoio financeiro indispensável à execução deste trabalho e à minha formação científica.

À Universidade Federal de Sergipe (UFS), instituição onde realizei o doutorado, agradeço a oportunidade de crescimento acadêmico e profissional, construída mesmo diante dos desafios e adversidades encontrados ao longo do percurso. À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), onde iniciei minha trajetória na Física, expresso reconhecimento pelas bases sólidas e pelas experiências formativas vividas durante a graduação.

Por fim, registro também meu reconhecimento aos desafios e obstáculos enfrentados ao longo do percurso. Cada adversidade contribuiu para o fortalecimento pessoal e científico que tornou possível a realização desta tese.

*“A complexidade da matéria é decifrada
pelo poder do conhecimento matemático,
onde cada elétron revela sua dança através
da densidade, e o universo se torna
compreensível.”*

— Inspirado em Walter Kohn

RESUMO

Esta tese abrange dois temas envolvendo uma classe de materiais denominada ortofosfatos, de grande interesse científico e tecnológico: (1) o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos APO_4 ($A = Sc, Lu, Y$) sob pressão hidrostática de até 100 GPa, e (2) a investigação das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do $LiBaPO_4$ em suas quatro fases cristalinas observadas experimentalmente até a temperatura de 1373 K. Todos os estudos foram realizados por meio de cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade. No primeiro tema, os resultados confirmam a sequência de transições de fase induzidas por pressão observada experimentalmente: zircon \rightarrow scheelite para $ScPO_4$ (com uma transição scheelite \rightarrow monazite prevista a 94 GPa), zircon \rightarrow monazite \rightarrow scheelite para YPO_4 , e zircon \rightarrow scheelite para $LuPO_4$. As pressões críticas calculadas, os colapsos de volume associados às transições e os módulos de compressibilidade de cada fase cristalina apresentam boa concordância com dados experimentais disponíveis. Verificou-se que, na fase zircon, dois conjuntos distintos de ligações A–O no dodecaedro AO_8 exibem compressibilidades significativamente diferentes. Esse comportamento foi explicado e relacionado a um aumento incomum do volume do poliedro AO_8 nas pressões críticas que desencadeiam a transição zircon \rightarrow scheelite. Na fase scheelite, por sua vez, ambos os conjuntos de ligações A–O apresentam compressibilidades aproximadamente iguais. Apesar das transições estruturais induzidas por pressão, todos os compostos exibem notável estabilidade eletrônica, com características de bandas consistentes, dominadas por estados $O\ 2p$ na banda de valência e estados $A\ d$ na banda de condução. O *band gap* aumenta com a pressão dentro de cada fase cristalina, mas diminui abruptamente nas pressões críticas, em decorrência da expansão do conjunto mais compressível de ligações A–O. Esses resultados evidenciam a elevada resistência mecânica à compressão e a estabilidade eletrônica dos ortofosfatos, reforçando seu potencial para aplicações sob condições extremas. No segundo tema, foram investigadas quatro fases cristalinas do $LiBaPO_4$ propostas experimentalmente: Cc, $P3_1c$, $P6_3$ e Pmcn. Uma descrição aprimorada da estrutura eletrônica das fases de baixa temperatura Cc e $P3_1c$ revelou *band gaps* largos e semelhantes ($\approx 7,6\ eV$) em ambas as fases, em contraste com relatos anteriores. Esse comportamento é consistente com os comprimentos similares das ligações Ba–O, que desempenham papel determinante na largura do *band gap*. Para as fases de alta temperatura, foram determinadas as posições atômicas das estruturas $P6_3$ e Pmcn. No entanto, devido a dificuldades de convergência e inconsistências estruturais associadas à fase Pmcn, propõe-se que o grupo espacial correto seja Pnma, o qual apresenta melhor concordância com os parâmetros de rede experimentais. A análise dos comprimentos de ligação, números de coordenação e valores de *band gap* sustenta uma sequência de transições de fase do tipo deslocativo (*displacive*) entre as fases Cc, $P3_1c$ e $P6_3$, uma vez que compartilham ambientes atômicos locais e estruturas eletrônicas semelhantes. Em contraste, a transição de $P6_3$ para Pnma é caracterizada como reconstrutiva, evidenciada pela mudança na coordenação do Li, por alterações significativas nos comprimentos das ligações Ba–O e por uma leve redução do *band gap*. Adicionalmente, foram

calculados os espectros de absorção óptica e refletividade para todas as quatro fases, os quais podem servir como referência teórica para futuras investigações experimentais.

Palavras-chave: ortofosfatos; transições de fase; estrutura eletrônica; cálculos DFT; propriedades ópticas; polimorfismo cristalino; pressão hidrostática.

ABSTRACT

This thesis addresses two research topics involving a class of materials known as orthophosphates, which are of significant scientific and technological interest: (1) the investigation of the structural and electronic properties of APO_4 compounds ($A = \text{Sc, Lu, Y}$) under hydrostatic pressure up to 100 GPa, and (2) the study of the structural, electronic, and optical properties of LiBaPO_4 across its four experimentally observed crystalline phases up to a temperature of 1373 K. All investigations were carried out using *ab initio* calculations based on density functional theory. In the first topic, the results confirm the sequence of pressure-induced phase transitions observed experimentally: zircon \rightarrow scheelite for ScPO_4 (with a scheelite \rightarrow monazite transition predicted at 94 GPa), zircon \rightarrow monazite \rightarrow scheelite for YPO_4 , and zircon \rightarrow scheelite for LuPO_4 . The calculated critical pressures, pressure-induced volume collapses, and bulk moduli for each crystalline phase are in good agreement with available experimental data. It was found that, in the zircon phase, two distinct sets of A–O bonds within the AO_8 dodecahedron exhibit significantly different compressibilities. This behavior was explained and correlated with an unusual increase in the AO_8 polyhedral volume at the critical pressures triggering the zircon \rightarrow scheelite phase transition. In the scheelite phase, both sets of A–O bonds display approximately equal compressibilities. Despite undergoing pressure-induced structural phase transitions, all compounds exhibit remarkable electronic stability, with consistent band characteristics dominated by O $2p$ states in the valence band and A d states in the conduction band. The *band gap* increases with pressure within each crystalline phase but decreases abruptly at the critical pressures due to the expansion of the more compressible set of A–O bonds. These findings highlight the exceptional mechanical resistance to compression and electronic stability of orthophosphates, supporting their potential for applications under extreme conditions. In the second topic, four crystalline phases of LiBaPO_4 proposed experimentally were investigated: Cc, $P3_1c$, $P6_3$, and Pmcn. An improved description of the electronic structure of the low-temperature Cc and $P3_1c$ phases revealed wide and nearly identical *band gaps* (≈ 7.6 eV) for both phases, in contrast to previous reports. This result is consistent with the similar Ba–O bond lengths, which play a key role in determining the *band-gap* width. For the high-temperature phases, the atomic positions of the $P6_3$ and Pmcn structures were determined. However, due to convergence issues and structural inconsistencies associated with the Pmcn phase, it is proposed that the correct space group is Pnma, which yields better agreement with experimental lattice parameters. Analysis of bond lengths, coordination numbers, and *band-gap* values supports a sequence of displacive phase transitions among the Cc, $P3_1c$, and $P6_3$ phases, as these structures share similar local atomic environments and electronic structures. In contrast, the transition from $P6_3$ to Pnma is characterized as reconstructive, evidenced by a change in Li coordination, significant modifications in Ba–O bond lengths, and a slight reduction in the *band gap*. In addition, optical absorption and reflectivity spectra were calculated for all four phases, providing theoretical guidance for future experimental investigations.

Keywords: orthophosphates; phase transitions; electronic structure; DFT calculations; optical properties; crystal polymorphism; hydrostatic pressure.

SUMÁRIO

	Introdução	15
I	FUNDAMENTOS TEÓRICOS E METODOLOGIA	17
1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
1.1	Teoria do Funcional da Densidade	19
1.1.1	Teoremas de Hohenberg–Kohn	19
1.1.2	Densidade eletrônica	20
1.1.3	Energia total como funcional da densidade	21
1.1.4	Sistema de Kohn–Sham	22
1.1.5	Funcionais de troca e correlação e escolhas adotadas	23
1.1.5.1	<i>Papel do funcional de troca e correlação no formalismo da DFT</i>	23
1.1.5.2	<i>Aproximações semilocais e limitações na descrição do gap eletrônico</i>	23
1.1.5.3	<i>Potencial de troca modificado de Becke–Johnson (mBJ)</i>	24
1.1.5.4	<i>Funcional GLLB-SC e a descontinuidade do derivativo</i>	25
1.1.5.5	Estratégia conceitual adotada nesta tese	25
1.2	Propriedades estruturais, estabilidade e transições de fase	26
1.2.1	Estabilidade estrutural e formulação termodinâmica	26
1.2.2	Energia total, volume e equilíbrio mecânico sob pressão hidrostática	26
1.2.3	Entalpia e critério de estabilidade sob pressão	27
1.2.4	Transições estruturais induzidas por pressão	27
1.3	Estrutura eletrônica	28
1.3.1	O problema eletrônico em potenciais periódicos	29
1.3.2	Estrutura de bandas como objeto quântico e geométrico	30
1.3.3	Ocupação eletrônica e energia de Fermi	31
1.3.4	Densidade de estados eletrônicos como projeção em energia	32
1.3.5	Densidade eletrônica no estado fundamental	33
1.4	Propriedades ópticas	34
1.5	Metodologia Computacional	36
1.5.1	CASTEP	36
1.5.2	Pseudopotenciais	38
1.5.2.1	Pseudopotenciais norm-conserving	38
1.5.2.2	Pseudopotenciais ultrasoft	39
1.5.3	WIEN2k	39
1.5.4	Métodos <i>full-potential</i> LAPW e APW+lo conforme implementados no WIEN2k	40

II	RESULTADOS E CONCLUSÕES	42
2	RESULTADOS	43
2.1	Resultados do estudo dos compostos $AP\text{O}_4$ ($A = \text{Sc, Lu, Y}$) sob alta pressão	43
2.1.1	Motivação para o estudo dos ortofosfatos $AP\text{O}_4$ sob pressão	43
2.1.2	Estrutura e detalhes computacionais	45
2.1.3	Transições de fase induzidas por pressão	47
2.1.4	Propriedades estruturais sob compressão	51
2.1.5	Propriedades eletrônicas sob pressão	60
2.2	Resultados do estudo do composto LiBaPO_4	73
2.2.1	Motivação para o estudo do LiBaPO_4	73
2.2.2	Detalhes computacionais do LiBaPO_4	75
2.2.3	Propriedades estruturais do LiBaPO_4	77
2.2.4	Propriedades eletrônicas do LiBaPO_4	82
2.2.5	Propriedades ópticas do LiBaPO_4	85
2.2.6	Síntese dos resultados do LiBaPO_4	90
3	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	92
	Bibliografia	95
	APÊNDICES	106
	APÊNDICE A – REDUÇÃO DO HAMILTONIANO AO PROBLEMA ELETRÔNICO	107
	APÊNDICE B – FORMULAÇÃO DO POTENCIAL EXTERNO	109
	APÊNDICE C – DEMONSTRAÇÃO DOS TEOREMAS DE HOHENBERG– KOHN	111
	APÊNDICE D – DENSIDADE ELETRÔNICA	113
	APÊNDICE E – CONSTRUÇÃO DO FUNCIONAL UNIVERSAL DE HOHENBERG–KOHN	115
	APÊNDICE F – DEDUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE KOHN–SHAM	117
	APÊNDICE G – POSIÇÕES ATÔMICAS EM SCPO_4 , YPO_4 E LUPO_4	119
	APÊNDICE H – ÍNDICES DE DISTORÇÃO DOS POLIEDROS AO_8	122

INTRODUÇÃO

O estudo de materiais cristalinos sob condições extremas oferece um contexto físico particularmente adequado para investigar as relações entre estrutura, estabilidade termodinâmica e organização eletrônica em sólidos. Além do interesse fundamental, os materiais que exibem alta estabilidade mecânica e eletrônica em regimes de alta pressão e temperatura tornam-se relevantes tanto em contextos tecnológicos, como matrizes ópticas e fósforos, quanto em contextos geofísicos sob condições extremas. Nesse cenário, a pressão hidrostática e a temperatura emergem como variáveis termodinâmicas capazes de induzir transformações estruturais entre diferentes simetrias cristalinas, viabilizando o acesso teórico e experimental a múltiplas fases de um mesmo composto.

Os ortofosfatos, de fórmula geral APO_4 , em que A representa um cátion trivalente, geralmente pertencente ao grupo das terras raras, constituem uma classe de materiais que cristalizam em estruturas distintas. Em função do raio iônico do cátion A , esses compostos adotam, em condições ambientes, estruturas dos tipos *zircon* ou *monazite* [1]. Experimentos sob alta pressão mostram que tais sistemas podem sofrer transições estruturais envolvendo principalmente as fases *zircon*, *scheelite* e *monazite*, acompanhadas por colapsos volumétricos e por rearranjos significativos nos ambientes de coordenação catiônica [2, 3, 4, 5, 6]. Estudos baseados em difração de raios X sob compressão hidrostática demonstraram, por exemplo, que YPO_4 e $ErPO_4$ sofrem transições *zircon* \rightarrow *monazite* em pressões da ordem de 17–20 GPa [2, 3], enquanto compostos como $YbPO_4$, $LuPO_4$ e $ScPO_4$ evoluem para a fase *scheelite* em regimes comparáveis de pressão [4, 5, 6]. Em $TbPO_4$ e $DyPO_4$, além da sequência de fases, evidenciou-se a influência de condições não hidrostáticas sobre a estabilidade relativa das estruturas de alta pressão [7, 8]. Essas transformações são acompanhadas por descontinuidades volumétricas apreciáveis e por mudanças marcantes nos ambientes de coordenação do cátion trivalente, refletindo uma reorganização profunda dos poliedros AO_n que constituem os blocos estruturais fundamentais desses materiais.

Nesta tese são investigadas, por meio de cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade, as propriedades estruturais e eletrônicas dos ortofosfatos APO_4 com $A = Sc, Y, Lu$ sob pressão hidrostática de até 100 GPa. Esses compostos cristalizam na fase *zircon* em condições ambientes e exibem sequências distintas de transições de fase sob compressão. O trabalho concentra-se na caracterização das transformações estruturais, na análise das deformações locais dos poliedros de coordenação e na evolução da estrutura eletrônica associada a essas mudanças, buscando estabelecer relações diretas entre resposta mecânica, estabilidade estrutural e propriedades eletrônicas.

Os compostos de outra família de ortofosfatos ternários $ABPO_4$, também cristalizam em diferentes estruturas em função do tamanho relativo dos cátions e da temperatura. Um desses compostos é abordado nesta tese como uma manifestação complementar do problema físico

tratado nos compostos APO_4 , a saber, a resposta estrutural, eletrônica e óptica a condições termodinâmicas extremas que se referem às altas temperaturas. O LiBaPO_4 apresenta quatro fases cristalinas propostas experimentalmente, Cc , $P3_1c$, $P6_3$ e $Pm\bar{c}n$, duas estáveis à temperatura ambiente e duas observadas em regimes de alta temperatura. Para esse sistema são investigadas, em todas as fases, as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas, com ênfase na caracterização dos ambientes de coordenação, na descrição consistente do *band gap* e na natureza das transições entre as diferentes simetrias cristalinas. Do ponto de vista experimental, a sequência completa de fases do LiBaPO_4 foi estabelecida apenas recentemente por Kim *et al.* [9], por meio de difração de raios X em função da temperatura até 1373 K, revelando as transições $Cc \rightarrow P3_1c$ (523 K), $P3_1c \rightarrow P6_3$ (1023 K) e $P6_3 \rightarrow Pm\bar{c}n$ (1223 K). A estrutura das fases Cc e $P3_1c$ foi completamente caracterizada em condições ambientes, incluindo posições atômicas e parâmetros de rede, enquanto, para as fases de alta temperatura apenas os parâmetros de rede foram reportados. Embora haja intenso interesse nas propriedades fotoluminescentes do LiBaPO_4 dopado por terras raras [10, 11], a literatura apresenta poucos estudos dedicados à descrição de sua estrutura eletrônica e de suas propriedades ópticas em nível de primeiros princípios [12].

O objetivo desta tese é, portanto, estabelecer uma descrição baseada em primeiros princípios da resposta estrutural e eletrônica de ortofosfatos sob condições extremas, considerando, de um lado, compostos APO_4 submetidos a alta pressão hidrostática e, de outro, o polimorfismo cristalino do LiBaPO_4 evidenciado em altas temperaturas. Ao longo do trabalho são analisadas as transformações estruturais induzidas por pressão ou temperatura, as deformações locais dos motivos cristalinos e a evolução das propriedades eletrônicas associadas a essas transformações. Embora transições estruturais em ortofosfatos tenham sido observadas e caracterizadas experimentalmente, falta na literatura uma descrição unificada, em nível de primeiros princípios, que correlacione sistematicamente as deformações locais dos poliedros com estabilidade estrutural e a estrutura eletrônica sob condições extremas. Essa descrição é essencial tanto para a compreensão de sólidos iônicos quanto para a interpretação de resultados experimentais.

A tese está organizada da seguinte forma. No capítulo 1 são apresentados os fundamentos teóricos que sustentam a abordagem adotada, incluindo a formulação da Teoria do Funcional da Densidade, a descrição de propriedades estruturais em sólidos cristalinos, os critérios termodinâmicos de estabilidade sob pressão e os conceitos essenciais de estrutura eletrônica, propriedades ópticas e metodologia adotada. O capítulo 2 é dividido em duas partes: a primeira dedicada aos resultados dos estudos com ortofosfatos APO_4 com $A = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$ sob alta pressão, onde são analisadas as transições de fase, as propriedades estruturais sob compressão e a evolução da estrutura eletrônica; e a segunda parte, que trata dos resultados do estudo relacionado ao composto LiBaPO_4 , abordando suas fases cristalinas e respectivas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas. Por fim, no capítulo 3 são sintetizadas as principais conclusões e discutidas perspectivas para trabalhos futuros.

Parte I

Fundamentos Teóricos e Metodologia

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A formulação quântica completa de um sistema cristalino envolve, em princípio, a dinâmica acoplada de elétrons e núcleos, descrita por um Hamiltoniano de muitos corpos que inclui explicitamente os termos cinéticos de ambas as espécies e todas as interações coulombianas correspondentes. A grande diferença entre as massas nucleares e eletrônicas estabelece, contudo, uma separação natural de escalas temporais, na qual os elétrons respondem de forma significativamente mais rápida às variações nas posições dos núcleos. Essa separação fundamenta a aproximação de Born–Oppenheimer [13, 14], que constitui a base conceitual para a descrição eletrônica de sólidos cristalinos no estado fundamental.

No âmbito dessa aproximação, o problema quântico completo é reduzido à resolução de um Hamiltoniano eletrônico efetivo, no qual as coordenadas nucleares são tratadas como parâmetros externos fixos. Para uma dada configuração nuclear, o subsistema eletrônico é descrito pela equação de autovalor

$$\hat{H}_e(\vec{r}; \vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}; \vec{R}), \quad (1.1)$$

na qual \vec{r} representa o conjunto das coordenadas eletrônicas e \vec{R} o conjunto das coordenadas nucleares. Nesse Hamiltoniano, o termo cinético nuclear é omitido, e as coordenadas nucleares atuam apenas como parâmetros externos. A dedução formal dessa equação a partir do Hamiltoniano completo de muitos corpos é apresentada no Apêndice A. A energia eletrônica $E_e(\vec{R})$ obtida define a superfície de energia potencial associada ao subsistema nuclear e desempenha papel central na determinação das propriedades estruturais de equilíbrio.

Em sistemas cristalinos ideais, essa formulação permite tratar as propriedades estruturais como propriedades de estado fundamental, determinadas a partir da minimização da energia total em função dos parâmetros de rede e das posições atômicas. Uma vez estabelecida a geometria de equilíbrio, as propriedades eletrônicas são obtidas a partir da solução do problema eletrônico correspondente, no qual o potencial externo reflete a periodicidade da rede cristalina e a composição química do material.

No contexto desta tese, a aproximação de Born–Oppenheimer é adotada em sua forma adiabática usual, de modo que todas as grandezas físicas investigadas são derivadas exclusivamente da estrutura eletrônica associada ao estado fundamental. A descrição eletrônica é realizada assumindo núcleos imóveis e ausência de acoplamento explícito entre graus de liberdade eletrônicos e vibracionais. Essa hipótese é adequada para a análise de propriedades estruturais estáticas no limite de temperatura zero, na descrição da estrutura de bandas e no estudo de propriedades ópticas associadas a transições interbanda em condições próximas ao equilíbrio.

É importante ressaltar que essa aproximação impõe limitações bem definidas ao alcance físico dos resultados obtidos. Efeitos associados a fônons, renormalizações eletrônicas induzidas por vibrações da rede e dependências explícitas com a temperatura não são tratados diretamente.

Consequentemente, as propriedades calculadas devem ser interpretadas como propriedades intrínsecas do sistema no limite de temperatura zero e na ausência de efeitos dinâmicos nucleares. Ainda assim, a solução obtida fornece a base necessária para que fenômenos associados à dinâmica nuclear possam ser incorporados posteriormente por meio de extensões apropriadas, como teorias de fônons, correções vibracionais ou abordagens estatísticas a temperatura finita.

Nesse formalismo, o Hamiltoniano eletrônico efetivo depende apenas das coordenadas eletrônicas, sendo completamente determinado pela estrutura cristalina considerada. Essa redução do problema completo estabelece o vínculo direto entre a estrutura atômica e a estrutura eletrônica do sistema e fornece a base conceitual para a aplicação da Teoria do Funcional da Densidade, discutida na seção seguinte, assim como para a escolha dos métodos numéricos empregados na determinação das propriedades físicas analisadas ao longo desta tese.

1.1 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [15, 16] constitui o procedimento teórico central utilizado nesta tese para a descrição da estrutura eletrônica de sistemas cristalinos no estado fundamental. No contexto da aproximação de Born–Oppenheimer estabelecida anteriormente, a DFT permite reformular o problema de muitos elétrons interagentes em termos de uma grandeza escalar definida no espaço tridimensional, a densidade eletrônica, tornando o tratamento viável computacionalmente sem perda de rigor conceitual no que diz respeito às propriedades de equilíbrio.

Nesta seção, apresenta-se a formulação operacional da DFT tal como empregada ao longo do trabalho, com ênfase nos pressupostos formais, nas quantidades fisicamente bem definidas e nas limitações inerentes ao método. As deduções matemáticas detalhadas associadas a cada etapa do formalismo estão apresentadas em apêndices, conforme indicado oportunamente no texto.

1.1.1 Teoremas de Hohenberg–Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade fundamenta-se em dois teoremas estabelecidos por Hohenberg e Kohn que garantem que a descrição completa de um sistema eletrônico interagente no estado fundamental não degenerado pode ser realizada a partir de sua densidade eletrônica, podendo estender-se, sob hipóteses adicionais, a estados degenerados por meio de formulações em *ensemble*. Esses teoremas fornecem a base lógica que justifica a reformulação do problema quântico de muitos elétrons em termos de uma grandeza escalar definida no espaço real, substituindo a função de onda de muitos corpos como variável fundamental.

Teorema 1.1.1 (Hohenberg–Kohn I). *O potencial externo $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ sentido pelos elétrons em um sistema eletrônico interagente no estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$, à exceção de uma constante aditiva.*

Esse resultado estabelece a unicidade do potencial externo associado a uma dada densidade eletrônica no estado fundamental. Como consequência direta, o Hamiltoniano eletrônico completo é determinado univocamente pela densidade eletrônica, o que implica que todas as propriedades observáveis do sistema no estado fundamental podem, em princípio, ser expressas como funcionais únicos da densidade, desde que a densidade seja fisicamente admissível. A forma explícita do potencial externo gerado pelos núcleos fixos é apresentada no Apêndice B. Essa propriedade dispensa a necessidade de recorrer explicitamente à função de onda de muitos corpos para a descrição formal das propriedades de equilíbrio.

Teorema 1.1.2 (Hohenberg–Kohn II). *Pode-se definir um funcional universal da energia $E[\rho(\vec{r})]$ em termos da densidade eletrônica do sistema. Para qualquer potencial externo específico $v_{\text{ext}}(\vec{r})$, a energia exata do estado fundamental é o valor mínimo desse funcional, e a densidade $\rho(\vec{r})$ que o minimiza coincide com a densidade exata do estado fundamental do sistema eletrônico.*

O segundo teorema introduz um princípio variacional para a densidade eletrônica, estabelecendo que o problema quântico de muitos elétrons pode ser reformulado como um problema de minimização funcional. Esse resultado fundamenta os métodos práticos de determinação do estado fundamental na Teoria do Funcional da Densidade e justifica a busca pela densidade eletrônica que minimiza a energia total como procedimento central da teoria. As demonstrações matemáticas dos Teoremas 1 e 2 de Hohenberg–Kohn são apresentadas no Apêndice C.

1.1.2 Densidade eletrônica

Em decorrência direta dos Teoremas de Hohenberg–Kohn, a densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho(\vec{r})$, constitui a variável fundamental na descrição de sistemas eletrônicos interagentes. A unicidade da correspondência entre densidade e potencial externo garante que a densidade determina completamente o Hamiltoniano eletrônico e, conseqüentemente, todas as propriedades observáveis do sistema no estado fundamental.

A densidade eletrônica é definida como o valor esperado do operador densidade no estado fundamental e satisfaz a condição de normalização

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N, \quad (1.2)$$

sendo N o número total de elétrons. No contexto variacional da DFT, admitem-se ocupações fracionárias quando necessário, em particular em formulações em *ensemble* [17, 18]. Trata-se de uma grandeza escalar definida no espaço tridimensional, que concentra toda a informação relevante para a descrição eletrônica no formalismo da teoria.

A relação formal entre a densidade eletrônica e a função de onda de muitos corpos é obtida pela integração das coordenadas eletrônicas excedentes da função de onda total. A formulação matemática dessa relação, bem como as condições associadas à admissibilidade física da densidade, são apresentadas no Apêndice D. A adoção da densidade como variável fundamental

implica uma redução drástica da complexidade do problema quântico original: enquanto a função de onda de muitos corpos depende de um número de variáveis que cresce com o número de partículas, a densidade permanece definida no espaço tridimensional, independentemente do tamanho do sistema.

Essa reformulação decorre diretamente da estrutura formal da teoria e não introduz aproximações adicionais no formalismo exato de Hohenberg–Kohn. As aproximações surgem apenas na escolha prática do funcional de troca e correlação [19]. Ao longo desta tese, a densidade eletrônica é tratada como a grandeza primária a partir da qual são determinadas a energia total, as propriedades estruturais de equilíbrio e a estrutura eletrônica. As quantidades físicas analisadas nos capítulos subsequentes são, portanto, entendidas como funcionais da densidade eletrônica do estado fundamental.

1.1.3 Energia total como funcional da densidade

No formalismo da Teoria do Funcional da Densidade, a energia total de um sistema eletrônico interagente no estado fundamental é expressa como um funcional da densidade eletrônica. Essa formulação decorre diretamente dos Teoremas de Hohenberg–Kohn e estabelece que a determinação das propriedades de equilíbrio do sistema pode ser reduzida à minimização de um funcional escalar definido no espaço tridimensional.

De forma geral, a energia total pode ser escrita como

$$E[\rho] = T\rho + V_{\text{ext}}[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (1.3)$$

em que $T[\rho]$ representa a energia cinética eletrônica, $V_{\text{ext}}[\rho]$ a interação com o potencial externo imposto pelos núcleos fixos, e $V_{ee}[\rho]$ as interações elétron–elétron. O termo $V_{\text{ext}}[\rho]$ é conhecido explicitamente, enquanto as contribuições associadas à energia cinética e às interações eletrônicas não admitem, em geral, expressões fechadas simples em termos da densidade.

Para viabilizar a aplicação prática da teoria, introduz-se a decomposição padrão de Kohn–Sham [16],

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1.4)$$

na qual $T_s[\rho]$ é a energia cinética de um sistema fictício de elétrons não interagentes com a mesma densidade do sistema real, $E_H[\rho]$ corresponde ao termo de Hartree associado à repulsão coulombiana clássica, e $E_{xc}[\rho]$ reúne todas as contribuições de troca e correlação não contidas nos demais termos. Essa decomposição não introduz aproximações adicionais no formalismo exato da DFT, desde que o funcional exato de troca e correlação seja conhecido.

Toda a complexidade associada aos efeitos quânticos de muitos corpos relevantes no estado fundamental é concentrada no funcional $E_{xc}[\rho]$, cuja forma exata permanece desconhecida e deve ser aproximada em aplicações práticas. A construção formal do funcional universal de Hohenberg–Kohn e a definição explícita dos termos que compõem a energia total são apresentadas no Apêndice E.

No contexto desta tese, o funcional de energia total constitui o ponto de partida para a determinação da densidade eletrônica de equilíbrio por meio de procedimentos variacionais. A forma específica adotada para o funcional de troca e correlação e suas implicações físicas são discutidas na seção seguinte.

1.1.4 Sistema de Kohn–Sham

A formulação operacional da Teoria do Funcional da Densidade é viabilizada pela introdução do sistema auxiliar de Kohn–Sham [16], no qual o problema de muitos elétrons interagentes é mapeado em um problema equivalente de partículas não interagentes que reproduzem exatamente a densidade eletrônica do sistema real no estado fundamental. Essa construção preserva o conteúdo formal estabelecido pelos Teoremas de Hohenberg–Kohn e permite a determinação prática da densidade eletrônica por meio da resolução de equações de uma partícula definidas em um potencial efetivo dependente da própria densidade.

Nesse formalismo, a densidade eletrônica é expressa em termos de um conjunto de orbitais de uma partícula, segundo

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\phi_i^{KS}(\vec{r})|^2, \quad (1.5)$$

em que f_i são os fatores de ocupação e $\phi_i^{KS}(\vec{r})$ os orbitais de Kohn–Sham. Esses orbitais são obtidos como soluções das equações

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ext}}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(\vec{r}), \quad (1.6)$$

sendo ε_i os autovalores associados.

O potencial efetivo reúne todas as contribuições relevantes para o estado fundamental: o termo externo $v_{\text{ext}}(\vec{r})$, o potencial de Hartree $v_H(\vec{r})$ e o potencial de troca e correlação,

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (1.7)$$

que concentra todos os efeitos quânticos não capturados pelos demais termos, incluindo a diferença entre a energia cinética do sistema real e a do sistema auxiliar não interagente.

As equações de Kohn–Sham constituem um conjunto de equações não lineares acopladas, pois o potencial efetivo depende explicitamente da densidade construída a partir dos próprios orbitais solução. A determinação do estado fundamental requer, portanto, um procedimento autoconsistente: parte-se de uma densidade inicial, constrói-se o potencial efetivo, resolvem-se as equações de Kohn–Sham e atualiza-se a densidade até que critérios de convergência sejam satisfeitos. O estado convergido corresponde à densidade que minimiza o funcional de energia total no âmbito do formalismo adotado.

Do ponto de vista formal, o sistema de Kohn–Sham não introduz aproximações adicionais além daquelas implícitas no funcional de troca e correlação escolhido. A equivalência entre o

sistema real interagente e o sistema auxiliar não interagente é assegurada pela construção de $E_{xc}[\rho]$, que concentra toda a complexidade associada aos efeitos de muitos corpos relevantes no estado fundamental. As limitações práticas do método decorrem exclusivamente da necessidade de empregar aproximações para esse funcional, cuja forma exata permanece desconhecida.

A dedução formal das equações de Kohn–Sham a partir do princípio variacional, bem como a introdução explícita dos multiplicadores de Lagrange associados às condições de ortonormalidade dos orbitais, são apresentadas no Apêndice F. No corpo desta tese, o formalismo é empregado em sua forma operacional, com a adoção de funcionais de troca e correlação adequados à descrição das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas investigadas.

No caso de sistemas cristalinos periódicos, as equações de Kohn–Sham são resolvidas explorando a periodicidade da rede, com a expansão dos orbitais em bases apropriadas e a amostragem do espaço recíproco. Os aspectos numéricos associados à discretização, à escolha da base e aos critérios de convergência são discutidos no capítulo metodológico, em consonância com o escopo físico estabelecido neste capítulo.

1.1.5 Funcionais de troca e correlação e escolhas adotadas

1.1.5.1 *Papel do funcional de troca e correlação no formalismo da DFT*

No formalismo da Teoria do Funcional da Densidade, conforme estabelecido pelos teoremas de Hohenberg–Kohn e pela construção de Kohn–Sham, toda a complexidade associada às interações eletrônicas de muitos corpos é formalmente incorporada ao funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ [15, 16, 20, 14]. O potencial funcional associado,

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})},$$

reúne simultaneamente os efeitos quânticos de troca impostos pelo princípio de exclusão de Pauli e as correlações eletrônicas além do campo médio de Hartree. Embora a existência de um funcional exato seja garantida pelo procedimento formal da teoria, sua forma analítica permanece desconhecida [20, 14], de modo que qualquer aplicação prática da DFT depende necessariamente da adoção de aproximações controladas para $E_{xc}[\rho]$.

A escolha dessas aproximações não é neutra. Diferentes funcionais capturam de maneira desigual propriedades estruturais, energéticas e espectrais, refletindo o fato de que aproximações distintas enfatizam aspectos físicos não equivalentes da interação eletrônica [21]. Assim, a fidelidade dos resultados obtidos em cálculos de primeiros princípios é condicionada diretamente pela natureza do funcional de troca e correlação adotado.

1.1.5.2 *Aproximações semilocais e limitações na descrição do gap eletrônico*

As aproximações semilocais constituem os níveis mais consolidados da hierarquia de funcionais de troca e correlação. O nível mais simples é a Aproximação da Densidade Local

(LDA), na qual o funcional é construído assumindo que, localmente, o sistema pode ser descrito como um gás homogêneo de elétrons [16, 22, 23],

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{HEG}}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (1.8)$$

Apesar de negligenciar explicitamente as variações espaciais da densidade, essa aproximação fornece descrições fisicamente consistentes de propriedades estruturais em sólidos densamente empacotados [21, 14].

As Aproximações de Gradiente Generalizado (GGA) estendem esse formalismo ao incorporar a dependência explícita nas variações espaciais da densidade [24],

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (1.9)$$

Funcionais do tipo GGA, em particular em formulações otimizadas para sólidos, apresentam desempenho robusto na determinação de parâmetros de rede, volumes e módulos elásticos.

Apesar desse sucesso estrutural, LDA e GGA compartilham uma limitação conceitual fundamental na descrição de excitações eletrônicas. O potencial de troca e correlação obtido a partir desses funcionais é uma função contínua da densidade, carecendo da descontinuidade derivativa exata associada à variação do número de partículas. Em consequência, os autovalores de Kohn–Sham não correspondem rigorosamente às energias de adição e remoção de elétrons, conduzindo à subestimação sistemática do *gap* eletrônico fundamental em semicondutores e isolantes. Essa limitação é intrínseca à natureza local ou semilocal dessas aproximações.

1.1.5.3 Potencial de troca modificado de Becke–Johnson (mBJ)

Quando a descrição quantitativa do *gap* eletrônico e do alinhamento relativo entre bandas de valência e condução assume papel central, torna-se necessário recorrer a aproximações que atuem diretamente no nível do potencial efetivo de Kohn–Sham. Entre essas abordagens destaca-se o potencial modificado de Becke–Johnson na formulação de Tran e Blaha [25]. O potencial mBJ não é obtido como derivada funcional de um funcional explícito de energia, sendo construído diretamente no nível do potencial efetivo,

$$v_{x,\sigma}^{\text{mBJ}}(\vec{r}) = c v_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2 t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}}. \quad (1.10)$$

Na qual $v_{x,\sigma}^{\text{mBJ}}(\vec{r})$ denota o potencial de troca Tran–Blaha modified Becke–Johnson (mBJ) para o canal de spin σ , enquanto $v_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\vec{r})$ representa o potencial de troca de Becke–Roussel correspondente. O parâmetro adimensional c controla a interpolação entre esses termos. A grandeza $\rho_{\sigma}(\vec{r})$ é a densidade eletrônica local do spin σ , e $t_{\sigma}(\vec{r})$ denota a densidade local de energia cinética associada a esse canal, definida em termos das orbitais de Kohn–Sham. Os fatores numéricos π , $5/12$ e 2 decorrem da construção analítica do potencial e asseguram a correta dimensionalidade de $v_{x,\sigma}^{\text{mBJ}}$. O quociente $t_{\sigma}(\vec{r})/\rho_{\sigma}(\vec{r})$ introduz informação local sobre o

caráter itinerante ou localizado dos elétrons, de modo que o potencial mBJ responde ao grau de inomogeneidade da densidade eletrônica. A dependência explícita da energia cinética local permite ao potencial mBJ distinguir regiões de caráter eletrônico mais localizado e mais itinerante, resultando em uma descrição aprimorada do fundo da banda de condução e, conseqüentemente, do *gap* eletrônico em uma ampla classe de sólidos [25, 26]. Por não estar associado a um funcional de energia total bem definido, o mBJ é empregado exclusivamente para a análise eletrônica, não sendo utilizado na determinação de geometrias de equilíbrio.

1.1.5.4 Funcional GLLB-SC e a descontinuidade do derivativo

Uma abordagem conceitualmente distinta é fornecida pelo funcional GLLB-SC, derivado da formulação original de Gritsenko *et al.* e estendido para sólidos cristalinos [27, 28]. Nessa construção, o potencial de troca e correlação pode ser escrito esquematicamente como

$$v_{xc,\sigma}^{\text{GLLB-SC}}(\vec{r}) = v_{x,\sigma}^{\text{Slater}}(\vec{r}) + v_{x,\sigma}^{\text{resp}}(\vec{r}) + v_{c,\sigma}^{\text{PBEsol}}(\vec{r}), \quad (1.11)$$

em que $v_{x,\sigma}^{\text{Slater}}(\vec{r})$ corresponde à aproximação local para o potencial de troca exato introduzida por Slater no contexto do método $X\alpha$ [29], representando o limite local do potencial de troca de Hartree–Fock expresso em termos da densidade eletrônica. O termo $v_{c,\sigma}^{\text{PBEsol}}(\mathbf{r})$ representa o potencial de correlação derivado do funcional PBEsol, incorporando efeitos de correlação eletrônica de muitos corpos no regime de densidades lentamente variáveis, característico de sólidos cristalinos. Esse termo complementa os termos de troca, assegurando uma descrição balanceada das interações eletrônicas além do limite de troca local. O termo de resposta $v_{x,\sigma}^{\text{resp}}(\vec{r})$ depende explicitamente dos autovalores ocupados de Kohn–Sham e conduz, de forma natural, a uma estimativa explícita da descontinuidade do potencial de troca e correlação, Δ_{xc} . Nesse contexto, o *gap* fundamental pode ser expresso como

$$E_g = E_g^{\text{KS}} + \Delta_{xc}, \quad (1.12)$$

fornecendo uma interpretação física direta para a origem do erro sistemático de *gap* em funcionais semilocais, mantendo simultaneamente custo computacional comparável ao de GGAs avançadas [28].

1.1.5.5 Estratégia conceitual adotada nesta tese

A utilização concomitante de diferentes funcionais de troca e correlação ao longo desta tese reflete uma escolha conceitualmente fundamentada e alinhada com o próprio formalismo de Kohn–Sham [20, 14]. Funcionais semilocais são empregados para estabelecer de forma robusta as propriedades estruturais de equilíbrio e as tendências relativas entre fases e compostos, enquanto potenciais como mBJ e GLLB-SC são utilizados para refinar a descrição eletrônica, em particular no que se refere ao *band gap* e ao posicionamento relativo das bandas.

Essa complementaridade não constitui redundância metodológica, mas decorre do fato de que diferentes aproximações para E_{xc} capturam aspectos físicos distintos e não equivalentes

da interação eletrônica. Em consequência, nenhuma escolha isolada pode ser considerada universalmente adequada para todas as propriedades de interesse, sendo a combinação criteriosa de funcionais parte integrante da própria prática da Teoria do Funcional da Densidade.

1.2 Propriedades estruturais, estabilidade e transições de fase

1.2.1 Estabilidade estrutural e formulação termodinâmica

As considerações anteriores estabelecem a noção de estabilidade estrutural no sentido mecânico, isto é, a existência de uma configuração geométrica que minimiza a energia total do sistema no estado fundamental, avaliada no formalismo eletrônico de Born–Oppenheimer [13, 30]. A análise da estabilidade relativa entre diferentes estruturas cristalinas, bem como a descrição de transições induzidas por pressão, requer, contudo, a formulação explícita do problema em termos das grandezas termodinâmicas apropriadas às condições externas impostas ao sistema.

No formalismo termodinâmico geral, a estabilidade de uma fase cristalina é determinada pela minimização da energia livre de Gibbs [31],

$$G(P, T) = E + PV - TS. \quad (1.13)$$

em que P , T , E , V e S denotam, respectivamente, a pressão, a temperatura, a energia interna, o volume e a entropia do sistema. No ensemble apropriado, a energia livre de Gibbs tem como variáveis termodinâmicas naturais a pressão e a temperatura, embora as grandezas E , V e S dependam do estado microscópico do sistema.

No regime físico considerado nesta tese, restrito ao estado fundamental eletrônico e ao limite de temperatura nula, o termo entrópico se anula rigorosamente, de modo que a grandeza relevante reduz-se à entalpia,

$$G(P, T = 0) \equiv H(P) = E + PV. \quad (1.14)$$

Nesse limite, a geometria de equilíbrio sob pressão externa não corresponde, em geral, ao mínimo da energia total isolada, mas ao mínimo do funcional $E + PV$ [30], evidenciando que a estabilidade estrutural deve ser formulada em termos variacionais adequados às condições externas.

1.2.2 Energia total, volume e equilíbrio mecânico sob pressão hidrostática

Para uma fase cristalina específica, após a minimização da energia total em relação às coordenadas internas compatíveis com a simetria da estrutura, a energia total eletrônica (no regime de Born–Oppenheimer) pode ser tratada como uma função escalar do volume da célula unitária, $E(V)$. Essa dependência define a função energética associada a deformações isotrópicas do cristal.

A pressão hidrostática associada a uma dada configuração estrutural é definida como

$$P(V) = - \frac{\partial E(V)}{\partial V}. \quad (1.15)$$

Na ausência de pressão externa, o volume de equilíbrio V_0 satisfaz $\partial E / \partial V = 0$. Sob pressão imposta, o volume de equilíbrio é determinado pela minimização da entalpia,

$$\left. \frac{\partial H}{\partial V} \right|_P = \frac{\partial E(V)}{\partial V} + P = 0, \quad (1.16)$$

evidenciando que o equilíbrio mecânico sob pressão corresponde ao deslocamento do mínimo da função $E(V)$ pela contribuição linear PV .

A estabilidade volumétrica requer, adicionalmente,

$$\left. \frac{\partial^2 E(V)}{\partial V^2} \right|_{V=V_{\text{eq}}} > 0, \quad (1.17)$$

sendo o módulo volumétrico dado por

$$B_0 = V_0 \left. \frac{\partial^2 E(V)}{\partial V^2} \right|_{V=V_0}. \quad (1.18)$$

1.2.3 Entalpia e critério de estabilidade sob pressão

Quando o sistema é submetido a uma pressão externa fixa, a comparação entre diferentes fases cristalinas deve ser realizada em termos da entalpia. Para duas fases distintas A e B , a condição de estabilidade relativa é

$$H_A(P) < H_B(P). \quad (1.19)$$

Esse critério evidencia que a estabilidade sob pressão não é determinada exclusivamente pela profundidade do mínimo da energia total, mas pela combinação entre energia interna e volume. Fases estruturalmente mais compactas podem tornar-se favorecidas sob pressão elevada mesmo quando apresentam energia total superior em condições próximas ao volume ambiente.

1.2.4 Transições estruturais induzidas por pressão

Uma transição estrutural ocorre quando duas fases apresentam entalpias iguais para um determinado valor de pressão [30],

$$H_A(P_t) = H_B(P_t). \quad (1.20)$$

Em transições de primeira ordem, essa igualdade ocorre para volumes distintos,

$$V_A(P_t) \neq V_B(P_t), \quad (1.21)$$

implicando uma descontinuidade volumétrica associada a uma reorganização estrutural abrupta, frequentemente envolvendo mudanças na coordenação atômica ou na conectividade dos poliedros estruturais.

A comparação sistemática das entalpias em função da pressão permite construir diagramas de fase à temperatura nula, nos quais regiões distintas do espaço de pressão são associadas à fase estrutural termodinamicamente estável. Esses diagramas fornecem o referencial físico para a análise das sequências de transições estruturais discutidas nos capítulos subsequentes.

1.3 Estrutura eletrônica

A estrutura eletrônica de um sólido cristalino corresponde à organização dos estados quânticos associados ao movimento coletivo dos elétrons em um potencial externo periódico, determinado pela disposição espacial dos núcleos e pela interação média entre os próprios elétrons no estado fundamental [32, 33]. No regime de equilíbrio e na aproximação de Born–Oppenheimer [13, 14], as coordenadas nucleares são tratadas como parâmetros externos fixos, de modo que todas as propriedades eletrônicas de um cristal ideal emergem da análise do Hamiltoniano eletrônico correspondente. Essa formulação estabelece um problema quântico estacionário no qual a estrutura eletrônica não é descrita por níveis isolados, mas por famílias contínuas de soluções organizadas em bandas de energia, condicionadas pelas simetrias espaciais do sistema.

A invariância translacional de um cristal infinito altera qualitativamente a natureza dos estados eletrônicos quando comparada àquela observada em sistemas finitos. Enquanto em átomos, moléculas ou aglomerados o conjunto de soluções consiste em níveis energéticos discretos e isolados, a simetria de translação reorganiza o espaço de estados em conjuntos contínuos de autovalores, denominados bandas de energia. Essa reorganização reflete diretamente a equivalência física de todos os pontos relacionados por vetores de translação da rede de Bravais e constitui a manifestação mais direta da simetria cristalina no problema eletrônico [34, 32]. As bandas de energia não devem, portanto, ser interpretadas como construções artificiais, mas como soluções bem definidas da equação de Schrödinger em um potencial periódico, cuja existência decorre da periodicidade da rede.

A periodicidade do potencial imposto pela rede cristalina governa a forma do operador Hamiltoniano e determina a organização de seus autovalores no espaço recíproco. A estrutura eletrônica de um sólido cristalino assume, assim, um caráter intrínseco, definido em termos do vetor de onda cristalino e indissociável da simetria da rede. A ocupação desses estados no estado fundamental, governada pelo princípio de exclusão de Pauli, seleciona um subconjunto das bandas disponíveis como ocupadas, enquanto as bandas de energia superior permanecem desocupadas. O conjunto das bandas ocupadas define a banda de valência, ao passo que as bandas de menor energia imediatamente acima desse conjunto constituem a banda de condução [32, 33]. Essa distinção decorre exclusivamente da ordenação energética dos estados permitidos e independe de qualquer noção local de ligação química.

A energia de Fermi emerge nesse contexto como o limiar energético que separa estados ocupados e desocupados no estado fundamental eletrônico [33]. Ela não representa um nível eletrônico isolado, mas um parâmetro que organiza a ocupação das bandas e governa as propriedades eletrônicas do sólido. Quando a energia de Fermi intercepta uma ou mais bandas, não existe separação energética entre estados ocupados e desocupados, caracterizando um comportamento metálico. Em contraste, quando a energia de Fermi situa-se no interior de uma região desprovida de soluções eletrônicas permitidas, estabelece-se uma separação finita entre o topo das bandas ocupadas e o fundo das bandas desocupadas, definindo um *gap* eletrônico (*band gap*) [32, 33]. Essa separação constitui uma propriedade do problema eletrônico periódico e desempenha papel importante na classificação dos sólidos.

A densidade de estados eletrônicos fornece uma descrição condensada da distribuição de estados disponíveis por unidade de energia [32, 33]. Definida como a soma, sobre o espaço recíproco, das contribuições das bandas $E_n(\vec{k})$, ela elimina explicitamente a dependência direcional associada ao vetor de onda cristalino, preservando informações essenciais sobre a organização energética do sistema. Regiões associadas a bandas fortemente dispersivas contribuem de forma reduzida, enquanto regiões de baixa dispersão produzem contribuições amplificadas [35]. Embora essa projeção implique perda de informação direcional explícita, a densidade de estados permanece uma ferramenta fundamental para a análise de tendências eletrônicas globais.

A compreensão integrada da estrutura de bandas, da ocupação eletrônica, da energia de Fermi, da existência de um *band gap* e da densidade de estados estabelece o procedimento conceitual necessário para a análise das propriedades eletrônicas de sólidos cristalinos a partir de primeiros princípios. Essas grandezas não constituem conceitos independentes, mas diferentes representações de um mesmo objeto físico subjacente: o conjunto das soluções do Hamiltoniano eletrônico periódico no estado fundamental.

1.3.1 O problema eletrônico em potenciais periódicos

No regime estacionário e dentro da aproximação de Born–Oppenheimer, o subsistema eletrônico de um sólido cristalino é descrito por um eletrônico exato não relativístico que incorpora a energia cinética dos elétrons, o potencial externo imposto pela rede cristalina e a interação Coulombiana entre os próprios elétrons. Em sua forma geral,

$$\hat{H}_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (1.22)$$

no qual $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ representa o potencial periódico gerado pela disposição espacial dos núcleos. Esse potencial satisfaz a condição

$$V_{\text{ext}}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}), \quad (1.23)$$

para qualquer vetor de translação \vec{R} pertencente à rede de Bravais. Em consequência, o Hamiltoniano eletrônico comuta com os operadores de translação $\hat{T}_{\vec{R}}$,

$$[\hat{H}_e, \hat{T}_{\vec{R}}] = 0, \quad (1.24)$$

expressando matematicamente a invariância física do sistema sob translações cristalinas [34, 32].

A existência de uma base comum de autofunções para o Hamiltoniano eletrônico e para os operadores de translação permite classificar os estados eletrônicos segundo os autovalores associados a essas operações,

$$\hat{T}_{\vec{R}}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (1.25)$$

introduzindo o vetor de onda cristalino \vec{k} como número quântico natural associado às representações do grupo de translações. Como consequência, cada autofunção pode ser escrita na forma

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (1.26)$$

em que $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ é periódico com a mesma periodicidade da rede cristalina. Essa decomposição separa a dependência de fase, associada ao vetor de onda cristalino, da modulação espacial periódica imposta pelo potencial externo. As considerações acima são determinadas pelo teorema de Bloch.

Substituindo essa forma na equação de Schrödinger, o problema eletrônico pode ser reformulado em termos de um operador dependente de \vec{k} que atua sobre funções periódicas definidas na célula unitária,

$$\hat{H}_{\vec{k}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}). \quad (1.27)$$

Para cada valor fixo de \vec{k} , obtém-se um conjunto discreto de autovalores. A dependência contínua desse operador em relação a \vec{k} garante que esses autovalores organizem-se em funções contínuas no espaço recíproco, dando origem às bandas eletrônicas. A equivalência física de vetores de onda que diferem por vetores da rede recíproca permite restringir a descrição completa do espectro à primeira zona de Brillouin, estabelecendo o espaço recíproco como o domínio natural da estrutura eletrônica em sólidos periódicos [32, 33].

1.3.2 Estrutura de bandas como objeto quântico e geométrico

A solução do problema eletrônico em um potencial periódico conduz a um conjunto de autovalores $\varepsilon_n(\vec{k})$ que dependem do vetor de onda cristalino pertencente à primeira zona de Brillouin. A estrutura de bandas eletrônicas corresponde, portanto, à organização dessas funções energia–vetor de onda, cada uma associada a um índice de banda n , e não a um conjunto discreto de níveis isolados. Essa organização reflete a natureza dos estados eletrônicos em cristais ideais e constitui a manifestação direta da simetria translacional no problema eletrônico.

A dispersão das bandas no espaço recíproco contém informação física essencial sobre a mobilidade dos portadores e sobre a extensão espacial dos estados eletrônicos [32, 33]. Regiões

fortemente dispersivas correspondem a estados mais delocalizados no espaço real, enquanto regiões quase planas indicam caráter mais localizado [35, 33]. Essa relação decorre da dualidade de Fourier entre espaço real e espaço recíproco.

Embora a estrutura de bandas seja um objeto definido em toda a zona de Brillouin, sua representação gráfica usual consiste na projeção das energias ao longo de trajetórias de alta simetria, como ilustrado esquematicamente na Figura 1. Tais representações constituem cortes informativos de um objeto mais amplo e não esgotam a informação contida no espectro completo.

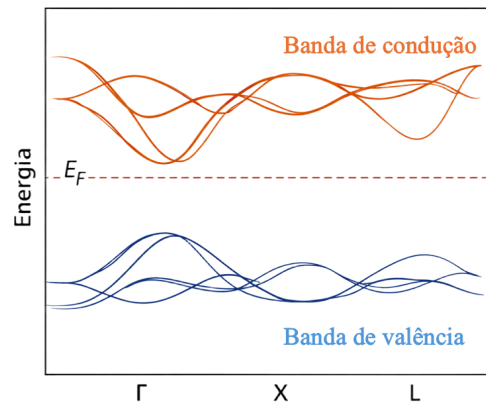


Figura 1 – Representação esquemática da estrutura de bandas eletrônicas ao longo de um caminho de alta simetria na primeira zona de Brillouin. As bandas ocupadas no estado fundamental (azul) definem a banda de valência, enquanto as bandas desocupadas de menor energia (laranja) definem a banda de condução. A linha tracejada indica a energia de Fermi E_F .

O *band gap* fundamental é definido por

$$E_g = E_c^{\min} - E_v^{\max}, \quad (1.28)$$

em que E_c^{\min} é o mínimo da banda de condução e E_v^{\max} o máximo da banda de valência, tomados sobre toda a zona de Brillouin. Quando os pontos de máximo da banda de valência e de mínimo da banda de condução coincidem no mesmo vetor de onda cristalino, o *gap* é direto; quando ocorrem em pontos distintos, o *gap* é indireto. Essa classificação possui natureza estritamente geométrica e decorre da organização das bandas no espaço recíproco.

1.3.3 Ocupação eletrônica e energia de Fermi

No limite de temperatura nula, a ocupação dos estados eletrônicos é governada por uma função degrau em energia,

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \varepsilon_F, \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F, \end{cases} \quad (1.29)$$

em que ε_F denota a energia de Fermi. Essa grandeza não corresponde a um nível eletrônico isolado, mas a um parâmetro determinado pelo número total de elétrons e pela estrutura de bandas. Sua posição governa diretamente as propriedades eletrônicas do sólido. A energia de Fermi, na $T=0$, é definida como nível de energia mais alto ocupado pelos elétrons.

Quando a energia de Fermi intercepta bandas eletrônicas, excitações de energia arbitrariamente pequena são possíveis, caracterizando comportamento metálico. Em contraste, quando a energia de Fermi situa-se no interior de um *band gap* finito, estabelece-se uma separação energética entre estados ocupados e desocupados, conduzindo ao caráter semiconductor ou isolante do sistema. A distinção entre esses regimes é ilustrada esquematicamente na Figura 2.

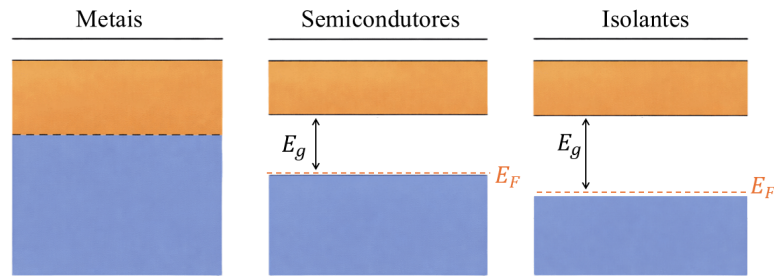


Figura 2 – Representação esquemática da organização dos estados eletrônicos em sólidos metálicos, semicondutores e isolantes. A presença ou ausência de um *band gap* em torno da energia de Fermi E_F determina o caráter eletrônico do sistema.

1.3.4 Densidade de estados eletrônicos como projeção em energia

A densidade de estados eletrônicos resulta da projeção da estrutura de bandas sobre o eixo de energia [33, 32]. Ela é definida por

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{V_{\text{BZ}}} \sum_n \int_{\text{BZ}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k})) d\vec{k}, \quad (1.30)$$

sendo V_{BZ} o volume da primeira zona de Brillouin. Essa definição estabelece que a densidade de estados em uma energia ε é proporcional ao volume do espaço recíproco ocupado por estados com esse autovalor. Em sistemas não magnéticos, pode-se ainda incluir explicitamente um fator de degenerescência de spin igual a dois nessa definição, sem alterar a estrutura formal da expressão.

Utilizando uma identidade geométrica que permite reescrever integrais no espaço recíproco como integrais sobre superfícies de energia constante, pode-se escrever

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{V_{\text{BZ}}} \sum_n \int_{\varepsilon_n(\vec{k})=\varepsilon} \frac{dS}{\left| \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) \right|}, \quad (1.31)$$

o que evidencia que a densidade de estados é governada simultaneamente pela geometria das superfícies de energia constante e pela dispersão local das bandas. Regiões de baixa dispersão contribuem de forma amplificada, dando origem a singularidades associadas a pontos críticos das bandas.

A densidade de estados pode ainda ser decomposta em contribuições projetadas sobre conjuntos específicos de orbitais atômicos ou espécies químicas,

$$g_\alpha(\varepsilon) = \frac{1}{V_{\text{BZ}}} \sum_n \int_{\text{BZ}} \langle \psi_{n\vec{k}} | \hat{P}_\alpha | \psi_{n\vec{k}} \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k})) d\vec{k}, \quad (1.32)$$

permitindo identificar a composição das bandas em diferentes regiões de energia. Nessa expressão, \hat{P}_α denota um operador de projeção sobre um subespaço específico do espaço de estados eletrônicos, associado a um conjunto de orbitais atômicos ou a uma espécie química α . Uma representação esquemática da densidade de estados eletrônicos é apresentada na Figura 3.

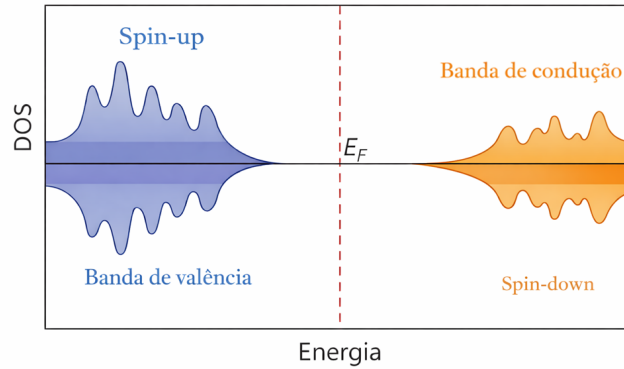


Figura 3 – Representação esquemática da densidade de estados eletrônicos como função da energia. A linha tracejada indica a energia de Fermi E_F , separando as bandas de valência (à esquerda) e de condução (à direita). Por convenção gráfica, os estados de *spin-up* são plotados com valores positivos, enquanto os de *spin-down* são refletidos para a região negativa do eixo vertical. Essas regiões negativas não correspondem a uma densidade física negativa, mas constituem apenas um artifício visual que permite distinguir claramente as contribuições de cada canal de spin em um único painel.

1.3.5 Densidade eletrônica no estado fundamental

A densidade eletrônica conecta a descrição em termos de bandas da estrutura eletrônica à distribuição da carga no cristal. No estado fundamental, ela resulta da ocupação coletiva dos estados eletrônicos permitidos pelo Hamiltoniano periódico e não está associada a um único estado isolado. Em sólidos periódicos, pode ser escrita como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_n \int_{\text{BZ}} f_n(\vec{k}) |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 d\vec{k}, \quad (1.33)$$

em que $f_n(\vec{k})$ representa a função de ocupação no estado fundamental. Substituindo a forma de Bloch das autofunções,

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (1.34)$$

obtem-se

$$\rho(\vec{r}) = \sum_n \int_{\text{BZ}} f_n(\vec{k}) |u_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 d\vec{k}, \quad (1.35)$$

o que torna explícito que a densidade eletrônica herda a periodicidade da rede cristalina [34, 33].

Do ponto de vista físico, a densidade eletrônica representa a projeção dos estados eletrônicos ocupados no espaço real. Embora a estrutura de bandas contenha informação direcional detalhada no espaço recíproco, a integração sobre toda a zona de Brillouin conduz, em geral, a uma distribuição espacial suave e contínua da carga eletrônica. A densidade eletrônica oferece uma representação média da organização espacial da carga associada a determinada estrutura cristalina no estado fundamental, devendo ser interpretada como uma grandeza coletiva, e não como a soma de contribuições localizadas de orbitais isolados. Uma representação esquemática dessa grandeza é apresentada na Figura 4.

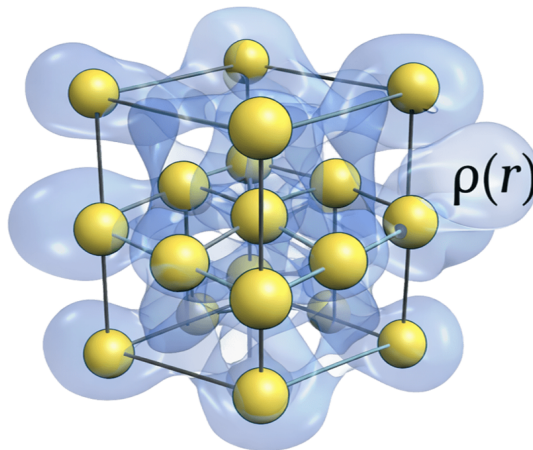


Figura 4 – Representação esquemática da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ no estado fundamental em um sólido cristalino, evidenciando seu caráter coletivo e a periodicidade espacial imposta pela rede cristalina.

1.4 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas de um sólido cristalino decorrem da resposta coletiva do subsistema eletrônico a campos eletromagnéticos externos dependentes do tempo [33, 32, 36, 37]. No regime de campos fracos, essa resposta pode ser tratada no âmbito da teoria de resposta linear [38], na qual o campo incidente atua como uma perturbação externa que induz transições entre estados eletrônicos do sistema no estado fundamental. A estrutura de bandas previamente estabelecida fornece, assim, a descrição microscópica que determina a interação entre radiação eletromagnética e matéria em sólidos periódicos.

No limite em que o comprimento de onda da radiação é muito maior que o parâmetro de rede, o campo eletromagnético pode ser considerado aproximadamente homogêneo na escala da célula unitária [33, 32]. Esse regime corresponde ao limite $\vec{q} \rightarrow 0$ da resposta eletrônica, em que \vec{q} representa o vetor de onda associado ao campo eletromagnético incidente. Fisicamente, esse limite expressa que o fóton transfere energia aos elétrons, mas praticamente nenhum momento cristalino, de modo que apenas transições verticais no espaço recíproco contribuem para a absorção óptica [33]. Nesse contexto, a resposta óptica macroscópica do cristal é descrita pelo tensor dielétrico dependente da frequência,

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \chi_{\alpha\beta}(\omega), \quad (1.36)$$

em que $\chi_{\alpha\beta}(\omega)$ representa a suscetibilidade elétrica linear do meio [33], e os índices cartesianos $\alpha, \beta \in \{x, y, z\}$ identificam as componentes do tensor. Todas as grandezas ópticas observáveis como índice de refração, coeficiente de absorção, refletividade e função de perda de energia podem ser derivadas a partir desse tensor.

No formalismo microscópico, a parte imaginária da função dielétrica está diretamente associada à taxa de absorção de fótons e é determinada pelas transições eletrônicas induzidas pela interação luz–matéria entre estados ocupados e desocupados. No regime óptico relevante para sólidos periódicos ($\vec{q} \rightarrow 0$), essa interação pode ser descrita na chamada *representação de comprimento*, em que o campo elétrico acopla diretamente ao operador posição por meio do termo dipolar $-e \vec{E}(t) \cdot \vec{r}$. Essa escolha é rigorosamente equivalente a outras representações da interação quando uma base completa é empregada, mas facilita a interpretação física e conduz a expressões particularmente estáveis para a resposta óptica. Nesse contexto, no estado fundamental ($T = 0$) e na aproximação de partícula independente, os fatores de ocupação da teoria de resposta linear tornam-se triviais: todos os estados abaixo do nível de Fermi estão completamente ocupados ($f = 1$) e todos os estados acima estão vazios ($f = 0$). Em um isolante ou semicondutor, isso implica que apenas transições ópticas entre bandas ocupadas de valência e bandas desocupadas de condução contribuem para a resposta. A parte imaginária do tensor dielétrico pode, portanto, ser escrita diretamente na forma

$$\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \sum_{v,c} \int_{\text{BZ}} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \langle \psi_{v\vec{k}} | r_\alpha | \psi_{c\vec{k}} \rangle \langle \psi_{c\vec{k}} | r_\beta | \psi_{v\vec{k}} \rangle \delta(\varepsilon_{c\vec{k}} - \varepsilon_{v\vec{k}} - \hbar\omega), \quad (1.37)$$

em que Ω é o volume da célula unitária, $\psi_{n\vec{k}}$ e $\varepsilon_{n\vec{k}}$ são, respectivamente, as autofunções e autovalores de Kohn–Sham, v percorre apenas as bandas ocupadas de valência e c apenas as bandas desocupadas de condução no estado fundamental, $\alpha, \beta \in \{x, y, z\}$ denotam as componentes cartesianas do tensor dielétrico e ω é a frequência angular da radiação incidente. Nessa forma, a restrição imposta pelos fatores de ocupação está incorporada explicitamente na escolha dos índices v e c , eliminando contribuições não físicas de transições entre estados ambos ocupados ou ambos vazios.

A parte real da função dielétrica é obtida a partir da parte imaginária por meio das relações de Kramers–Kronig,

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (1.38)$$

garantindo a consistência causal da resposta do meio [33]. O conhecimento completo de $\varepsilon(\omega)$ permite determinar grandezas experimentais como o índice de refração complexo,

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i \kappa(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}, \quad (1.39)$$

e o coeficiente de absorção óptica,

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \kappa(\omega), \quad (1.40)$$

que quantifica a atenuação exponencial da intensidade luminosa no interior do material.

Em semicondutores e isolantes, o limiar da absorção óptica está intimamente relacionado ao *band gap* eletrônico [33, 32]. Transições diretas entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução no mesmo vetor de onda cristalino conduzem a um início abrupto da absorção, enquanto *gaps* indiretos requerem a participação simultânea de fônons para a conservação do momento cristalino, resultando em comportamento gradual próximo ao limiar.

Nesse nível de descrição, as excitações ópticas são tratadas como transições entre estados de Kohn–Sham, não como estados excitados reais do sistema de muitos corpos [39]. As contribuições excitônicas e os efeitos dinâmicos além da aproximação de partícula independente não são tratados explicitamente, de modo que os espectros calculados devem ser interpretados como aproximações de primeira ordem.

No contexto desta tese, as propriedades ópticas são avaliadas no regime de resposta linear a partir das estruturas eletrônicas obtidas por métodos de primeiros princípios. Esse tratamento fornece o formalismo teórico empregado na interpretação, ao longo dos capítulos de resultados, dos espectros dielétricos, coeficientes de absorção e refletividades calculados para as diferentes fases cristalinas investigadas, permitindo correlacionar de modo direto a organização das bandas eletrônicas com as respostas ópticas observáveis dos materiais estudados.

1.5 Metodologia Computacional

Para investigação apresentada nesta tese foi empregada metodologia computacional baseada na DFT. Especificamente, foram utilizados dois métodos: (1) o método de pseudopotenciais e (2) o método FP-LAPW. O primeiro método é implementado no código computacional CASTEP e o segundo no código WIEN2k.

1.5.1 CASTEP

O CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) é um código de primeiros princípios de uso geral para a modelagem computacional de materiais [40]. O programa é

particularmente adequado ao estudo de estruturas cristalinas, propriedades físicas e fenômenos dinâmicos, no formalismo da teoria do funcional da densidade. Desenvolvido originalmente na Universidade de Cambridge, o CASTEP permite obter descrições quantitativamente precisas da estrutura eletrônica, da energia total e de propriedades derivadas de sólidos, superfícies, moléculas e interfaces, sem o emprego de parâmetros empíricos ajustados ao sistema em estudo e com resultados diretamente comparáveis a observações experimentais.

O código utiliza uma base de ondas planas para a expansão das funções de onda eletrônicas, em conjunto com pseudopotenciais para descrever a interação entre os elétrons de valência e os núcleos atômicos. Essa escolha metodológica assegura convergência sistemática e elevada eficiência computacional, sendo particularmente adequada ao tratamento de sistemas periódicos. O CASTEP implementa diferentes esquemas de pseudopotenciais, incluindo os do tipo *norm-conserving* e *ultrasoft* [41], além de um gerador integrado de pseudopotenciais *on-the-fly*, que possibilita a construção automática de representações específicas para cada cálculo [40]. Essa flexibilidade amplia sua aplicabilidade a uma ampla classe de materiais, desde sistemas metálicos simples até isolantes complexos e óxidos nos quais efeitos de correlação eletrônica desempenham papel relevante.

A escolha do funcional de troca e correlação é determinante para a precisão dos cálculos em DFT. O CASTEP implementa funcionais LDA e GGA, como PBE, RPBE e PBEsol [24, 42], além de funcionais meta-GGA [43], como rSCAN [44], e híbridos [45], incluindo PBE0 e B3LYP [46]. O código também suporta correções de dispersão via esquemas DFT-D [47] e métodos de muitos corpos, como o *Many-Body Dispersion* [48], bem como o formalismo DFT+*U* para a descrição de estados eletrônicos localizados [49]. O CASTEP dispõe de uma infraestrutura adequada para otimizações estruturais completas, permitindo a variação simultânea das coordenadas atômicas e dos parâmetros da célula unitária. Essas otimizações são realizadas por algoritmos eficientes de minimização de energia, como BFGS e LBFGS, assegurando a determinação precisa das geometrias de equilíbrio.

Do ponto de vista computacional, o CASTEP foi projetado para operar de forma eficiente em arquiteturas de paralelismo híbrido, combinando MPI (*Message Passing Interface*), um padrão de programação paralela baseado na passagem explícita de mensagens entre processos, amplamente utilizado em computação científica de alto desempenho, e OpenMP (*Open Multi-Processing*), um modelo de paralelismo baseado em memória compartilhada e multithreading. Essa abordagem garante o aproveitamento eficiente do paralelismo disponível, desde estações de trabalho individuais até supercomputadores de grande porte. Tal arquitetura é fundamental para o tratamento de sistemas extensos, permitindo um equilíbrio adequado entre precisão numérica e custo computacional. Escrito em Fortran 2003 e estruturado de forma modular, o CASTEP pode ser integrado a diferentes ferramentas de pré e pós-processamento, incluindo visualizadores estruturais, geradores de pseudopotenciais e ferramentas como o Materials Studio e o OptaDOS. Dessa forma, o CASTEP configura-se como um exemplo representativo de software científico

que alia rigor teórico e eficiência numérica. Conforme destacado por Clark *et al.* [40], o código foi concebido como uma plataforma de propósito geral capaz de integrar teoria, simulação e comparação com resultados experimentais em um único procedimento computacional.

1.5.2 Pseudopotenciais

A solução numérica das equações de Schrödinger e de Kohn–Sham requer a expansão das funções de onda em um conjunto finito de funções de base. Em sistemas multieletrônicos, essa estratégia leva rapidamente ao aumento da complexidade computacional, tornando impraticável o tratamento explícito de todos os elétrons. Nesse cenário, a introdução de potenciais, em particular pseudopotenciais, constitui uma abordagem essencial para reduzir o número de graus de liberdade do problema sem comprometer a precisão dos resultados.

A construção do pseudopotencial fundamenta-se no fato de que as ligações químicas são determinadas principalmente pelos elétrons de valência. Os elétrons de caroço, fortemente ligados ao núcleo, apresentam funções de onda pouco sensíveis a alterações no ambiente químico do átomo. Essa característica decorre do potencial experimentado pelos elétrons de valência, que corresponde ao potencial dos íons positivos blindado pela presença dos demais elétrons de valência [33]. Em regiões afastadas dos núcleos, esse potencial varia lentamente no espaço, de modo que a aplicação do operador hamiltoniano a um orbital resulta em energias próximas àquelas associadas a elétrons quase livres. Por outro lado, as contribuições dos elétrons localizados nas regiões internas tornam-se irrelevantes para variações energéticas associadas às ligações químicas.

No ciclo autoconsistente de solução das equações de Kohn–Sham, essa separação permite que os elétrons de caroço sejam tratados previamente por meio de um cálculo atômico independente, enquanto apenas a densidade eletrônica de valência é determinada no cálculo. O potencial coulombiano dos núcleos é então substituído por um pseudopotencial que reproduz, na região de valência, o potencial efetivo gerado pelo núcleo em conjunto com os elétrons de caroço. A construção desse pseudopotencial é realizada de modo a garantir que o potencial externo seja rigorosamente reproduzido fora da região do caroço, preservando, assim, a descrição correta dos estados de valência [50, 51].

1.5.2.1 Pseudopotenciais norm-conserving

Nos pseudopotenciais do tipo *norm-conserving*, impõe-se a condição de que a pseudo-função de onda preserve a carga eletrônica associada aos estados de valência fora de um raio de corte R_c . Essa condição equivale à conservação da norma, garantindo que as integrais do módulo ao quadrado das funções de onda pseudo e de todos os elétrons coincidam além de R_c , de modo que o pseudopotencial reproduza fielmente o comportamento dos estados de valência fora da região do caroço [52]. A geração desses potenciais parte de cálculos de todos os elétrons

para átomos isolados, seguidos da construção de pseudo-funções de onda que coincidem com as funções exatas fora do raio de corte e reproduzem os autovalores dos estados de valência.

A escolha de R_c envolve um compromisso direto entre transferabilidade (capacidade de descrever um átomo em diferentes ambientes químicos sem perda significativa de precisão) e eficiência computacional: valores menores produzem potenciais mais duros e transferíveis, enquanto valores maiores reduzem o custo computacional, podendo comprometer a precisão. Esquemas de otimização foram desenvolvidos para minimizar a energia cinética associada às componentes de alta frequência no espaço recíproco, resultando em pseudopotenciais com melhores propriedades de convergência [53, 54, 50]. No CASTEP, pseudopotenciais norm-conserving são amplamente empregados em cálculos que envolvem resposta linear, propriedades vibracionais e alguns funcionais de troca e correlação não locais.

1.5.2.2 Pseudopotenciais ultrasoft

Os pseudopotenciais *ultrasoft* permitem usar energias de corte menores na base de ondas planas, por meio da relaxação explícita da condição de conservação da norma [41]. Nesse formalismo, as pseudo-funções de onda são permitidas ser tão suaves quanto possível no interior da região do caroço, o que implica que parte da carga eletrônica não é representada diretamente pelas pseudo-funções de onda nessa região. A carga total é recuperada por meio de funções de aumento localizadas, o que conduz à introdução de uma condição de ortonormalidade generalizada e de um operador de sobreposição adicional nas equações de Kohn–Sham.

No esquema ultrasoft, a densidade eletrônica é decomposta em uma parte suave, definida em toda a célula unitária, e uma parte aumentada, estritamente localizada nas regiões de caroço. Apesar da maior complexidade formal, o custo computacional adicional associado às cargas de aumento é compensado pelo caráter local dessas contribuições, permitindo sua avaliação eficiente em espaço real [55, 56]. Como resultado, pseudopotenciais ultrasoft permitem reduções substanciais no tamanho do conjunto de base e no custo computacional, sendo particularmente vantajosos para sistemas extensos. No CASTEP, esse esquema é amplamente utilizado em cálculos de energia total e otimização estrutural, embora apresente limitações em aplicações que envolvem resposta linear e funcionais de troca e correlação não locais.

1.5.3 WIEN2k

O WIEN2k é um código de primeiros princípios amplamente empregado no estudo da estrutura eletrônica de sólidos cristalinos no âmbito da teoria do funcional da densidade [57]. Diferentemente de abordagens baseadas em pseudopotenciais, o WIEN2k adota um tratamento *all-electron*, no qual todos os elétrons do sistema são descritos explicitamente, conferindo elevada precisão na descrição da estrutura eletrônica. O método implementado no WIEN2k pertence à família dos esquemas *Augmented Plane Wave* e é formulado no regime *full-potential*, sem a imposição de aproximações à forma do potencial efetivo ou da densidade eletrônica [58].

Essa abordagem permite uma descrição precisa do potencial cristalino, mesmo em sistemas que apresentam ligações anisotrópicas, forte hibridização eletrônica ou a presença de elementos químicos pesados.

No contexto deste trabalho, o WIEN2k foi empregado para o cálculo refinado da estrutura eletrônica e de propriedades derivadas, a partir de geometrias cristalinas previamente otimizadas. O código disponibiliza ferramentas para a obtenção de estruturas de bandas, densidades de estados totais e projetadas, bem como propriedades ópticas dependentes da frequência. A precisão da descrição eletrônica pode ser aprimorada por meio do uso de potenciais de troca além das aproximações locais e semilocais. Nesse sentido, o potencial de troca de Becke–Johnson modificado (mBJ) [25] e o funcional GLLB-SC [28] têm sido amplamente utilizados para melhorar a descrição do gap eletrônico. O WIEN2k também permite a inclusão do acoplamento spin–órbita por meio de um procedimento variacional, possibilitando a avaliação de efeitos relativísticos relevantes [59]. Do ponto de vista computacional, o WIEN2k foi desenvolvido para operar de forma eficiente em arquiteturas paralelas, utilizando principalmente MPI para a distribuição das tarefas computacionais [57]. Embora apresente custo computacional superior ao de códigos baseados em pseudopotenciais, sua elevada precisão o torna uma ferramenta de referência para cálculos eletrônicos detalhados.

1.5.4 Métodos *full-potential* LAPW e APW+lo conforme implementados no WIEN2k

Os cálculos de estrutura eletrônica apresentados neste trabalho foram realizados com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), por meio da resolução das equações de Kohn–Sham com conjuntos de base pertencentes à família dos métodos *Augmented Plane Wave* (APW). As simulações foram conduzidas com o pacote computacional WIEN2k, que implementa os métodos *Linearized Augmented Plane Wave* (LAPW) e APW+lo dentro do formalismo *full-potential* [57, 60]. No método LAPW, a célula unitária é decomposta em esferas atômicas não sobrepostas, centradas nos sítios nucleares, e em uma região intersticial complementar. Essa decomposição explora o contraste entre o caráter fortemente localizado das funções de onda nas proximidades dos núcleos e sua variação mais suave no espaço intersticial, constituindo o princípio estrutural dos métodos APW [61, 62].

No interior das esferas atômicas, as funções de base são expressas como combinações lineares de soluções radiais da equação de Schrödinger associadas a um potencial esfericamente simétrico, multiplicadas por harmônicos esféricos. Para cada canal de momento angular l , a dependência radial é descrita pela solução regular $u_l(r, E_l)$, avaliada em uma energia de linearização E_l , juntamente com sua derivada em energia $\dot{u}_l(r, E_l)$. A inclusão explícita da derivada elimina a dependência energética das funções de base e caracteriza o procedimento de linearização que distingue o método LAPW do esquema APW original [61]. Os coeficientes dessas expansões são determinados impondo-se a continuidade do valor e da derivada radial na fronteira das esferas atômicas. Na região intersticial, as funções de base são representadas

por ondas planas, as quais são aumentadas no interior das esferas por expansões em funções de caráter atômico, assegurando a continuidade global das funções de onda em todo o espaço cristalino. As autofunções de Kohn–Sham são expressas como combinações lineares dessas funções de base, sendo os coeficientes obtidos pela resolução de um problema de autovalores generalizado pelo princípio variacional de Rayleigh–Ritz.

A convergência do conjunto de base LAPW é controlada principalmente pelo parâmetro $R_{MT}K_{max}$, que relaciona o menor raio das esferas *muffin-tin* ao maior vetor da rede recíproca incluído na expansão em ondas planas, assegurando a convergência sistemática da energia total e das propriedades eletrônicas [61]. A flexibilidade variacional do método pode ser ampliada pela introdução de orbitais locais (*local orbitals*, LO), construídos de modo a apresentarem valor e derivada nulos na fronteira das esferas atômicas. Esses orbitais permanecem confinados à região atômica e permitem o tratamento consistente de estados de semicaroço e de valência dentro de uma mesma janela de energia, reduzindo os erros associados ao procedimento de linearização e assegurando a ortogonalidade entre diferentes conjuntos de estados [61, 63]. O método APW+lo constitui uma alternativa computacionalmente mais eficiente ao esquema LAPW convencional, na qual a condição de continuidade da derivada radial é relaxada e compensada pela introdução de orbitais locais adicionais, convergindo para resultados equivalentes aos obtidos com LAPW e permitindo uma redução significativa do tamanho do conjunto de base e do custo computacional. No WIEN2k, podem ainda ser empregados conjuntos de base mistos, combinando funções LAPW e APW+lo para diferentes átomos ou canais de momento angular, estratégia particularmente vantajosa para orbitais que apresentam convergência lenta, como estados *d* de metais de transição [57].

O formalismo LAPW/APW+lo implementado no WIEN2k pertence à classe dos métodos *full-potential*, nos quais tanto o potencial efetivo quanto a densidade eletrônica são expandidos sem a imposição de aproximações de forma, distinguindo esse tratamento das aproximações *muffin-tin* mais antigas [61]. Os efeitos relativísticos são incorporados de maneira consistente: os estados de caroço são resolvidos de forma totalmente relativística a partir da equação de Dirac, enquanto os estados de valência são tratados no regime escalar-relativístico [59]. O acoplamento spin–órbita pode ser incluído por meio de um procedimento variacional de segunda ordem, utilizando como base as autofunções escalar-relativísticas previamente obtidas. A energia total e as propriedades eletrônicas derivadas são, portanto, avaliadas no esquema *full-potential*, e quantidades como estruturas de bandas, densidades de estados e propriedades ópticas dependentes da frequência são obtidas a partir das autofunções convergidas, empregando métodos apropriados de integração no espaço recíproco, como o método do tetraedro modificado.

Parte II

Resultados e Conclusões

2 RESULTADOS

2.1 Resultados do estudo dos compostos APO_4 ($A = Sc, Lu, Y$) sob alta pressão

2.1.1 Motivação para o estudo dos ortofosfatos APO_4 sob pressão

Ortofosfatos são compostos com a fórmula química APO_4 , em que A representa um cátion trivalente. Dependendo do tamanho do cátion A, os ortofosfatos podem cristalizar em uma de duas estruturas diferentes sob condições ambientes. Quando o raio iônico de A é menor que o do Gd ($A = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y$), o APO_4 cristaliza em uma estrutura tetragonal conhecida como “*zircon*” ($I4_1/amd$, n.º 141). Em contraste, quando A é maior ($A = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$), o APO_4 adota uma estrutura monoclinica de menor simetria, chamada “*monazite*” ($P2_1/n$, n.º 14) [1]. Os ortofosfatos fazem parte de uma família mais ampla de minerais que cristalizam em estruturas semelhantes (ortovanadatos AVO_4 , ortossilicatos $ASiO_4$, ortoarsenatos ASO_4), todos encontrados na crosta terrestre.

Devido ao seu amplo potencial para diversas aplicações, os ortofosfatos têm atraído significativo interesse da comunidade científica nas últimas décadas. Quando dopados com íons de terras raras, exibem notáveis propriedades ópticas e de luminescência [2, 3]. Em razão de suas excelentes propriedades mecânicas, os ortofosfatos também são utilizados para endurecer cerâmicas, tornando-as mais resistentes à oxidação por outros materiais [4], bem como para revestir recipientes empregados no armazenamento de resíduos nucleares [5, 6, 7].

Além das propriedades mencionadas acima, os ortofosfatos fazem parte de riolitos e granitoides [1], o que torna seu estudo importante para os campos da petrologia e da física mineral [8]. Ademais, como os ortofosfatos incorporam prontamente elementos lantanídeos e actinídeos em sua matriz cristalina, eles são valiosos para a determinação da distribuição desses elementos na crosta terrestre [64], sendo utilizados em diversos tipos de datação geológica [65]. Por estarem localizados em profundidade na crosta terrestre, os ortofosfatos são submetidos a altas pressões, que podem alterar suas propriedades estruturais e físico-químicas. Assim, o estudo do comportamento desses materiais sob condições de alta pressão é essencial e constitui o objetivo principal deste trabalho.

O comportamento de ortofosfatos com estrutura do tipo *zircon* submetidos a altas pressões tem sido o foco de diversos estudos experimentais até o momento. Lacomba et al. [66], utilizando difração de raios X, investigaram YPO_4 e $ErPO_4$ sob pressões de até 30 GPa e concluíram que ambos sofrem uma transição de fase da estrutura *zircon* para a *monazite* em pressões críticas (P_c) de 19,7 e 17,3 GPa, respectivamente. Uma transição semelhante foi observada para $TbPO_4$, que realiza a transição da estrutura *zircon* para *monazite* em $P_c = 9,8$ GPa [67]. Verificou-se que alguns outros ortofosfatos com estrutura *zircon* exibem uma transição de fase distinta: de *zircon* para a estrutura *scheelite* (tetragonal, $I4_1/a$, n.º 88). Esse comportamento foi relatado para $YbPO_4$ ($P_c = 22$ GPa [68]), $LuPO_4$ ($P_c = 19$ GPa [68]), $ScPO_4$ ($P_c = 30$ GPa [69]) e $TmPO_4$

($P_c = 20$ GPa [70]). Recentemente, foram reportados estudos sobre a influência de efeitos não hidrostáticos nas transições de fase induzidas por pressão em $DyPO_4$ do tipo *zircon* [71, 72] e em $TbPO_4$ [73].

Apesar da existência de dados experimentais disponíveis, há uma carência notável de estudos teóricos que forneçam uma compreensão mais profunda dos mecanismos que governam essas transições de fase e de como diversas propriedades físicas evoluem sob pressão. Até onde sabemos, apenas poucos estudos teóricos abordaram esse tema: a Ref. [67], considerando $TbPO_4$; a Ref [74], tratando $HoPO_4$ e $TmPO_4$; a Ref. [75], sobre $GdPO_4$; e a Ref. [70], sobre $TmPO_4$, todos baseados em cálculos de primeiros princípios utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [15, 16].

Neste trabalho investigamos três ortofosfatos APO_4 ($A = Sc, Y, Lu$) com cátion A isoeletrônico (com dois elétrons s e um elétron d na camada externa) e que adotam a mesma estrutura (*zircon*) sob condições ambientes. Examinamos três fases cristalinas dos ortofosfatos investigados: *zircon* ($I4_1/amd$), *scheelite* ($I4_1/a$) e *monazite* ($P2_1/n$) (Figura 5). Essas fases foram selecionadas porque estudos experimentais mostraram que transições estruturais ocorrem entre elas sob a influência de pressão hidrostática externa [68, 69].

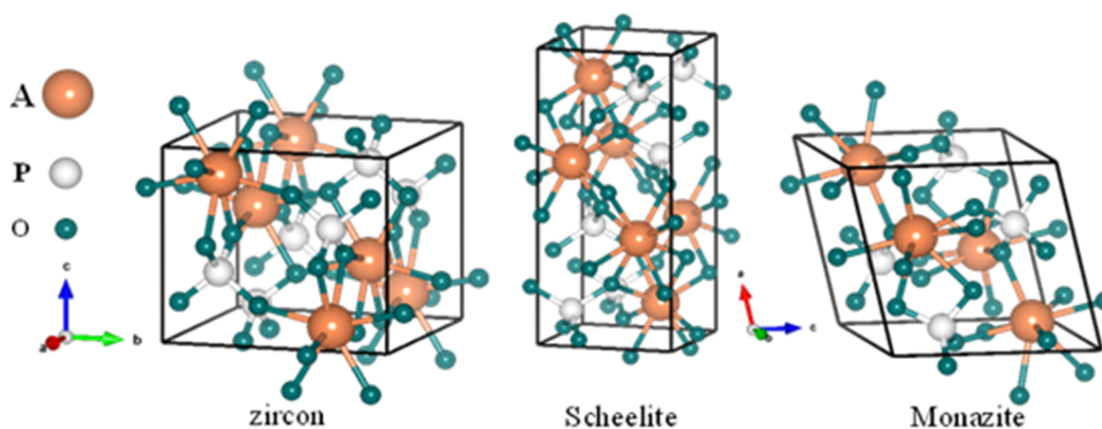


Figura 5 – Estruturas cristalinas das fases *zircon*, *scheelite* e *monazite* dos compostos APO_4 .

Os compostos escolhidos a serem investigados não representam o conjunto completo de ortofosfatos que adotam a estrutura *zircon* à pressão ambiente, uma vez que os membros desse conjunto exibem diferentes propriedades mecânicas e distintas respostas à pressão externa [66, 70]. Contudo, espera-se que os compostos selecionados apresentem estruturas eletrônicas semelhantes, tornando-os exemplos representativos de ortofosfatos do tipo *zircon* em condições ambientes nos quais o cátion no sítio A não possui uma camada f aberta. Em contraste, outros membros do grupo APO_4 com estrutura *zircon* ($A = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$) contêm cátions no sítio A com camadas 4f abertas e diferentes números de elétrons f. Embora os elétrons 4f sejam tipicamente altamente localizados e contribuam pouco ou nada para a ligação química sob condições ambientes, a pressão externa pode promover uma transição de um comportamento

localizado para um comportamento mais itinerante dos elétrons 4f. Essa transição pode influenciar significativamente a estrutura cristalina, o volume, as características de ligação e as propriedades eletrônicas do material. Portanto, os resultados apresentados neste trabalho não podem ser diretamente generalizados para compostos do tipo *zircon* que contenham cátions no sítio A com camadas 4f abertas.

Nosso foco é examinar como a pressão hidrostática afeta as propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos $AP\text{O}_4$ ($A = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$) selecionados. Para isso, empregamos uma abordagem computacional baseada em DFT. Métodos teóricos podem fornecer informações que frequentemente são de difícil acesso experimental, tais como características detalhadas dos motivos estruturais básicos ao longo de diferentes fases cristalinas, sua evolução sob pressão e alterações na estrutura eletrônica. Nosso objetivo é conduzir uma investigação abrangente dessas propriedades, interpretar os dados experimentais existentes e complementar o entendimento atual estabelecido por meio de estudos experimentais.

2.1.2 Estrutura e detalhes computacionais

Partindo das estruturas cristalinas apresentadas na Figura 5, analisamos inicialmente os arranjos geométricos locais fundamentais (poliedros e cadeias) que constituem a arquitetura cristalina das fases consideradas. Essa caracterização é essencial para compreender os mecanismos microscópicos envolvidos nas transições induzidas por pressão.

Tanto as fases do tipo *zircon* quanto as do tipo *scheelite* exibem uma estrutura cristalina tetragonal composta por tetraedros PO_4 regulares que circundam os cátions A, formando dodecaedros triangulares AO_8 . Em ambas as estruturas, os cátions A são coordenados por oito íons oxigênio formando um dodecaedro triangular, mas os cátions centrais A experimentam campos cristalinos distintos em virtude das diferentes distâncias e ângulos de ligação [76]. Foi demonstrado que as estruturas *zircon* e *scheelite* são estreitamente e simplesmente relacionadas por meio de operações cristalográficas (*twin operations*) [77]. A unidade estrutural principal em ambas as fases é uma cadeia de tetraedros PO_4 e dodecaedros AO_8 alternados, estendendo-se paralelamente ao eixo c (Figura 6). As cadeias são ligadas lateralmente por dodecaedros AO_8 que compartilham arestas. Estes últimos são caracterizados por dois conjuntos distintos de comprimentos de ligação A–O: quatro ligações A–O1, com os átomos O1 localizados aproximadamente no plano basal, e quatro ligações A–O2, com os átomos O2 posicionados aproximadamente ao longo do eixo c. Na fase *zircon*, os átomos O2 estão fortemente ligados aos átomos de P em pares, fazendo parte de dois tetraedros PO_4 , um acima e outro abaixo do dodecaedro AO_8 (Fig. 6a). Na fase *scheelite*, cada átomo O2 pertence apenas a um tetraedro PO_4 vizinho (Fig. 6b), estando estes ligeiramente deslocados em relação à direção do eixo c. Em ambas as fases, os comprimentos das ligações P–O dentro de cada tetraedro PO_4 são iguais. Na estrutura *monazite*, um nono oxigênio é incorporado, formando poliedros AO_9 que compartilham arestas com tetraedros PO_4 ao longo do eixo c [78] (Fig. 6c). Nessa fase, todos os comprimentos

de ligação A–O e P–O são diferentes.

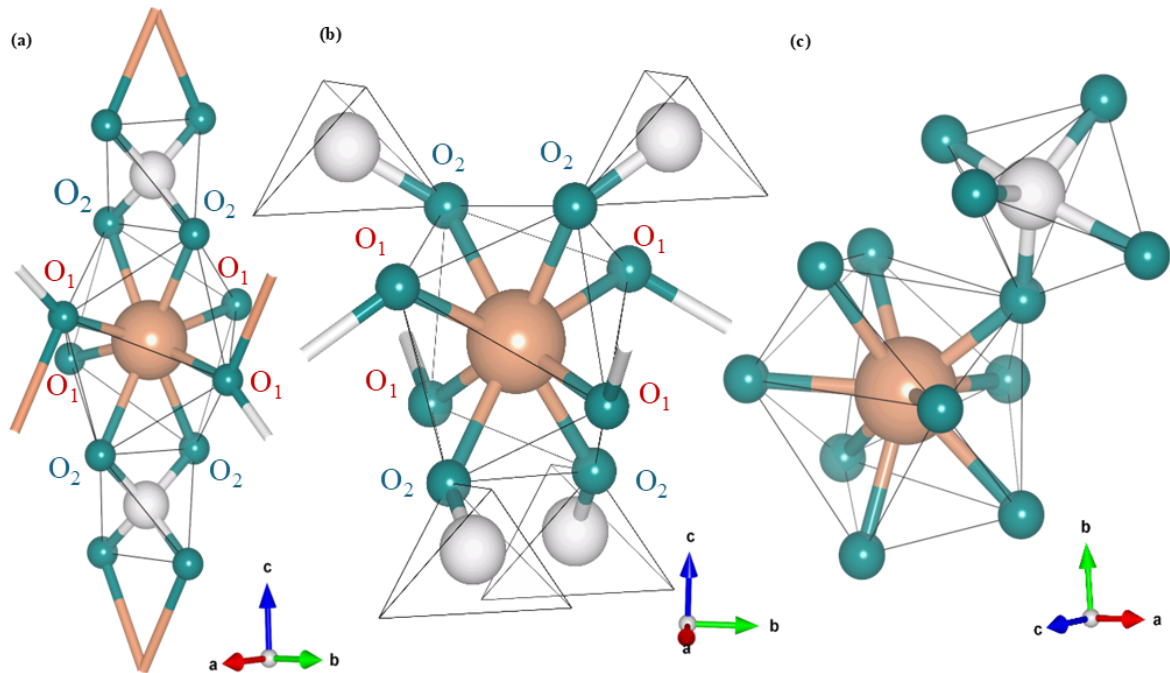


Figura 6 – Motivos estruturais principais das fases (a) *zircon*, (b) *scheelite* e (c) *monazite* dos compostos $AP\text{O}_4$. Nas fases *zircon* e *scheelite*, os dodecaedros AO_8 são caracterizados por dois conjuntos de diferentes comprimentos de ligação A–O (A–O1 e A–O2), enquanto todas as quatro ligações P–O nos tetraedros PO_4 são iguais. Na fase *monazite*, todos os comprimentos de ligação A–O e P–O são diferentes.

A otimização estrutural é realizada utilizando o software Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) [40], no âmbito da abordagem de pseudopotenciais de ondas planas baseada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O CASTEP foi selecionado por sua flexibilidade e ampla aceitação nas comunidades de física do estado sólido e ciência dos materiais. Para os cálculos, foram empregados pseudopotenciais ultrasuaves do tipo Vanderbilt [41, 79], juntamente com o funcional de Perdew–Burke–Ernzerhof revisado para sólidos (PBEsol) no contexto da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) para o funcional de troca e correlação [42]. Essa combinação fornece um balanço confiável entre eficiência computacional e precisão na modelagem de sistemas no estado sólido [80]. A configuração eletrônica de valência de cada constituinte dos compostos estudados foi: O ($2s^2 2p^4$), P ($3s^2 3p^3$), Sc ($3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$), Y ($4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$), Lu ($4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$).

A otimização estrutural neste estudo foi realizada sob a aplicação de pressão hidrostática, atingindo até 100 GPa. Três fases cristalinas foram investigadas: *zircon*, *monazite* e *scheelite* [66, 81, 82]. Para assegurar resultados confiáveis e boa convergência, a energia de corte das ondas planas foi fixada em 750 eV. Utilizou-se uma malha densa de pontos k para uma amostragem precisa da zona de Brillouin, baseada no esquema de Monkhorst–Pack ($7 \times 7 \times 8$) para a fase *zircon*, ($6 \times 6 \times 6$) para a fase *monazite* e ($9 \times 9 \times 4$) para a fase *scheelite* [83].

As otimizações geométricas foram realizadas utilizando o algoritmo de minimização Limited-memory Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (LBFGS) [84, 85]. Os critérios de convergência para a relaxação estrutural foram cuidadosamente escolhidos para assegurar precisão: variação da energia total inferior a $0,5 \times 10^{-5}$ eV/átomo, força máxima de Hellmann–Feynman em cada átomo inferior a $0,001$ eV/Å, tensão máxima inferior a $0,02$ GPa e deslocamento iônico máximo inferior a $0,5 \times 10^{-3}$ Å. Esses limiares rigorosos garantiram a confiabilidade das estruturas otimizadas e forneceram uma base sólida para a análise das mudanças estruturais sob pressão externa.

As propriedades eletrônicas são calculadas com base nas estruturas cristalinas otimizadas determinadas pelo código CASTEP, utilizando o método *Full-Potential Linear Augmented Plane Wave* (FP-LAPW) baseado em DFT [61], conforme implementado no pacote de software WIEN2k [60]. Nesse método, que trata todos os elétrons explicitamente, as funções de onda eletrônicas, a densidade de carga e o potencial cristalino são expandidos em harmônicos esféricos dentro de esferas não sobrepostas centradas em cada posição nuclear (esferas atômicas) e em ondas planas na região intersticial. Os raios das esferas atômicas (RMT) foram fixados em $RMT(O) = 1,2$ a.u., $RMT(P) = 1,65$ a.u., $RMT(Sc, Y, Lu) = 1,8$ a.u. Para assegurar consistência entre os métodos, a malha de pontos k utilizada nos cálculos com WIEN2k foi idêntica à empregada nos cálculos com CASTEP. A convergência da energia total foi alcançada utilizando o parâmetro $K_{max} = 7,0/RMT(O)$. Os efeitos de troca e correlação foram tratados por meio do funcional GLLB-SC desenvolvido por Gritsenko et al. [27] e adaptado por Kuisma et al. [28] para incluir o termo de correlação PBEsol para sólidos (–SC). O funcional GLLB-SC inclui um cálculo explícito da descontinuidade da derivada, adicionada ao gap de bandas de Kohn–Sham para estimar o gap de quasipartículas. Diversos estudos demonstraram que o funcional GLLB-SC fornece previsões precisas de gaps de banda para óxidos e materiais relacionados, em boa concordância com dados experimentais e com resultados de teoria de perturbações de muitos corpos [86, 87, 88], mantendo ao mesmo tempo um baixo custo computacional.

2.1.3 Transições de fase induzidas por pressão

Na primeira etapa dos cálculos, as células unitárias de $ScPO_4$, YPO_4 e $LuPO_4$ (cada um adotando a estrutura *zircon* em condições ambientes) foram construídas com base em dados estruturais experimentais à pressão atmosférica ($P = 0$), conforme reportado na Ref. [81]. Adicionalmente, células unitárias hipotéticas para esses mesmos compostos foram geradas tanto na estrutura *scheelite* quanto na *monazite*. Estas foram modeladas utilizando dados estruturais de YVO_4 e $GdPO_4$, respectivamente, conforme reportado nas Refs. [89, 90]. Embora as estruturas do tipo *scheelite* e *monazite* de $ScPO_4$, YPO_4 e $LuPO_4$ não existam em condições ambientes, esses modelos representam fases hipotéticas em $P = 0$. Dessa forma, três modelos estruturais (*zircon*, *scheelite* e *monazite*) foram construídos para cada composto, de modo a permitir uma análise abrangente sob condições de pressão variável.

Na etapa seguinte, todas as estruturas construídas foram submetidas à otimização computacional. Partindo dos volumes iniciais das células unitárias definidos na primeira etapa, o volume foi sistematicamente variado em reduções e incrementos de 1%. Para cada volume V_i , a energia total E_i foi calculada. Em cada passo de volume, os parâmetros de rede foram adicionalmente otimizados para determinar a configuração correspondente à energia mínima. Esse procedimento permitiu obter relações energia–volume $E(V)$ para os três compostos, em cada uma das três fases estruturais consideradas. As curvas $E(V)$ resultantes são apresentadas na Figura 7.

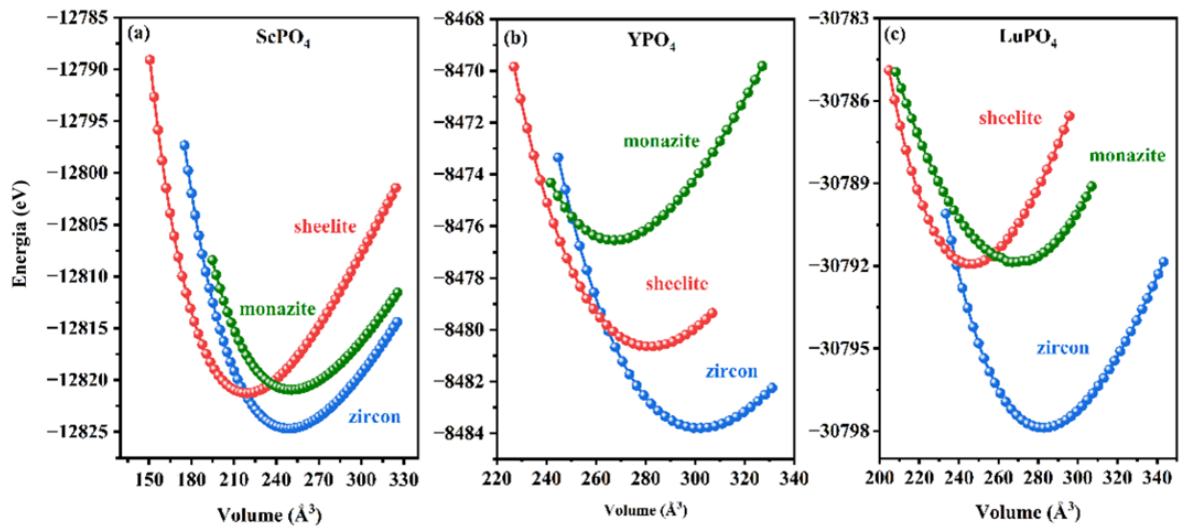


Figura 7 – Curvas calculadas de energia total em função do volume (E – V) para as três fases estruturais de (a) ScPO_4 , (b) YPO_4 e (c) LuPO_4 .

As curvas $E(V)$ mostradas na Figura 7 foram obtidas ajustando os pontos discretos calculados $E_i(V_i)$ à equação de estado de Birch–Murnaghan [91]. Por diferenciação numérica dessas curvas, utilizando a relação $P = -\partial E/\partial V$, foram gerados diagramas pressão–volume $P(V)$. A partir deles, extraíram-se os volumes correspondentes V_i (e os parâmetros de rede associados) em várias pressões $P_i > 0$. Isso possibilitou o cálculo da entalpia $H_i = E_i + P_i V_i$ em função da pressão para cada um dos três compostos e para cada uma de suas três fases estruturais. A Figura 8 apresenta uma comparação das entalpias calculadas para as três fases de cada composto individualmente.

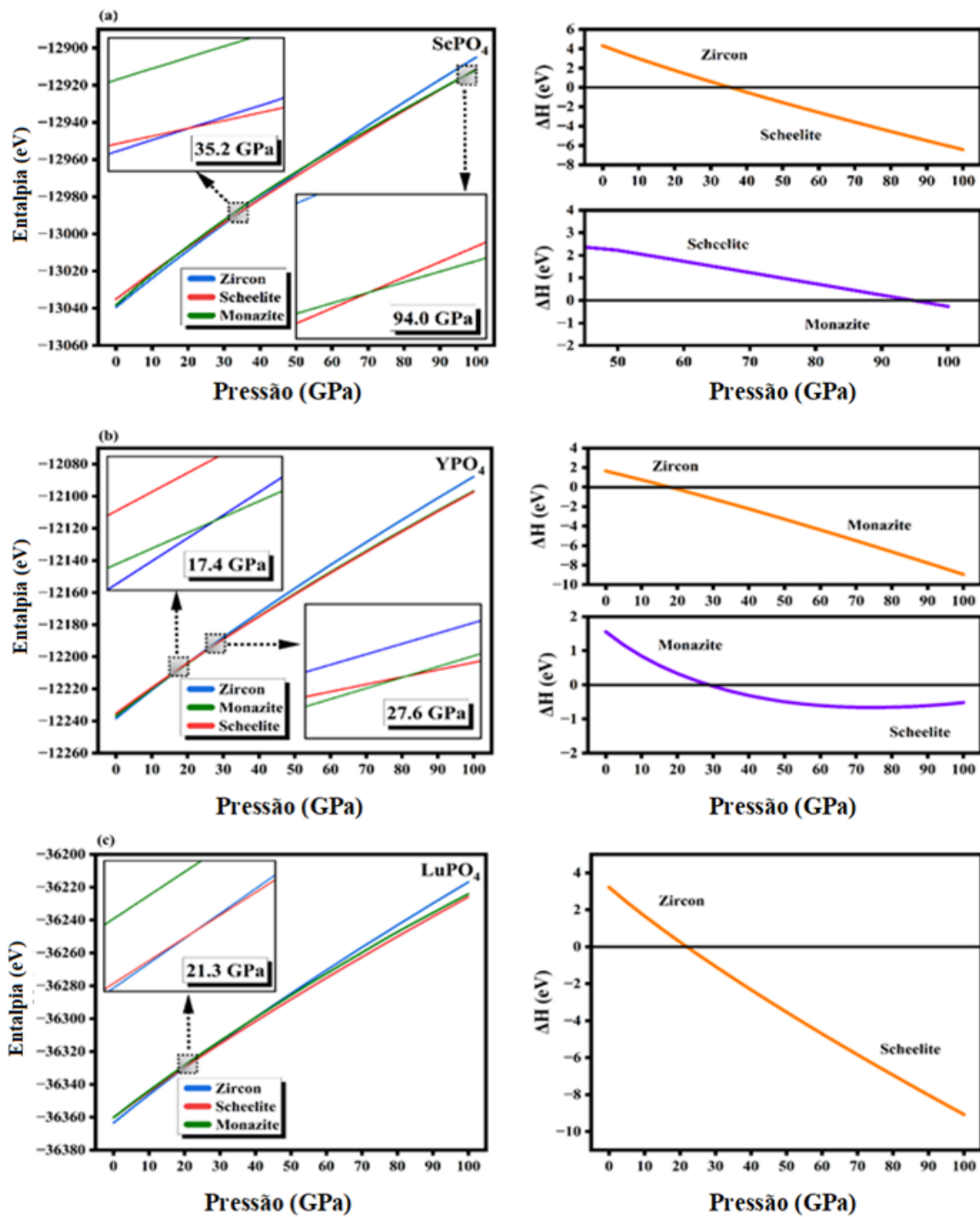


Figura 8 – Entalpias calculadas em função da pressão para as três fases estruturais de (a) ScPO₄, (b) YPO₄ e (c) LuPO₄. Os insets destacam os intervalos de pressão nos quais ocorrem as transições de fase. Para esses intervalos, a diferença de entalpia ΔH entre as fases estáveis abaixo e acima da pressão crítica P_c é mostrada nos gráficos à direita.

Para o ScPO₄, os cálculos de entalpia indicam uma pressão crítica $P_{c1} = 35,2$ GPa para a transição de fase da estrutura *zircon* para a estrutura *scheelite*. Esse resultado está em excelente concordância com observações experimentais reportadas na Ref. [69], onde a transição

de fase *zircon* \rightarrow *scheelite* foi detectada em $P_c = 34,2$ GPa. Notavelmente, traços da fase *zircon* foram observados experimentalmente até 45 GPa, um achado corroborado pelo presente estudo. Como mostrado na Figura 8a, as entalpias das fases *zircon* e *scheelite* permanecem muito próximas no intervalo de 35–45 GPa, permitindo a possibilidade de coexistência de fases nesse intervalo de pressão. Além disso, nossos cálculos predizem uma segunda transição de fase, da estrutura *scheelite* para a *monazite*, a uma pressão crítica de $P_{c2} = 94,0$ GPa. Essa transição não foi confirmada experimentalmente, pois a investigação experimental da Ref. [69] limitou-se a pressões de até 50 GPa.

Para o YPO_4 , os cálculos de entalpia indicam duas transições de fase: de *zircon* para *monazite* em $P_{c1} = 17,4$ GPa, e de *monazite* para *scheelite* em $P_{c2} = 27,6$ GPa. Esses resultados estão em muito boa concordância com os dados experimentais existentes. Na Ref. [66], um estudo conduzido no intervalo de 0–28 GPa reportou uma transição de fase *zircon* \rightarrow *monazite* em $P_c = 19,7$ GPa. Na Ref. [69], que explorou pressões de até 35 GPa, os autores reportam a transição de *zircon* para *monazite* em $P_{c1} = 14,6$ GPa, e uma transição subsequente de *monazite* para *scheelite* acima de $P_{c2} = 30$ GPa. Em ambos os estudos experimentais, observou-se coexistência de fases nas proximidades das pressões de transição. Esse comportamento é bem sustentado por nossos cálculos, que mostram apenas pequenas diferenças de entalpia entre as fases concorrentes nesses intervalos de pressão (ver Figura 8b), indicando a possibilidade termodinâmica de coexistência de fases próximo aos pontos críticos. Ademais, a tendência da diferença de entalpia calculada entre as fases *monazite* e *scheelite* sugere que, em pressões acima de 100 GPa, outra transição de fase pode ocorrer, tornando novamente a fase *scheelite* a mais estável.

Para o LuPO_4 , os cálculos de entalpia indicam apenas uma transição de fase, da estrutura *zircon* para a estrutura do tipo *scheelite* em $P_c = 21,3$ GPa, em muito boa concordância com os resultados experimentais reportados na Ref. [68], onde a mesma transição foi observada em $P_c = 19$ GPa. A estreita correspondência entre dados teóricos e experimentais reforça ainda mais a confiabilidade da abordagem computacional empregada neste estudo.

É digno notar que ScPO_4 e LuPO_4 sofrem uma transição direta de *zircon* para *scheelite*, enquanto o YPO_4 se transforma na estrutura *scheelite* por meio de uma fase intermediária *monazite*. Uma possível explicação para esse comportamento reside nas diferenças entre os raios iônicos dos cátions Sc, Y e Lu. Conforme discutido na Introdução, compostos APO_4 com $A = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ e Gd tendem a cristalizar na estrutura *monazite* em condições ambientes devido ao tamanho relativamente grande do cátion no sítio A. Os raios iônicos (em Å) para cátions trivalentes no sítio A com número de coordenação 8 (como na fase *zircon*) são os seguintes: La (1,16), Ce (1,14), Pr (1,13), Nd (1,11), Sm (1,08), Eu (1,07) e Gd (1,05). Em comparação, os raios iônicos de Sc^{3+} (0,87) e Lu^{3+} (0,98) são significativamente menores, enquanto o raio iônico de Y^{3+} (1,02) é próximo ao de Gd^{3+} . Isso sugere que o YPO_4 ocupa uma posição intermediária entre compostos que cristalizam preferencialmente nas estruturas *zircon* ou *monazite*. Essa interpretação é sustentada por nossos cálculos de entalpia (Figura 8b). No

regime de baixas pressões (até 17,6 GPa), a entalpia da fase *monazite* em YPO_4 é muito próxima à da fase *zircon*. Em contraste, para ScPO_4 e LuPO_4 , a fase *scheelite* possui entalpia comparável à da fase *zircon*, enquanto a fase *monazite* é energeticamente muito menos favorável. Assim, a transição *zircon* \rightarrow *monazite* observada em YPO_4 é provavelmente impulsionada pelo raio iônico relativamente grande de Y^{3+} , diferentemente do que ocorre em ScPO_4 e LuPO_4 , onde cátions menores favorecem uma transição direta para a fase *scheelite*. Os valores dos raios iônicos foram extraídos da Ref. [92].

Deve-se notar que a previsão de transições de fase em pressões superiores às alcançadas experimentalmente está limitada às três fases estruturais consideradas neste estudo. A possível emergência de outras fases, previamente não consideradas, não foi investigada e, em princípio, não pode ser descartada.

2.1.4 Propriedades estruturais sob compressão

Conforme descrito na Seção 3.2, as curvas $E(V)$ apresentadas na Figura 7 foram obtidas ajustando os dados calculados de energia em função do volume à equação de estado de Birch–Murnaghan [91]. Esse procedimento de ajuste permite a determinação dos volumes de equilíbrio e dos parâmetros da célula unitária para cada fase estrutural dos compostos estudados.

A Tabela 1 lista os parâmetros de célula unitária calculados para todas as fases dos compostos APO_4 nas pressões críticas correspondentes às transições de fase. Como dados experimentais estão disponíveis apenas à pressão ambiente ($P = 0$) [81], as comparações são realizadas nessa condição entre os parâmetros calculados e experimentais. Para os três compostos, a discrepância entre os parâmetros de rede calculados e experimentais é inferior a 2%. As Tabelas G1, G2 e G3 do Apêndice G apresentam, respectivamente, as posições atômicas otimizadas computacionalmente para ScPO_4 , YPO_4 e LuPO_4 , calculadas nas pressões de transição. Essas posições atômicas em $P = 0$ também são comparadas com os dados experimentais da Ref. [81], mostrando concordância muito boa.

Tabela 1 – Parâmetros de rede otimizados computacionalmente para os compostos ScPO₄, YPO₄ e LuPO₄, calculados em ($P = 0$) e nas pressões críticas correspondentes às transições de fase. Para YPO₄ e LuPO₄, são também apresentados os parâmetros em 90 GPa. Os parâmetros de rede experimentais (Exp.) à pressão ambiente ($(P = 0)$) foram extraídos da Ref. [81].

ScPO ₄						
Pressão (GPa)	Fase	Parâmetros de rede (Å)			Ângulos (°)	
		a	b	c	$\alpha = \gamma$	β
0 Exp.	Zircon	6,5740	6,574	5,791	90,00	90,00
0	Zircon	6,6673	6,6673	5,8262	90,00	90,00
35,2	Zircon	6,2622	6,2622	5,6339	90,00	90,00
35,2	Scheelite	4,4930	4,4930	10,082	90,00	90,00
94,0	Scheelite	4,3080	4,3080	9,5418	90,00	90,00
94,0	Monazite	5,9036	5,5992	5,1659	90,00	88,14
YPO ₄						
Pressão (GPa)	Fase	Parâmetros de rede (Å)			Ângulos (°)	
		a	b	c	$\alpha = \gamma$	β
0 Exp.	<i>Zircon</i>	6,8820	6,8820	6,0180	90,00	90,00
0	<i>Zircon</i>	6,8864	6,8864	6,0034	90,00	90,00
17,4	<i>Zircon</i>	6,7245	6,7245	5,9523	90,00	90,00
17,4	<i>Monazite</i>	6,1324	6,5867	6,3739	90,00	103,59
27,6	<i>Monazite</i>	6,0425	6,4840	6,2562	90,00	103,21
27,6	<i>Scheelite</i>	4,6514	4,6514	10,6900	90,00	90,00
90,0	<i>Scheelite</i>	4,4355	4,4355	10,0697	90,00	90,00
LuPO ₄						
Pressão (GPa)	Fase	Parâmetros de rede (Å)			Ângulos (°)	
		a	b	c	$\alpha = \gamma$	β
0 Exp.	<i>Zircon</i>	6,7920	6,7920	5,9540	90,00	90,00
0	<i>Zircon</i>	6,8818	6,8818	6,0019	90,00	90,00
21,3	<i>Zircon</i>	6,5729	6,5729	5,8546	90,00	90,00
21,3	<i>Scheelite</i>	4,6637	4,6637	10,6408	90,00	90,00
90,0	<i>Scheelite</i>	4,4107	4,4107	9,9424	90,00	90,00

Adicionalmente, o ajuste de Birch–Murnaghan fornece os valores do módulo de compressibilidade volumétrica (bulk modulus) para todas as fases estruturais dos compostos estudados, oferecendo uma visão sobre sua compressibilidade sob pressão hidrostática. Esses módulos volumétricos calculados são resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 – Comparação entre os valores teóricos e experimentais do módulo volumétrico (B_0) e de sua derivada (B'_0) para os compostos ortofosfatos AP_4O_{10} em diferentes fases cristalinas.

Composto	Fases	B_0 (GPa) – Cal.	B_0 (GPa) – Exp.	B'_0 (GPa) – Cal.
ScPO ₄	<i>Zircon</i>	200,6	203 ± 7 ^a	4,1
	<i>Scheelite</i>	260,7	376 ± 8 ^a	4,2
	<i>Monazite</i>	218,5	-	4,1
			132 ^d	
YPO ₄	<i>Zircon</i>	166,2	149 ± 2 ^e	4,7
			186 ± 5 ^a	
			260 ± 29 ^a	
	<i>Monazite</i>	223,9	206 ± 4 ^e	4,6
	<i>Scheelite</i>	249,9	-	5,0
			184 ± 4 ^b	
LuPO ₄	<i>Zircon</i>	166,7	166 ^c	4,3
	<i>Scheelite</i>	225,9	226 ± 3 ^b	4,2

^a [69]

^b [68]

^c [93]

^d [94]

^e [66]

Conforme mostrado na Tabela 2, os módulos volumétricos calculados estão em muito boa concordância com os dados experimentais disponíveis, com exceção da fase *scheelite* de ScPO₄. Na Ref. [69], foi reportado um valor excepcionalmente alto do módulo volumétrico B_0 para essa fase, levando os autores a propor que o ScPO₄ do tipo *scheelite* possa ser um material superduro. Entretanto, nossos cálculos não sustentam essa conclusão. Embora o módulo volumétrico calculado para o ScPO₄ com estrutura *scheelite* seja, de fato, o mais alto entre todas as fases e compostos investigados, ele não atinge os valores extremos sugeridos no estudo experimental.

Para os três compostos, a fase *zircon* apresenta a maior compressibilidade (o menor B_0), enquanto a fase *scheelite* é a menos compressível (a mais rígida). Esse resultado é esperado, pois a fase *scheelite* é uma forma mais densa da estrutura *zircon*, caracterizada por distâncias A–O menores. A fase *monazite* exibe compressibilidade intermediária, com valores do módulo volumétrico situados entre aqueles das fases *zircon* e *scheelite*. A derivada do módulo volumétrico em relação à pressão (B'_0) é maior que 4 para todas as fases, indicando que suas rigidezes aumentam sob pressão aplicada. A taxa desse aumento é a mais elevada no caso do ortofosfato YPO₄.

Entre as estruturas do tipo *zircon*, o ScPO₄ apresenta a menor compressibilidade, uma vez que seu módulo volumétrico é maior do que os de YPO₄ e LuPO₄ na mesma fase. Isso pode ser atribuído ao menor raio iônico do Sc³⁺ (0,87 Å) em comparação com Y³⁺ (1,02 Å) e Lu³⁺

(0,98 Å) [92], o que resulta em um volume de célula unitária menor e em ligações Sc–O mais curtas, que são mais difíceis de comprimir. Em contraste, os raios iônicos semelhantes de Y^{3+} e Lu^{3+} levam a comprimentos de ligação Y–O e Lu–O comparáveis e, conseqüentemente, a valores quase idênticos de compressibilidade e módulo volumétrico para as fases *zircon* de YPO_4 e $LuPO_4$. A mesma tendência se verifica para as fases *scheelite* desses compostos. Uma análise detalhada do comportamento dos comprimentos de ligação sob pressão aplicada é apresentada mais adiante no texto.

Os altos valores dos módulos volumétricos, apresentados na Tabela 2, indicam a dureza mecânica dos três compostos estudados, isto é, sua elevada resistência à compressão volumétrica (para comparação, o módulo volumétrico do aço é da ordem de 140 GPa [95]). Outros parâmetros mecânicos importantes (constantes elásticas, módulos de Young, módulos de cisalhamento, temperaturas de Debye etc.) foram cuidadosamente investigados na Ref. [96] para a fase *zircon*, tanto experimentalmente quanto teoricamente (por cálculos DFT utilizando o software CASTEP [40]). Com base nesse estudo, os autores concluíram que ortofosfatos com estrutura *zircon* são adequados para aplicações como revestimentos de barreira ambiental. Nossos resultados, em conjunto com os da Ref. [96], confirmam a robustez mecânica e a resiliência dos ortofosfatos APo_4 estudados.

Durante o processo de otimização estrutural calculamos os parâmetros estruturais de todos os compostos estudados, em todas as três fases possíveis, ao longo do intervalo de pressões $P_i > 0$. Esses resultados permitem uma análise detalhada de diversas características estruturais em função da pressão, em consonância com os cálculos de entalpia, que identificam a fase mais estável em cada intervalo de pressão.

A Figura 9 ilustra a variação dos volumes das células unitárias de $ScPO_4$, YPO_4 e $LuPO_4$ em função da pressão externa aplicada. Como esperado, os volumes diminuem continuamente com o aumento da pressão, refletindo a compressibilidade geral dos materiais. Contudo, variações abruptas (descontínuas) de volume são observadas nas pressões críticas correspondentes às transições de fase, em concordância com o caráter de primeira ordem dessas transformações estruturais.

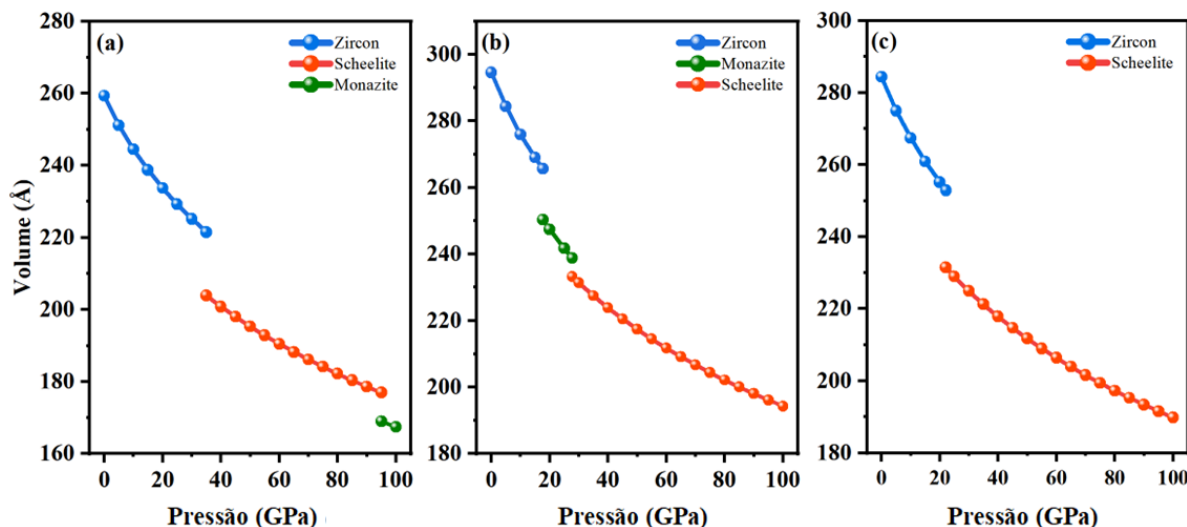


Figura 9 – Volumes calculados das células unitárias de (a) ScPO₄, (b) YPO₄ e (c) LuPO₄ em função da pressão hidrostática até 100 GPa.

Para o ScPO₄, a diminuição de volume calculada durante a transição de fase *zircon* → *scheelite* é de 10,4 %, valor ligeiramente inferior ao observado experimentalmente, de 12,6 %, reportado na Ref. [69]. A transição subsequente *scheelite* → *monazite* é acompanhada por uma redução de volume calculada de 6,47 % (não há dados experimentais disponíveis). No caso do YPO₄, a transição de fase *zircon* → *monazite* resulta em um colapso de volume calculado de 5,49 %, em comparação com os valores experimentais de 3,5 % [66] e 3,2 % [69]. Para a transição *monazite* → *scheelite*, a diminuição de volume calculada é de 4,45%, enquanto o resultado experimental é de 6,8 % [69]. Para o LuPO₄, a contração de volume associada à transição *zircon* → *scheelite* é calculada como 9,71 %, o que coincide estreitamente com o valor experimental de 9,7 % reportado na Ref. [68]. De modo geral, as variações de volume calculadas nas transições de fase estão em boa concordância com os resultados experimentais, corroborando mais uma vez a validade da abordagem computacional empregada neste estudo.

A Figura 10 apresenta a redução de volume calculada das unidades estruturais principais, os dodecaedros AO₈ (ou poliedros AO₉ na fase *monazite*) e os tetraedros PO₄, sob pressão externa aplicada. Os resultados mostram claramente que os poliedros AO₈/AO₉ são significativamente mais compressíveis do que os tetraedros PO₄, cujos volumes permanecem praticamente inalterados ao longo de todo o intervalo de pressão.

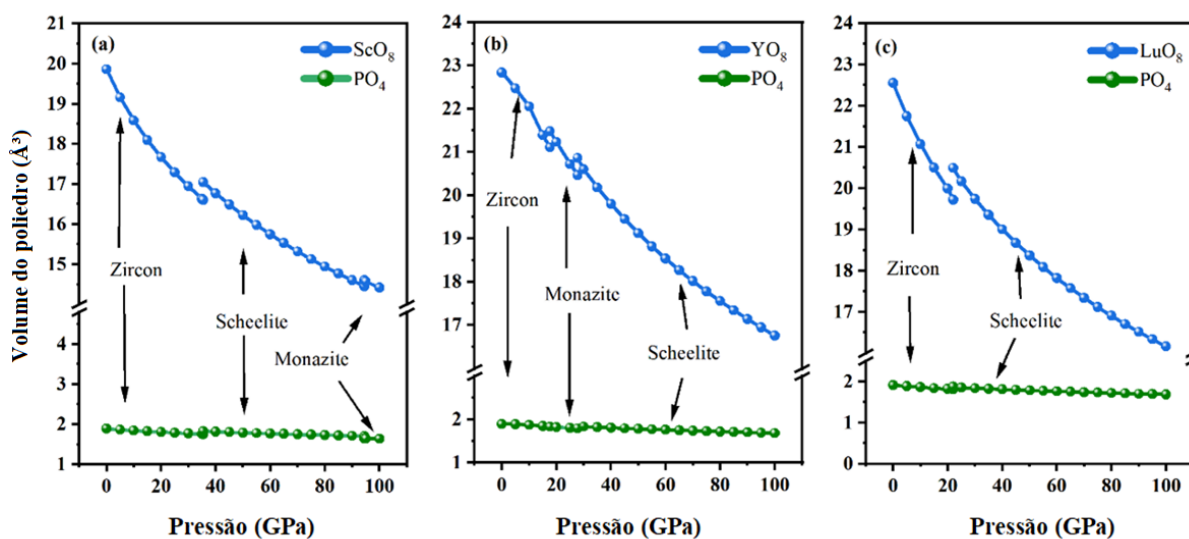


Figura 10 – Variações de volume induzidas por pressão dos poliedros (a) ScO_8 (ScO_9), (b) YO_8 (YO_9) e (c) LuO_8 (curvas azuis), juntamente com os tetraedros PO_4 correspondentes (curvas verdes).

É interessante notar que, nas pressões críticas correspondentes a cada uma das transições de fase nos três compostos, os volumes dos poliedros AO_8/AO_9 aumentam ligeiramente, apesar do colapso global do volume da célula unitária (Figura 9). Essa aparente contradição sugere que a redução de volume é impulsionada principalmente pela compressão das cadeias estruturais compostas por tetraedros PO_4 e poliedros AO_8/AO_9 alternados, especificamente por uma diminuição do espaçamento entre essas unidades polidrais, e não pela compressão dos próprios poliedros.

A Figura 11 apresenta as variações calculadas, induzidas por pressão, dos comprimentos de ligação A–O e P–O dentro dos poliedros AO_8 (AO_9) e dos tetraedros PO_4 .

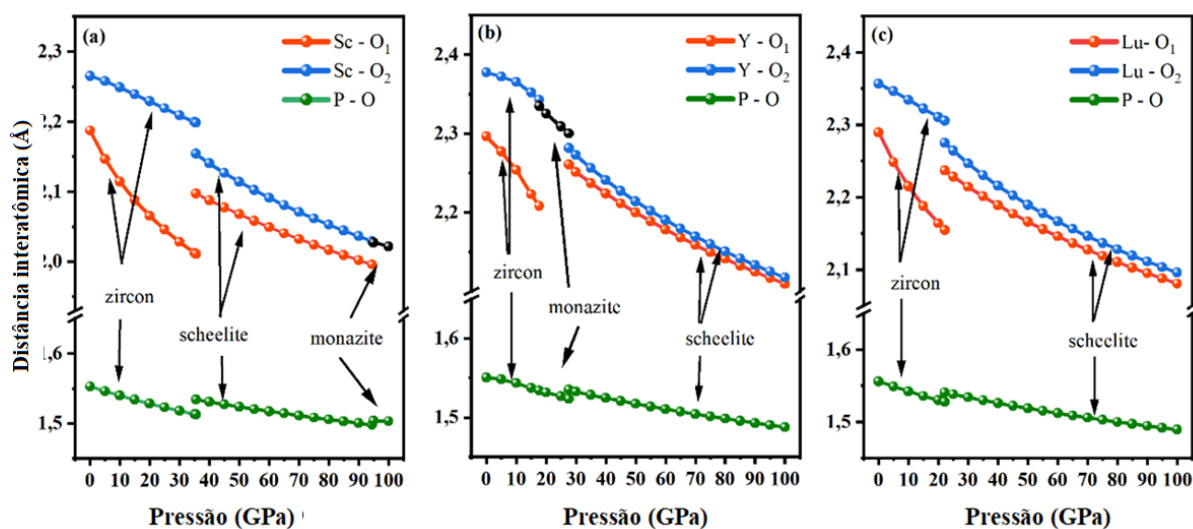


Figura 11 – Variações calculadas, induzidas por pressão, dos comprimentos de ligação para (a) ScPO_4 , (b) YPO_4 e (c) LuPO_4 . Nas fases *zircon* e *scheelite*, são mostrados individualmente os comprimentos das ligações A–O₁, A–O₂ e P–O. Para a fase *monazite*, são apresentados os valores médios das ligações A–O e P–O, sendo as médias das ligações A–O mostradas em preto.

As fases *zircon* e *scheelite* são caracterizadas por dois conjuntos distintos de comprimentos de ligação A–O (A–O₁ e A–O₂, Figura 6), e a Figura 11 evidencia claramente suas compressibilidades significativamente diferentes na fase *zircon*. Nessa fase, as ligações A–O₂ são muito mais rígidas do que as ligações A–O₁, devido à forte ancoragem dos átomos O₂ nos tetraedros PO₄ ao longo do eixo *c*. Os pares de átomos O₂ formam ligações robustas com os átomos de fósforo, restringindo tanto a compressão quanto a rotação das ligações A–O₂ (Figura 2). Como resultado, a deformação primária do dodecaedro AO₈ sob pressão na fase *zircon* decorre da contração das ligações A–O₁, que se situam aproximadamente no plano basal. Durante a transição de fase *zircon* → *scheelite* em ScPO_4 e LuPO_4 , as ligações A–O₁ se dilatam, enquanto as ligações A–O₂ se contraem. Essas variações opostas, combinadas com reorientação e torção das ligações, conduzem a uma deformação substancial do dodecaedro AO₈, em concordância com o leve aumento do volume poliedral observado na Figura 10, e acabam por disparar a transição de fase. Na fase *scheelite* de todos os três compostos, os comprimentos das ligações A–O₁ e A–O₂ diminuem a taxas praticamente idênticas com o aumento da pressão, indicando compressibilidades semelhantes. Esse comportamento pode ser atribuído à diferente configuração de ligação dos átomos de oxigênio na estrutura *scheelite*: diferentemente do que ocorre na fase *zircon*, os átomos O₂ não estão mais constringidos em pares ligados dentro de um único tetraedro PO₄ (Figura 6b). Em vez disso, cada átomo de oxigênio (O₁ e O₂) está ligado a um átomo de fósforo diferente, resultando em ambientes locais comparáveis e, portanto, em compressibilidades semelhantes para ambos os tipos de ligações A–O. No caso do YPO_4 , as transições de fase *zircon* → *monazite* e *monazite* → *scheelite* são mais difíceis de analisar em termos de ligações, devido à rede de ligações complexa da estrutura *monazite* de baixa simetria, na qual todos os

comprimentos de ligação A–O e P–O variam. Para capturar a tendência sob pressão, a Figura 11 apresenta os valores médios desses comprimentos de ligação.

No Apêndice H apresentamos uma análise quantitativa da forma dos poliedros AO_8/AO_9 em termos de seus índices de distorção, que medem os desvios dos comprimentos de ligação em relação aos de um poliedro ideal (no qual todas as ligações possuem o mesmo comprimento). As Tabelas do apêndice H (Tabelas H.1–H.3) reúnem esses índices de distorção para os três compostos ao longo de todo o intervalo de pressão de 0–100 GPa.

Na fase *zircon*, o índice de distorção aumenta com a pressão, indicando que o poliedro AO_8 torna-se progressivamente mais distorcido. Essa tendência está alinhada com a crescente diferença entre os comprimentos das ligações A– O_1 e A– O_2 sob pressão, conforme ilustrado na Figura 11 para todos os três compostos. Ao ocorrer a transição da estrutura *zircon* para a *scheelite*, o índice de distorção do poliedro AO_8 diminui, indicando que sua geometria se aproxima de um poliedro ideal. Isso se deve à menor diferença entre os comprimentos das ligações A– O_1 e A– O_2 na estrutura *scheelite* em comparação com a estrutura *zircon* na pressão crítica (ver Figura 11). À medida que a pressão continua a aumentar, o índice de distorção na fase *scheelite* diminui ainda mais, refletindo a contínua convergência dos comprimentos das ligações A– O_1 e A– O_2 . Durante as transições *scheelite* → *monazite* ($ScPO_4$), *zircon* → *monazite* (YPO_4) e *monazite* → *scheelite* (YPO_4), os índices de distorção AO_8/AO_9 também diminuem, sugerindo um empacotamento mais compacto e eficiente dos poliedros.

De modo geral, a tendência observada nos três compostos mostra que, com o aumento da pressão, os poliedros AO_8/AO_9 tornam-se mais distorcidos na fase *zircon*, menos distorcidos na fase *scheelite* e praticamente inalterados na fase *monazite*. Cada transição de fase resulta em uma redução do índice de distorção, sinalizando um arranjo atômico mais denso no interior dos poliedros.

Estamos agora em posição de fornecer uma análise mais detalhada dos colapsos de volume observados nos três compostos em suas respectivas pressões críticas, apesar da simultânea ligeira expansão dos volumes dos poliedros AO_8/AO_9 . Segundo Hazen [97], quatro mecanismos principais de compressão atuam em sólidos sob pressão: compressão de ligações, distorção poliedral, flexão de ângulos de ligação entre poliedros e compressão intermolecular. Dentre esses, uma compressão global significativa pode resultar da flexão de ângulos de ligação interpoliedrais, que em geral requer menos energia do que a compressão direta de ligações [97]. Esse mecanismo é, portanto, frequentemente o principal responsável pela redução abrupta de volume observada durante transições estruturais de fase.

As estruturas cristalinas dos compostos APO_4 , em todas as três fases estudadas, consistem em poliedros AO_8 e PO_4 interconectados. Os poliedros AO_8 estão conectados entre si por arestas por meio de um átomo de oxigênio compartilhado (O_1 no caso das fases *zircon* e *scheelite*), e estão conectados aos tetraedros PO_4 por meio de outro átomo de oxigênio compartilhado (O_2 nas fases *zircon* e *scheelite*). O mesmo tipo de interconexão ocorre na fase *monazite*. Durante

as transições de fase, três mecanismos distintos de compressão atuam simultaneamente: (1) os comprimentos de ligação se alteram (Figura 11), (2) os poliedros AO_8/AO_9 tornam-se distorcidos (ver Tabelas no Apêndice H) e (3) os ângulos de ligação interpoliedrais A–O–A e A–O–P são modificados. Um suporte adicional para o segundo mecanismo é fornecido na Figura 12, que ilustra a distorção do poliedro AO_8 durante a transição *zircon* \rightarrow *scheelite* em $ScPO_4$. Essa distorção deve-se principalmente ao alargamento dos ângulos intrapoliedrais O_1 –Sc– O_1 e O_2 –Sc– O_2 . O terceiro mecanismo é sustentado pelos dados da Tabela 3, que lista as variações dos ângulos interpoliedrais ao longo de todas as transições de fase nos três compostos estudados, mostrando que variações angulares ocorrem em cada caso. Como mostrado na Figura 10, os volumes dos poliedros individuais não sofrem variações significativas nas pressões críticas. Portanto, os colapsos de volume observados são impulsionados principalmente por rearranjos espaciais dos poliedros, mais especificamente por seu empacotamento mais eficiente, o que é claramente evidenciado pela alteração dos ângulos de ligação interpoliedrais.

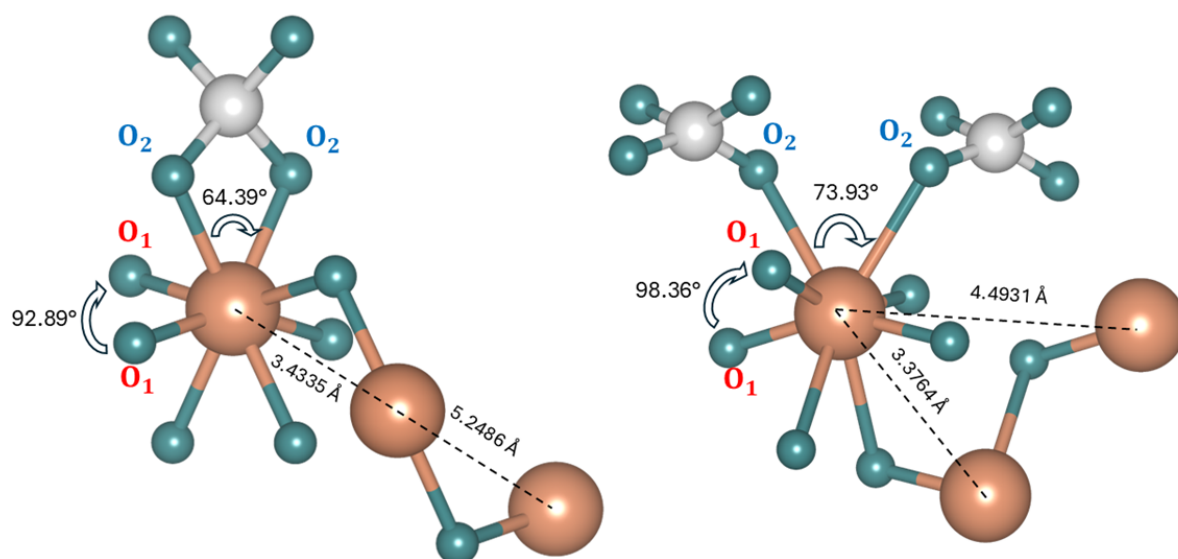


Figura 12 – Ilustração da distorção do poliedro ScO_8 em $ScPO_4$ na pressão crítica de 35,2 GPa. A fase *zircon* é mostrada à esquerda e a fase *scheelite* à direita. Na estrutura *scheelite*, os ângulos O_1 –Sc– O_1 e O_2 –Sc– O_2 se alargam, criando espaço que permite que poliedros ScO_8 vizinhos se aproximem, resultando em um empacotamento mais eficiente dos motivos estruturais. A figura destaca os primeiros e segundos vizinhos de Sc em torno do íon Sc central (coordenado por oito átomos de oxigênio) e suas distâncias em ambas as fases. O ângulo interpoliedral Sc– O_1 –Sc diminui de $109,23^\circ$ na fase *zircon* para $105,16^\circ$ na fase *scheelite*, enquanto o ângulo Sc– O_2 –P aumenta de $97,06^\circ$ para $121,28^\circ$. Para maior clareza, o ambiente completo de ligações dos íons Sc vizinhos não é mostrado.

Tabela 3 – Ângulos de ligação interpoliedrais nos compostos $AP\text{O}_4$ ($A = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$) nas pressões críticas.

Composto	Pressão Crítica (GPa)	Fase	Ângulo ($^\circ$)	
			A–O–A	A–O–P
ScPO ₄	35,2	Zircon	109,23	97,06
		Scheelite	105,16	121,28
	94,0	Scheelite	105,98	120,69
		Monazite	94,00	89,04
YPO ₄	17,4	Zircon	106,94	97,66
		Monazite	98,37	96,91
	27,6	Monazite	109,65	96,55
		Scheelite	102,04	78,39
LuPO ₄	21,3	Zircon	107,48	97,55
		Scheelite	102,64	95,12

2.1.5 Propriedades eletrônicas sob pressão

Na seção anterior, analisamos as características estruturais de ScPO₄, YPO₄ e LuPO₄ em função da pressão aplicada. Para cada valor de pressão $P_i > 0$, as estruturas cristalinas foram otimizadas utilizando o software CASTEP, baseado em pseudopotenciais. Essas estruturas otimizadas foram então utilizadas como entrada para o código all-electron WIEN2k, empregado no cálculo das propriedades eletrônicas.

Para selecionar o funcional de troca-correlação mais adequado, baseamo-nos nos *band gaps* medidos experimentalmente para ScPO₄ ($E_g = 7,2$ eV [98]), YPO₄ ($E_g = 9,2$ eV [99]) e LuPO₄ ($E_g = 8,6$ eV [100]) à pressão ambiente ($P = 0$). Calculamos os *band gaps* dos três compostos em $P = 0$ utilizando sete diferentes funcionais (ou potenciais) de troca-correlação, conforme listado na Tabela 4. Dentre eles, o funcional GLLB-SC apresentou a melhor concordância com os valores experimentais. Assim, todos os resultados apresentados nesta seção foram obtidos utilizando esse funcional.

Tabela 4 – *Band gaps* dos compostos ScPO₄, YPO₄ e LuPO₄ calculados à pressão ambiente ($P = 0$) utilizando diferentes funcionais (ou potenciais) de troca-correlação: funcional da Aproximação de Densidade Local (LDA) [23], funcional da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)[24], potencial de Becke–Johnson (BJ) [101], potencial de Becke–Johnson modificado em sua versão original (mBJ-O) [25], potencial mBJ na forma atual (mBJ-P) [102], mBJ para semicondutores (mBJ-S) [26] e o funcional Gritsenko–Leeuwen–Lenthe–Baerends com correção para sólidos (GLLB-SC) [28]. Os valores calculados são comparados com os *band gaps* determinados experimentalmente: Ref. [98] para ScPO₄, Ref. [103] para YPO₄ e Ref.[104] para LuPO₄.

Composto	LDA	GGA	BJ	mBJ-O	mBJ-P	mBJ-S	GLLB-SC	Exp.
ScPO ₄	4,16	4,56	4,64	5,49	5,16	5,90	6,77	7,2
YPO ₄	5,83	5,99	6,31	7,55	7,76	8,17	8,26	8,6
LuPO ₄	5,99	6,17	6,82	8,04	8,45	9,04	8,56	8,7

A Figura 13 apresenta a densidade total de estados eletrônicos (DOS) e a densidade de estados projetada (PDOS) do ScPO_4 , calculadas em pressões características escolhidas para ilustrar a evolução eletrônica sob compressão em cada fase estrutural, bem como as modificações que ocorrem durante as transições de fase induzidas por pressão.

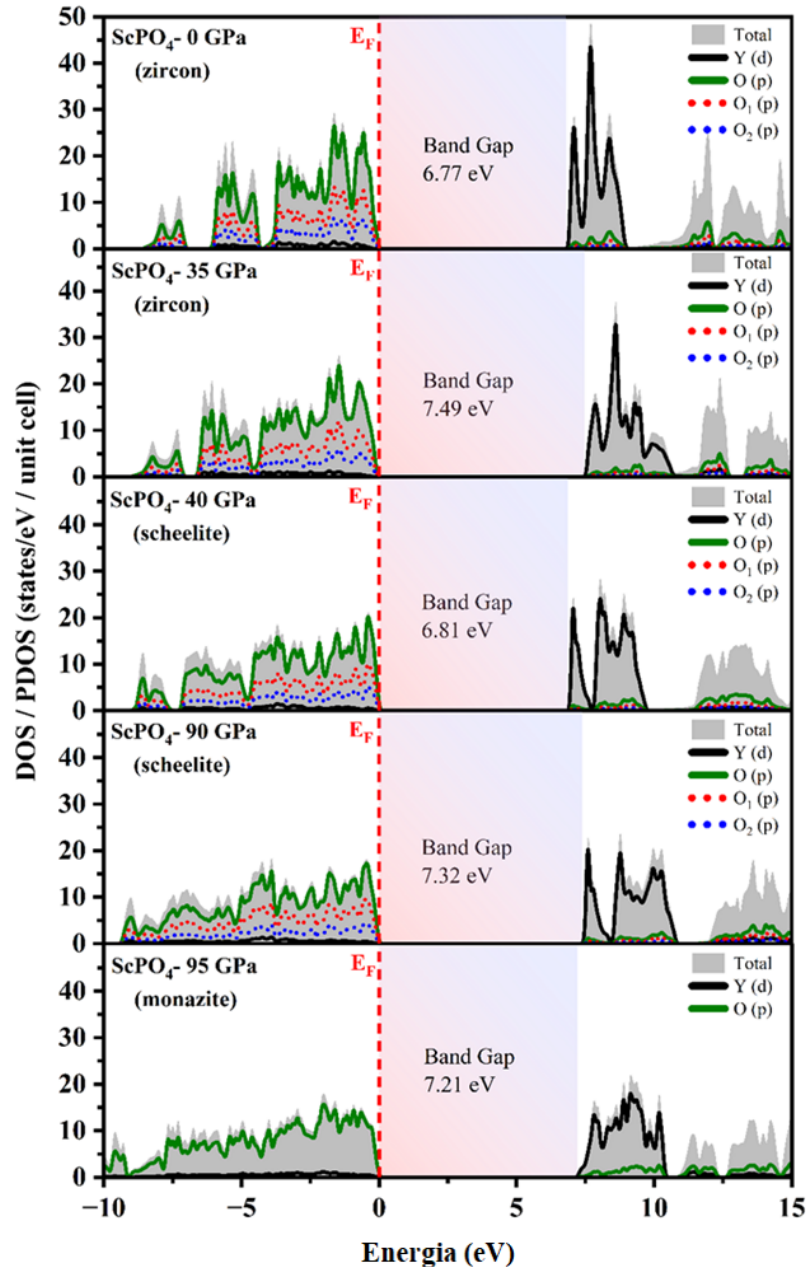


Figura 13 – Densidade total de estados (DOS) e densidade de estados projetada por orbital (PDOS) para o composto ScPO_4 , calculadas nas pressões indicadas em cada um dos gráficos. As pressões críticas calculadas para as transições *zircon* \rightarrow *scheelite* e *scheelite* \rightarrow *monazite* são, respectivamente, 35,2 GPa e 94,0 GPa. O nível de Fermi é fixado em 0 eV.

A Figura 13 demonstra a notável estabilidade da estrutura eletrônica de ScPO_4 sob

pressão aplicada. Exceto pela variação induzida pela pressão na largura do *band gap*, os intervalos de energia, as posições e as características orbitais das bandas eletrônicas exibem apenas modificações menores, mesmo ao longo das transições estruturais de fase. O topo da banda de valência é dominado por estados *p* do oxigênio, que apresentam mudanças mínimas, limitadas a pequenos rearranjos nas intensidades dos picos e a um leve alargamento do intervalo energético. De modo semelhante, a base da banda de condução, composta predominantemente por estados *d* do Sc, mantém seu caráter ao longo de todo o intervalo de pressão investigado (0–100 GPa). O *band gap* aumenta com a pressão dentro de cada fase estrutural, o que se correlaciona com o encurtamento progressivo das ligações A–O. Contudo, nas pressões críticas correspondentes às transições de fase, observa-se uma queda abrupta do *band gap*, refletindo a mudança súbita na geometria das ligações A–O. Cálculos de estrutura de bandas (Figura 14) revelam ainda que o *band gap* é indireto na fase *zircon* ($\Gamma \rightarrow M$), direto na fase *scheelite* ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) e indireto na fase *monazite* ($D \rightarrow \Gamma$).

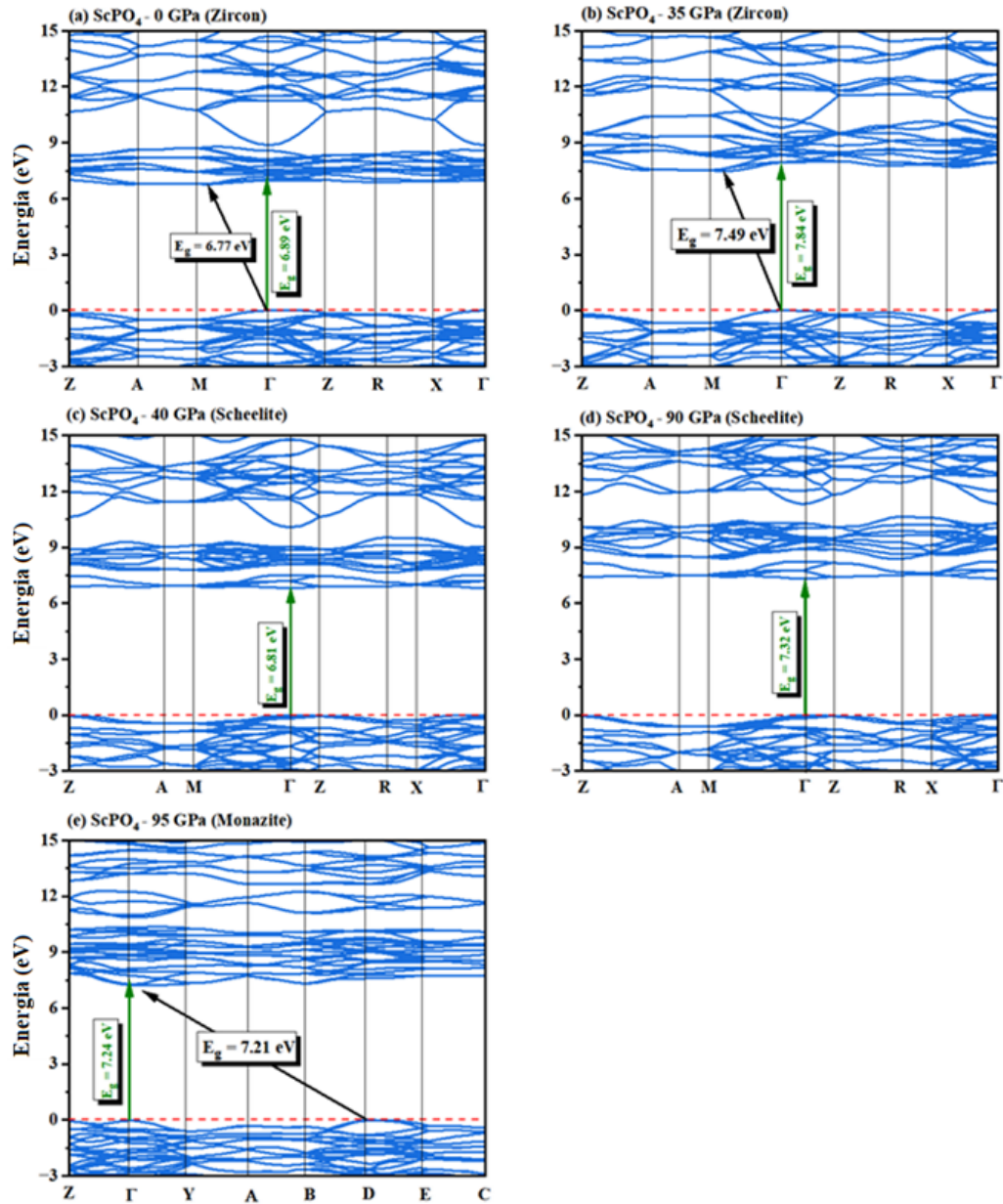


Figura 14 – Estrutura de bandas do ScPO₄ calculada em pressões características selecionadas. Os *band gaps* indiretos e diretos são indicados por setas pretas e verdes, respectivamente. As pressões críticas calculadas para as transições de fase *zircon* → *scheelite* e *scheelite* → *monazite* são, respectivamente, 35,2 GPa e 94,0 GPa. O nível de Fermi é fixado em 0 eV.

A Figura 15 apresenta a densidade total de estados eletrônicos (DOS) e a densidade de estados projetada (PDOS) do YPO₄, calculadas em pressões características escolhidas para ilustrar a evolução eletrônica sob compressão em cada fase estrutural, bem como as modificações que ocorrem durante as transições de fase induzidas por pressão.

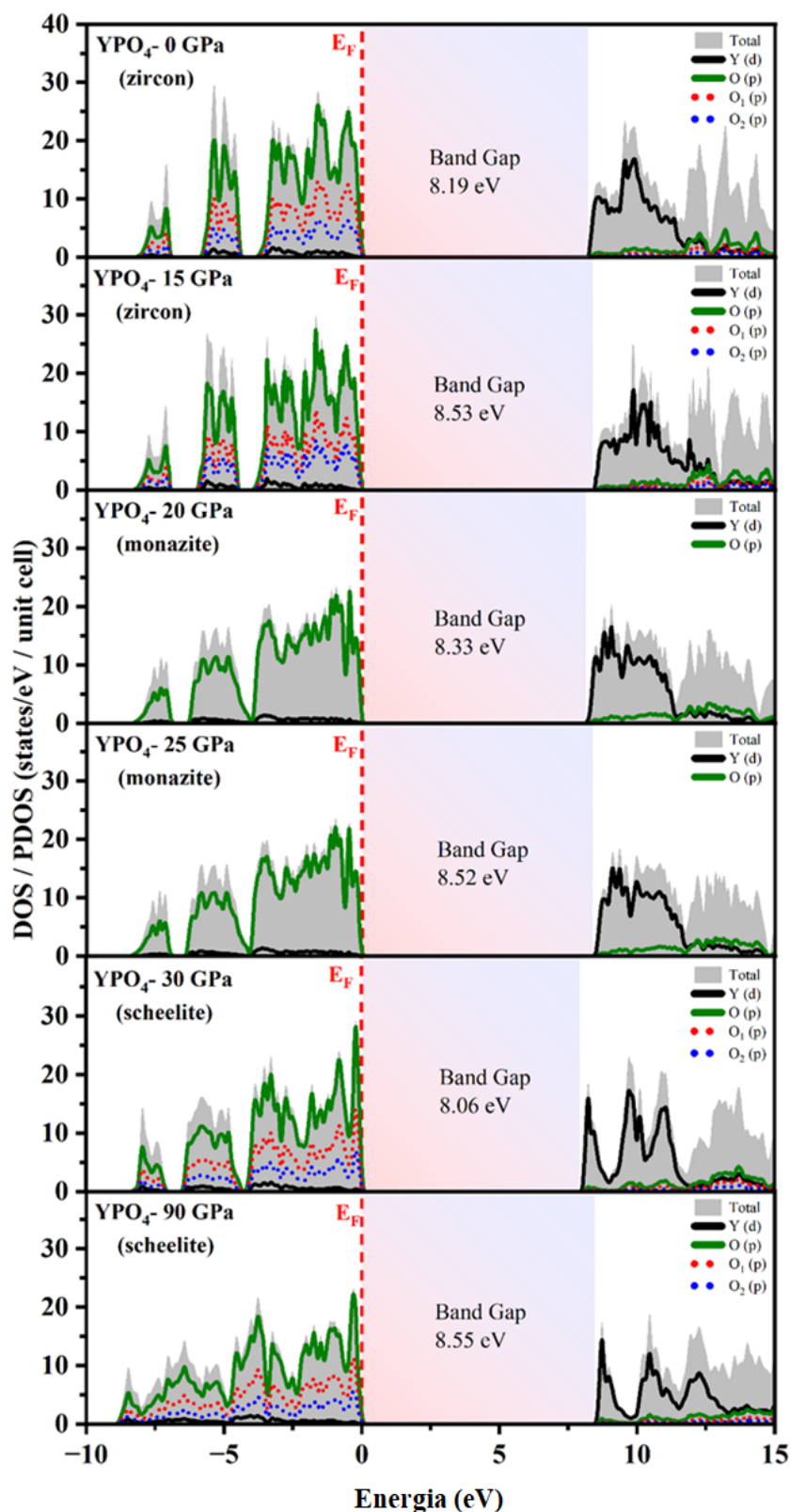


Figura 15 – Densidade total de estados (DOS) e densidade de estados projetada por orbital (PDOS) para o composto YPO_4 , calculadas nas pressões indicadas em cada um dos gráficos. As pressões críticas calculadas para as transições *zircon* \rightarrow *monazite* e *monazite* \rightarrow *scheelite* são, respectivamente, 17,4 GPa e 27,6 GPa. O nível de Fermi é fixado em 0 eV.

A Figura 15 ilustra a evolução da estrutura eletrônica do YPO_4 sob pressão aplicada. Em comparação com o ScPO_4 , o YPO_4 também exibe uma configuração eletrônica estável. As composições orbitais das bandas em torno do *band gap* permanecem essencialmente inalteradas ao longo de todo o intervalo de pressão. A forma da base da banda de condução é muito semelhante nas fases *zircon* e *monazite*, sendo ligeiramente diferente na fase *scheelite*, com picos de DOS $4d$ do Y mais pronunciados. Novamente, o máximo da banda de valência é dominado por estados p do oxigênio, enquanto o mínimo da banda de condução é composto principalmente por estados d do Y. A dependência da largura do *band gap* com a pressão é a mesma descrita para o ScPO_4 . Cálculos de estrutura de bandas (Figura 16) mostram um *band gap* indireto $\Gamma \rightarrow M$ na fase *zircon*, direto ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) na fase *scheelite* e indireto ($D \rightarrow \Gamma$) na fase *monazite*, em concordância com os resultados para o ScPO_4 .

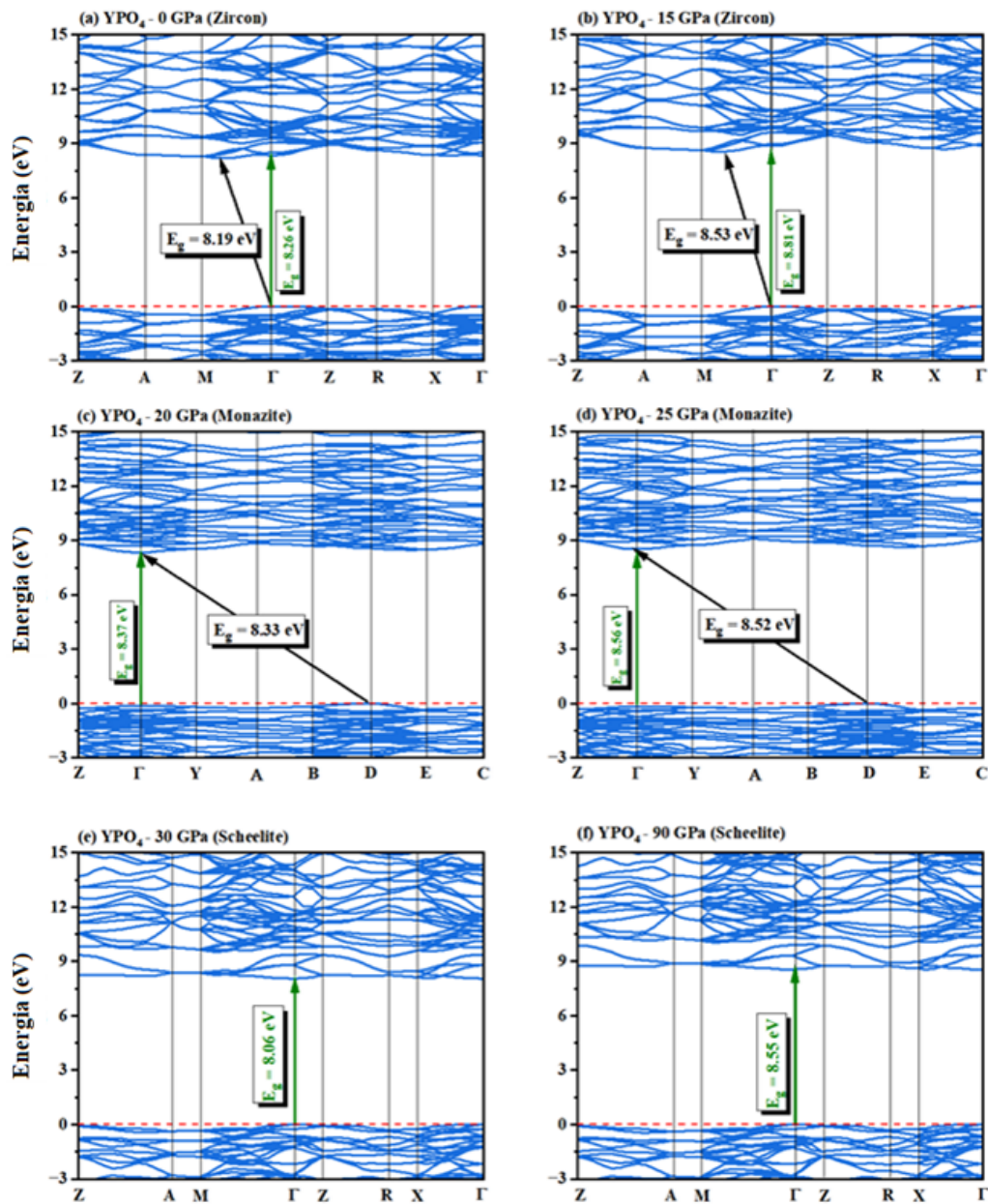


Figura 16 – Estrutura de bandas do YPO_4 calculada em pressões características selecionadas. Os *band gaps* indiretos e diretos são indicados por setas pretas e verdes, respectivamente. As pressões críticas calculadas para as transições de fase *zircon* \rightarrow *monazite* e *monazite* \rightarrow *scheelite* são, respectivamente, 17,4 GPa e 27,6 GPa. O nível de Fermi é fixado em 0 eV.

A Figura 17 apresenta a densidade total de estados eletrônicos (DOS) e a densidade de estados projetada (PDOS) do LuPO_4 , calculadas em pressões características escolhidas para ilustrar a evolução eletrônica sob compressão em cada fase estrutural, bem como as modificações que ocorrem durante as transições de fase induzidas por pressão.

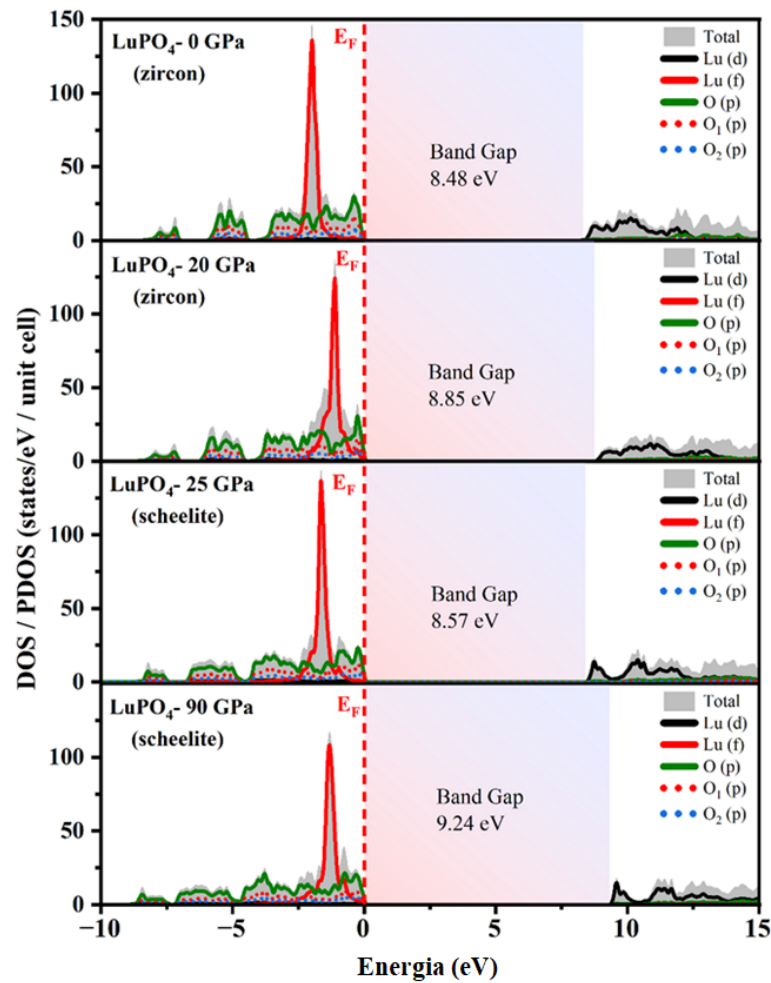


Figura 17 – Densidade total de estados (DOS) e densidade de estados projetada por orbital (PDOS) para o composto LuPO_4 , calculadas nas pressões indicadas em cada um dos gráficos. A pressão crítica calculada para a transição *zircon* \rightarrow *scheelite* é de 21,3 GPa. O nível de Fermi é fixado em 0 eV.

A Figura 17 apresenta a evolução dependente da pressão da estrutura eletrônica do LuPO_4 , exibindo tendências semelhantes às observadas em ScPO_4 e YPO_4 . As bandas eletrônicas e suas características orbitais permanecem amplamente estáveis ao longo do intervalo de pressão, com modificações mínimas além das variações esperadas na largura do *band gap*. O máximo da banda de valência continua a ser dominado por estados *p* do oxigênio, enquanto os estados *d* do Lu definem principalmente o mínimo da banda de condução. Contudo, em contraste com ScPO_4 e YPO_4 , cálculos de estrutura de bandas (Figura 18) revelam que o LuPO_4 apresenta um *band gap* direto ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) tanto nas fases *zircon* quanto *scheelite*. Como mostrado na Figura 15, esse comportamento decorre do amolecimento da banda *5d* do Lu nas proximidades do ponto Γ da zona de Brillouin.

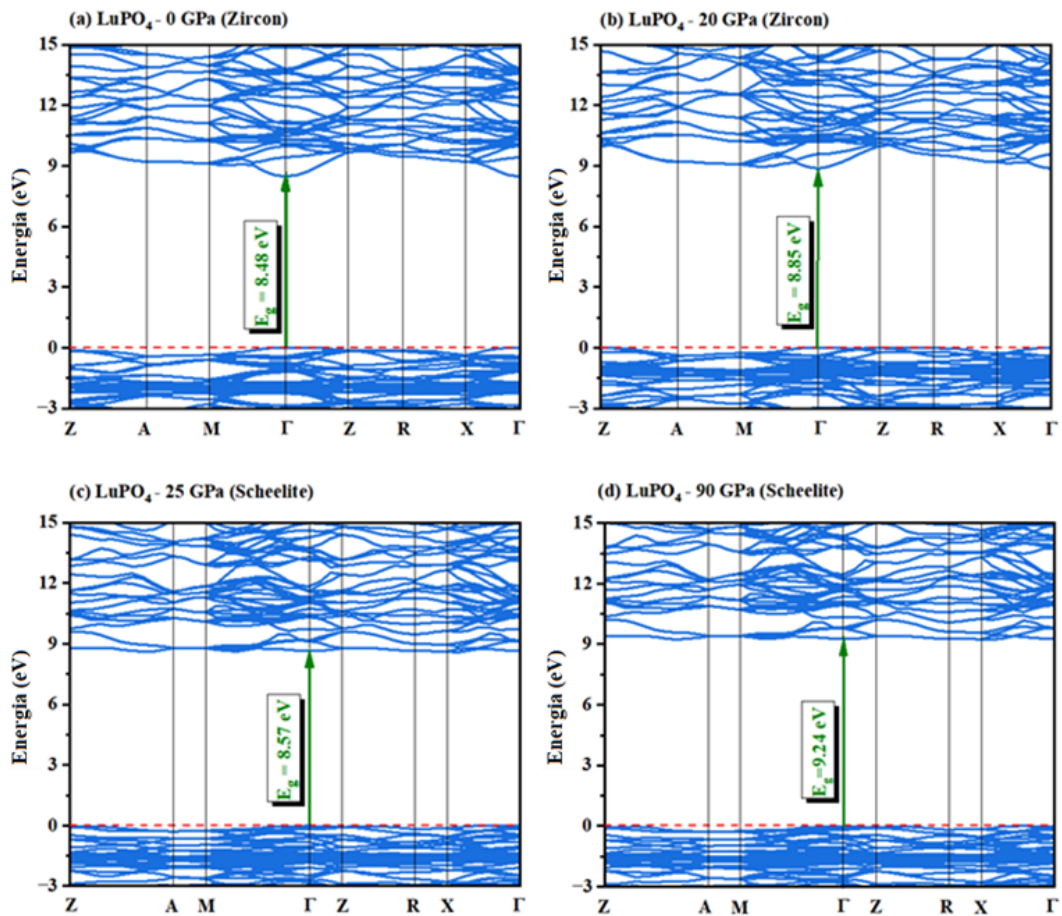


Figura 18 – Estrutura de bandas do LuPO_4 calculada em pressões características selecionadas. Os *band gaps* indiretos e diretos são indicados por setas pretas e verdes, respectivamente. A pressão crítica calculada para a transição de fase *zircon* \rightarrow *scheelite* é de 21,3 GPa. O nível de Fermi é fixado em 0 eV.

A Figura 19 ilustra a variação das larguras do *band gap* dos compostos APO_4 em função da pressão hidrostática aplicada. As tendências observadas podem ser diretamente correlacionadas com o comportamento estrutural discutido na Seção 3. Uma vez que o *band gap* é predominantemente determinado pela separação espacial e pelas interações entre orbitais atômicos específicos, qualquer modificação induzida pela pressão nessas distâncias interatômicas influencia a estrutura eletrônica. Em todos os três compostos estudados, a largura do *band gap* é governada principalmente pelas ligações no interior do dodecaedro AO_8 , devido ao fato de que o topo da banda de valência é dominado por estados *p* do oxigênio e o fundo da banda de condução pelos estados *d* do cátion A (Sc, Y, Lu).

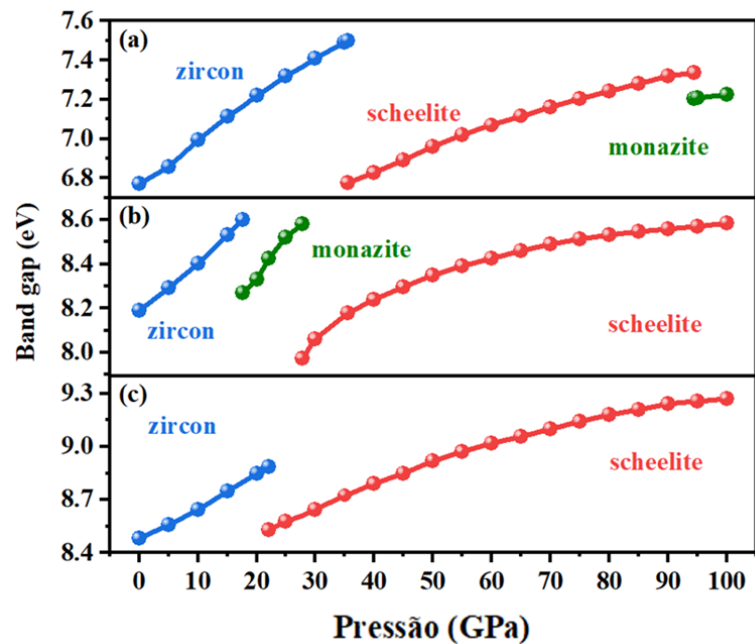


Figura 19 – Evolução calculada da largura do *band gap* em função da pressão aplicada para (a) ScPO₄, (b) YPO₄ e (c) LuPO₄. As discontinuidades nas curvas correspondem às transições estruturais de fase, conforme determinadas a partir dos cálculos de entalpia.

Dentro de cada fase cristalina individual, os comprimentos das ligações A–O diminuem com o aumento da pressão, enquanto o *band gap* aumenta. Esse comportamento é incomum e contrasta com a tendência geral de estreitamento do *band gap* sob pressão, que é tipicamente atribuída ao aumento da sobreposição entre orbitais de ligação resultante do encurtamento das distâncias de ligação. No caso dos compostos APO₄ estudados, entretanto, as ligações A–O são altamente iônicas. O máximo da banda de valência é composto principalmente por orbitais O 2*p* não ligantes, enquanto o mínimo da banda de condução consiste predominantemente de orbitais *d* não ligantes do cátion A. Como esses orbitais não se sobrepõem, o mecanismo típico de redução do *band gap* não se aplica. Essa ausência de sobreposição é evidenciada nos mapas de densidade de carga mostrados na Figura 20, que ilustram esses estados específicos em ScPO₄.

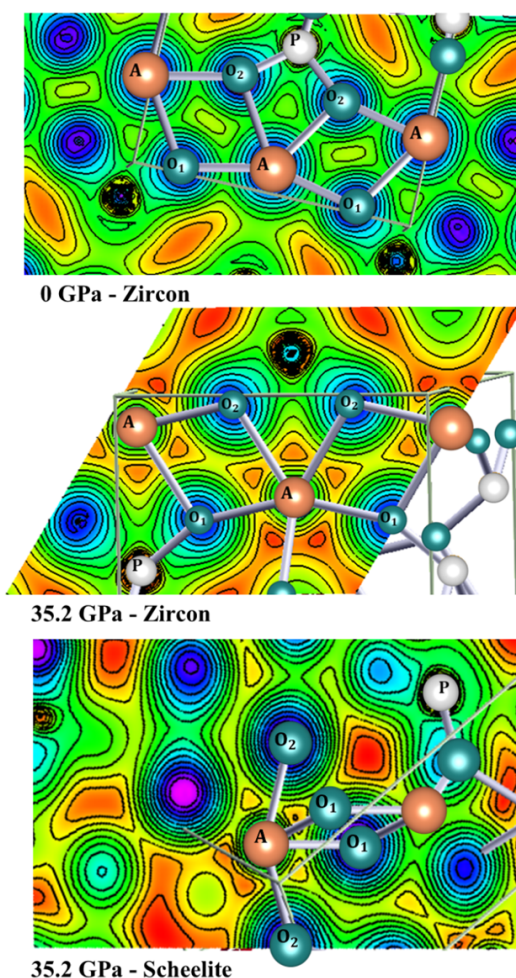


Figura 20 – Densidade de carga eletrônica dos orbitais Sc 3d e O 2p em ScPO₄, projetada sobre o plano equatorial *a*–*b*, mostrada à pressão ambiente ($P = 0$) e na pressão crítica correspondente à transição de fase *zircon* → *scheelite*. O foco está nas densidades de carga entre o íon Sc (denotado como A na figura) e seus átomos vizinhos O₁ e O₂. A escala de cores segue o gradiente arco-íris, variando do azul (alta densidade de carga) ao vermelho (baixa densidade de carga).

Sob pressão crescente, as distâncias Sc–O se encurtam, aumentando a estabilidade das ligações iônicas e tornando a energia potencial da interação Sc–O mais negativa. Esse aumento da força de ligação eleva a energia necessária para romper a ligação e excitar elétrons, levando a um *band gap* mais amplo. O alargamento decorre principalmente de um deslocamento para cima do mínimo da banda de condução, enquanto o máximo da banda de valência permanece praticamente inalterado, conforme mostrado na Figura 21. A mesma explicação se aplica ao aumento do *band gap* induzido por pressão observado nos outros dois compostos, YPO₄ e LuPO₄, uma vez que a composição orbital das bordas das bandas de valência e condução é idêntica à do ScPO₄.

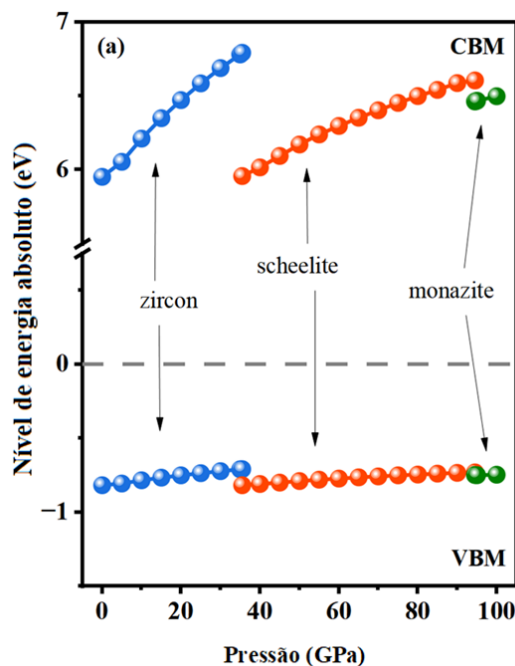


Figura 21 – Evolução induzida por pressão das energias do máximo da banda de valência (VBM) e do mínimo da banda de condução (CBM) em ScPO_4 .

Em contraste com o alargamento do *band gap* induzido por pressão observado dentro de cada fase cristalina individual dos compostos APO_4 , ocorre uma queda abrupta do *band gap* nas pressões críticas associadas às transições estruturais de fase. Esse comportamento pode ser atribuído a um aumento nos comprimentos das ligações A–O no ponto de transição (Figura 11). Especificamente, durante as transições *zircon* \rightarrow *scheelite* em ScPO_4 e LuPO_4 , as ligações A–O₂, mais longas, se contraem, enquanto as ligações A–O₁, mais curtas, aumentam significativamente de comprimento, levando a uma ligeira expansão do volume do dodecaedro AO_8 (Figura 10). Como os átomos O₁, cujos orbitais *2p* contribuem predominantemente para o topo da banda de valência, participam dessas ligações A–O expandidas, a redução de sua interação eletrostática com o cátion no sítio A enfraquece a ligação iônica. Isso eleva a energia potencial da interação A–O, diminuindo a energia necessária para excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução e, assim, reduzindo o *band gap*. O mesmo mecanismo se aplica à transição *zircon* \rightarrow *monazite* em YPO_4 e à transição *zircon* \rightarrow *scheelite* em LuPO_4 .

Entretanto, para a transição *monazite* \rightarrow *scheelite* em YPO_4 , a Figura 11 não mostra qualquer aumento nos comprimentos das ligações Y–O, e ainda assim ocorre uma redução do *band gap*. Essa aparente contradição deve-se ao fato de que a Figura 11 apresenta comprimentos médios das ligações Y–O na fase *monazite*. Na pressão crítica, o poliedro YO_9 contém três ligações Y–O particularmente curtas (2,23 Å, 2,24 Å e 2,25 Å), que são, na realidade, mais curtas do que a ligação Y–O₁ (2,26 Å) na fase *scheelite*. Essas ligações mais curtas desempenham um papel fundamental na definição do *band gap*. Seu alongamento durante a transição *monazite* \rightarrow *scheelite* resulta em uma redução perceptível do *band gap*. Curiosamente, o *band gap* diminui

em expressivos 0,65 eV, apesar do aumento relativamente pequeno (0,01–0,03 Å) nesses três comprimentos de ligação Y–O. Isso evidencia a complexidade da relação entre mudanças estruturais e propriedades eletrônicas. Como mostrado na Tabela 5, não existe uma correlação clara entre a magnitude da queda do *band gap* e o aumento dos comprimentos das ligações A–O nas transições de fase.

Tabela 5 – Aumento dos comprimentos das ligações A–O e diminuição do *band gap* nas pressões críticas correspondentes às transições de fase nos compostos APO₄. O aumento dos comprimentos das ligações A–O é calculado como a diferença negativa entre o menor comprimento de ligação na fase que será transformada e o menor comprimento de ligação A–O na nova fase.

Composto	Transição	Aumento do comprimento de ligação (Å)	Queda do <i>band gap</i> (eV)
ScPO ₄	<i>Zircon</i> → <i>Scheelite</i>	0,08	0,73
	<i>Scheelite</i> → <i>Monazite</i>	0,03	0,14
YPO ₄	<i>Zircon</i> → <i>Monazite</i>	0,06	0,33
	<i>Monazite</i> → <i>Scheelite</i>	0,05	0,61
LuPO ₄	<i>Zircon</i> → <i>Scheelite</i>	0,08	0,36

Vale notar que um aumento do *band gap* induzido por pressão foi observado experimentalmente na fase *zircon* de quatro ortovanadatos, AVO₄ (A = Y, Lu, Yb, Nd) [105, 106]. Dentre eles, três compostos sofrem uma transição *zircon* → *scheelite*, enquanto o NdVO₄ apresenta transições *zircon* → *monazite* → *scheelite* no intervalo de 0–20 GPa. Nas pressões críticas associadas a essas transições, o *band gap* exibe uma queda abrupta, reproduzindo o comportamento observado nos ortofosfatos estudados nessa tese. Contudo, nas fases *scheelite* e *monazite* dos ortovanadatos, o *band gap* diminui com o aumento da pressão. Esse comportamento contrastante provavelmente decorre de diferenças no caráter orbital das bandas de valência e condução. Nos ortovanadatos, o máximo da banda de valência é dominado por orbitais O 2*p* não ligantes, enquanto o mínimo da banda de condução é composto principalmente por orbitais V 3*d* antiligantes [106]. Isso ressalta o papel importante das unidades tetraédricas VO₄ na determinação do *band gap* nos ortovanadatos. Em contraste, nos ortofosfatos é a ligação no interior dos poliedros AO₈/AO₉ que desempenha o papel dominante no controle da largura do *band gap*.

Para concluir esta seção, enfatizamos o seguinte: os ortofosfatos são bem conhecidos por sua excepcional dureza mecânica e estabilidade estrutural sob altas pressões. Nesta seção, demonstramos também sua notável estabilidade da estrutura eletrônica. Apesar de sofrerem transições de fase induzidas por pressão até 100 GPa, as características essenciais das bandas eletrônicas próximas ao *band gap* permanecem essencialmente inalteradas. Essa resiliência pode ser atribuída ao caráter deslocativo das transições de fase: embora as posições atômicas se reorganizem e a simetria cristalina se modifique, as ligações químicas fundamentais permanecem intactas, sem quebra de ligações nem formação de novas.

2.2 Resultados do estudo do composto LiBaPO_4

2.2.1 Motivação para o estudo do LiBaPO_4

Ortofosfatos ternários, com a fórmula geral ABPO_4 (em que A é um cátion monovalente e B é um cátion divalente), cristalizam em uma variedade de estruturas dependendo dos tamanhos relativos de A e B , bem como da temperatura e da pressão [107, 108, 109, 110, 9]. Essa diversidade estrutural permite o ajuste de propriedades físicas para uma ampla gama de aplicações, motivando extensas pesquisas sobre esses materiais, especialmente no campo da fotoluminescência [111, 112, 113, 114].

O interesse científico no composto LiBaPO_4 está relacionado à sua posição particular dentro da classe dos ortofosfatos [9], na qual unidades estruturais rígidas do tipo PO_4 coexistem com uma rede cristalina capaz de acomodar diferentes ambientes de coordenação catiônica e múltiplas transições de fase em função da temperatura. Diferentemente de ortofosfatos amplamente estudados que contêm cátions de terras raras, o LiBaPO_4 apresenta uma composição química simples, sem elétrons f , o que permite investigar de forma direta a relação entre estrutura cristalina, estrutura eletrônica e propriedades ópticas.

LiBaPO_4 , como membro da família ABPO_4 , ganhou atenção como material hospedeiro para dopagem com íons de terras raras, resultando em excelentes propriedades ópticas. Quando dopado com Eu, Tb e Sm, apresenta forte potencial para uso em diodos emissores de luz branca (W-LEDs) [115]. A dopagem com Eu ou Dy possibilita aplicações em lasers de estado sólido, comunicações ópticas e LEDs convencionais [116]. A codopagem com Eu e Pr aumenta sua capacidade de converter luz solar em eletricidade, tornando-o adequado para painéis de células solares [117]. Mais recentemente, LiBaPO_4 dopado com Nd^{3+} tem sido estudado como termômetro luminescente para operação dentro da primeira janela biológica (entre 650 e 950 nm) [118, 119]. Esse método de sensoriamento de temperatura sem contato oferece vantagens em relação aos termopares tradicionais, que requerem contato direto e podem causar danos aos tecidos ou introduzir erros de medição devido à transferência localizada de calor [120].

Apesar de numerosos estudos experimentais sobre as propriedades físicas do LiBaPO_4 , sua estrutura cristalina permaneceu não resolvida até o trabalho de Kim *et al.* em 2018 [9]. Os autores conduziram uma investigação abrangente ao longo de toda a faixa de temperatura de sua fase sólida (até 1373 K) utilizando difração de raios X por síncrotron e em alta temperatura. Eles identificaram três transições de fase: de monoclinica Cc (nº 9) para trigonal $P3_1c$ (nº 159) a 523 K, de $P3_1c$ para hexagonal $P6_3$ (nº 173) a 1023 K, e de $P6_3$ para ortorrômbica $Pmcn$ (nº 62) a 1223 K. Em condições ambientes, duas variantes estruturais do LiBaPO_4 podem ser estabilizadas, dependendo do método de resfriamento: a fase Cc por resfriamento lento e a fase $P3_1c$ por têmpera rápida. Embora ambas as fases à temperatura ambiente tenham sido completamente caracterizadas na Ref.[9], incluindo parâmetros de rede e posições atômicas, apenas os parâmetros de rede foram reportados para as fases de alta temperatura $P6_3$ e $Pmcn$.

Essa sucessão envolve tanto transições associadas a pequenos deslocamentos contínuos dos átomos quanto transições de caráter reconstrutivo, que implicam a quebra e reorganização de ligações. Isso permite analisar como distorções ou reorganizações da rede cristalina influenciam as propriedades eletrônicas e ópticas do material. A coexistência de unidades PO_4 relativamente rígidas com poliedros de coordenação mais flexíveis associados aos cátions Li e Ba permite examinar o papel dos diferentes ambientes locais na determinação das propriedades físicas do sistema.

Embora extensas pesquisas tenham se concentrado na fotoluminescência do LiBaPO_4 dopado com terras raras, há uma notável carência de estudos sobre suas propriedades eletrônicas e ópticas. Até onde sabemos, apenas Mehmood *et al.* [12] abordaram esses aspectos por meio de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) [15, 16]. Utilizando o método da combinação linear ortogonalizada de orbitais atômicos (OLCAO) [121] e a Aproximação da Densidade Local (LDA) [15, 16] para descrever os efeitos de troca e correlação (XC), eles calcularam a estrutura eletrônica e a resposta óptica linear para as fases Cc e $P3_1c$ do LiBaPO_4 . Seus resultados indicaram que o máximo da banda de valência é composto principalmente por estados O $2p$, enquanto o mínimo da banda de condução é dominado por estados Ba $5d$. Eles relataram um *gap* direto ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) de 4.62 eV para a fase Cc e um *gap* indireto ($\Gamma \rightarrow Z$) de 1.12 eV para a fase $P3_1c$. No entanto, ainda não foram publicados dados experimentais para verificar esses achados. Embora o trabalho de Mehmood *et al.* [12] apresente uma pesquisa muito detalhada e minuciosa, ele possui duas limitações significativas. Primeiro, a estrutura eletrônica é calculada utilizando o funcional XC LDA. Embora esse funcional seja bem adequado para otimização geométrica, ele subestima severamente os *gaps* em semicondutores e isolantes [25, 122, 123], sugerindo que os valores reais provavelmente são maiores. Segundo, a grande disparidade entre os *gaps* calculados das fases Cc e $P3_1c$ é questionável. Tal diferença implicaria mudanças substanciais no número e no comprimento das ligações Ba–O entre as duas fases. Entretanto, de acordo com Kim *et al.* [9], ambas as estruturas exibem um número de coordenação do Ba igual a 9, com apenas pequenas variações nos comprimentos das ligações Ba–O.

Outro aspecto relevante para o estudo desse material está relacionado à natureza do *band gap* do LiBaPO_4 . Estudos prévios indicam que o topo da banda de valência é dominado por estados O $2p$, enquanto o fundo da banda de condução apresenta contribuição predominante de estados Ba $5d$, estabelecendo um cenário eletrônico relativamente simples quando comparado a outros ortofosfatos nos quais estados f ou d de metais de transição desempenham papel mais complexo [12]. Essa característica favorece uma interpretação mais direta das propriedades eletrônicas e ópticas do material.

Do ponto de vista óptico, a ausência de dados experimentais detalhados e de estudos teóricos consistentes sobre a resposta dielétrica e os espectros de absorção do LiBaPO_4 reforça a importância de uma investigação sistemática. A possibilidade de correlacionar transições

eletrônicas observadas em espectros ópticos com a estrutura eletrônica calculada fornece subsídios relevantes para a interpretação física das propriedades ópticas do material e para o direcionamento de futuras investigações experimentais.

Neste trabalho, nosso objetivo é aprimorar a descrição da estrutura eletrônica do LiBaPO_4 nas fases Cc e $P3_1c$ e prever suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas nas outras duas fases de alta temperatura propostas por Kim *et al.* [9]. Dessa forma, o estudo do LiBaPO_4 insere-se em um contexto mais amplo de investigação da relação entre estrutura cristalina, transições de fase e propriedades eletrônicas e ópticas em ortofosfatos. Contribui, assim, para o esclarecimento de questões estruturais ainda em aberto. Além disso, permite o estabelecimento de um quadro físico consistente das propriedades fundamentais desse composto. Essa constitui a principal contribuição do presente estudo.

2.2.2 Detalhes computacionais do LiBaPO_4

O primeiro passo do nosso estudo consistiu na otimização das geometrias das quatro fases cristalinas do LiBaPO_4 , por meio da determinação dos parâmetros de rede e das posições atômicas correspondentes ao mínimo da energia total. As fases Cc (monoclínica) e $P3_1c$ (hexagonal) foram completamente caracterizadas por Kim *et al.* [9], que forneceram tanto os parâmetros de rede quanto as posições atômicas. Adotamos essas descrições estruturais como estruturas iniciais e otimizamos com sucesso as fases Cc e $P3_1c$.

Para as fases $P6_3$ (hexagonal) e $Pm\bar{c}n$ (ortorrômbica), entretanto, Kim *et al.* [9] reportaram apenas os parâmetros de rede, sem fornecer as posições atômicas. Como o LiBaPO_4 não cristaliza nessas estruturas em condições ambientes, utilizamos compostos análogos como referência para as posições atômicas iniciais: LiKSO_4 na fase $P6_3$ [124] e KSrPO_4 na fase $Pn\bar{c}m$ [130]. Na fase $P6_3$, substituímos K por Ba, e na fase $Pn\bar{c}m$ substituímos K por Li e Sr por Ba. A fase $P6_3$ do LiBaPO_4 foi otimizada com sucesso, resultando em um volume de célula unitária inferior a 5% acima do valor experimental. Contudo, os cálculos para a fase $Pn\bar{c}m$ mostraram-se difíceis de convergir e, ao final, produziram um volume de célula unitária 42% maior que o reportado por Kim *et al.* [9]. Diversos ajustes, incluindo o teste de diferentes funcionais XC, pseudopotenciais e precisões da base, não melhoraram a concordância. Como alternativa, adotamos o grupo espacial $Pn\bar{m}a$, que é cristalograficamente equivalente ao $Pm\bar{c}n$ (ambos correspondem ao grupo espacial n° 62), mas difere na orientação dos eixos e na escolha da origem. Utilizando essa configuração, conseguimos otimizar com sucesso a célula unitária, obtendo um volume apenas 4,1% maior que o valor experimental reportado para a fase $Pm\bar{c}n$.

A otimização dos parâmetros de rede e das posições atômicas foi realizada com o código CASTEP [40], baseado em DFT, que emprega a abordagem de ondas planas (PW) e pseudopotenciais (PP) [125]. Os efeitos de troca e correlação (XC) foram descritos pelo funcional da Aproximação do Gradiente Generalizado para sólidos (PBEsol) [123], amplamente recomendado para otimização geométrica e que, em geral, apresenta excelente concordância com

dados experimentais [126]. O algoritmo de memória limitada de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno foi utilizado nas iterações autoconsistentes eletrônicas, com critérios de convergência fixados em: limiar de energia de $5,0 \times 10^{-6}$ eV, forças atômicas inferiores a $0,01$ eV/Å e deslocamentos atômicos máximos inferiores a $5,0 \times 10^{-4}$ Å. Os orbitais de Kohn–Sham foram expandidos em ondas planas com energia de corte de 625,8 eV (precisão de base *fine*), enquanto a interação entre elétrons de caroço e de valência foi descrita por pseudopotenciais *ultrasoft*. A integração na zona de Brillouin foi realizada com malhas de pontos- k $5 \times 2 \times 5$ para a fase Cc , $6 \times 6 \times 3$ para as fases $P3_1c$ e $P6_3$, e $5 \times 3 \times 4$ para a fase $Pnma$. Testes com malhas mais densas ($10 \times 4 \times 10$, $12 \times 12 \times 6$ e $10 \times 6 \times 8$) foram efetuados, não revelando mudanças significativas nos parâmetros de rede otimizados.

Para esse fim, calculamos as propriedades estruturais do LiBaPO_4 em todas as quatro fases (Cc , $P3_1c$, $P6_3$, $Pm\bar{c}n$) utilizando o funcional PBEsol para descrever os efeitos de troca e correlação. Com base nas estruturas cristalinas otimizadas, calculamos adicionalmente as propriedades eletrônicas e ópticas lineares de todas as fases empregando o potencial de troca de Becke–Johnson modificado (mBJ) [123], uma das alternativas mais bem-sucedidas no âmbito da DFT para a descrição quantitativa de propriedades eletrônicas e ópticas de sólidos [127, 128, 42]. Além disso, em virtude da presença do átomo pesado de Ba, investigamos sistematicamente o impacto do acoplamento spin–órbita (SO) sobre essas propriedades. Sempre que possível, nossos resultados são comparados com dados disponíveis na literatura. Dessa forma, utilizamos o código CASTEP para a otimização estrutural, enquanto as propriedades eletrônicas e ópticas foram avaliadas com o WIEN2k empregando o potencial de troca de Becke–Johnson modificado (mBJ) [123].

Com base nas geometrias otimizadas das quatro fases cristalinas do LiBaPO_4 , calculamos suas propriedades eletrônicas e ópticas utilizando o código WIEN2k [57]. Esse código, também baseado em DFT, emprega o método de ondas planas aumentadas linearizadas de potencial total (FP-LAPW) [63], uma das metodologias mais precisas e avançadas para cálculos de estrutura eletrônica. Contudo, o método FP-LAPW é significativamente mais exigente do ponto de vista computacional do que os métodos de ondas planas com pseudopotenciais (PW–PP). Na abordagem FP-LAPW, todos os elétrons são tratados explicitamente e de forma autoconsistente, enquanto no método PP os elétrons de caroço são aproximados [129]. Como as propriedades estruturais, em geral, não são significativamente influenciadas pelas aproximações de pseudopotencial [25], os métodos PW–PP são adequados para otimização geométrica, especialmente em sistemas complexos com muitos átomos por célula unitária e baixa simetria, como no presente caso. Portanto, utilizamos o código CASTEP para a otimização estrutural, enquanto as propriedades eletrônicas e ópticas foram avaliadas utilizando o WIEN2k com o potencial de troca de Becke–Johnson modificado (mBJ) [25]. Adicionalmente, aplicamos o acoplamento spin–órbita (SO) no átomo de Ba por meio de um procedimento de segunda variação, a fim de examinar seu efeito sobre as propriedades eletrônicas e ópticas do material [59].

No método FP-LAPW, as funções de onda eletrônicas, a densidade de carga e o potencial cristalino são expandidos em harmônicos esféricos dentro de esferas não sobrepostas centradas em cada posição nuclear (esferas atômicas) e em ondas planas na região intersticial. Para todas as quatro fases cristalinas, os raios das esferas atômicas foram fixados em 1,57, 2,30, 1,43 e 1,42 unidades atômicas para os átomos de Li, Ba, P e O, respectivamente. Os parâmetros de cálculo, tais como $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$, G_{max} e l_{max} , foram definidos como 7, 20 (bohr)⁻¹ e 10, respectivamente. A integração na zona de Brillouin foi realizada utilizando as mesmas malhas de pontos- k empregadas na otimização geométrica com o CASTEP. Alguns testes com valores aumentados dos parâmetros técnicos ($R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 8$ e malhas de pontos- k : $10 \times 4 \times 10$ para a fase Cc , $12 \times 12 \times 6$ para as fases $P3_1c$ e $P6_3$, e $10 \times 6 \times 8$ para a fase $Pnma$) foram conduzidos, mostrando alterações desprezíveis nos *band gaps* calculados e nos espectros ópticos.

2.2.3 Propriedades estruturais do LiBaPO₄

As estruturas cristalinas otimizadas das quatro fases do LiBaPO₄ são mostradas na Figura 22. Nas estruturas Cc , $P3_1c$ e $P6_3$, tanto os átomos de Li quanto os de P são coordenados tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio, formando poliedros LiO₄ e PO₄. Na estrutura $Pnma$, os átomos de P permanecem tetraedricamente coordenados, enquanto os átomos de Li são cercados por sete átomos de oxigênio. Em todas as quatro fases, os átomos de Ba são coordenados por nove átomos de oxigênio (as ligações Ba–O são omitidas na Figura 22 por clareza). Essas características de ligação são consistentes com os achados experimentais de Kim *et al.* [9] para as fases Cc e $P3_1c$. Para a fase $P6_3$, os números de coordenação também concordam com dados experimentais para o LiKPO₄ isoestrutural [124]. Na fase $Pnma$, os números de coordenação de P e Ba coincidem com os de P e Sr no KSrPO₄ isoestrutural [130]. Entretanto, nossos cálculos mostram que o Li é coordenado por sete átomos de oxigênio, enquanto o K no KSrPO₄ é cercado por dez. Essa discrepância é atribuída ao raio iônico significativamente menor do Li⁺ (0.76 Å) em comparação com o do K⁺ (1.38 Å).

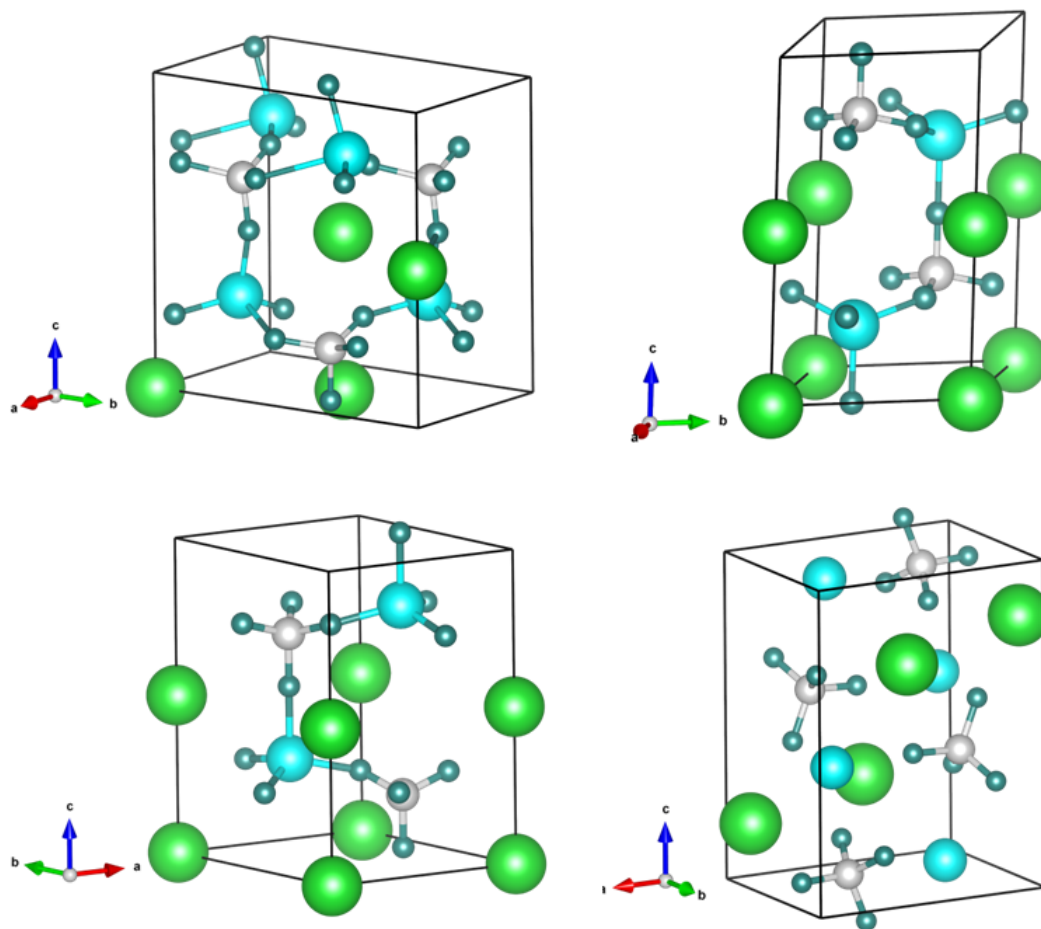


Figura 22 – Estruturas cristalinas computacionalmente otimizadas do composto LiBaPO_4 . (a) Fase monoclnica com grupo espacial Cc (n. 9), (b) fase hexagonal com grupo espacial $P3_1c$ (n. 159), (c) fase hexagonal com grupo espacial $P6_3$ (n. 173) e (d) fase ortorrmbica com grupo espacial $Pnma$ (n. 62).

Os parâmetros de rede calculados e os volumes da célula unitária para as quatro fases cristalinas do LiBaPO_4 são resumidos na Tabela 6 e comparados com dados experimentais de Kim *et al.* [9]. Como mostrado, os valores computados estão em bom acordo com os resultados experimentais. As diferenças percentuais nos volumes da célula unitária são de 0.3% para a fase Cc , 2.1% para a $P3_1c$, 4.7% para a $P6_3$ e 4.1% para a fase $Pnma$.

Tabela 6 – Parâmetros de rede calculados (a , b e c) e volumes da célula unitária (V) para diferentes fases do composto LiBaPO_4 . Os dados experimentais são retirados da Ref.[9].

Fases	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Monoclínica (Cc)				
Calc.	5,180	8,738	8,637	390
Exper.	5,186	8,763	8,628	392
Hexagonal (P3₁c)				
Calc.	5,107	5,107	8,661	195
Exper.	5,155	5,155	8,671	199
Hexagonal (P6₃)				
Calc.	5,105	5,105	8,647	195
Exper.	5,208	5,208	8,738	205
Ortorrômbica (Pnma)				
Calc.	5,313	10,408	7,871	435
Exper.	5,537	9,053	8,860	417

A Tabela 7 lista as posições atômicas de equilíbrio calculadas para todas as quatro fases cristalinas do LiBaPO_4 . Para as fases monoclínica (Cc) e hexagonal (P3₁c), os resultados são comparados com dados experimentais reportados por Kim *et al.* [9].

Tabela 7 – Posições atômicas de equilíbrio calculadas para as quatro fases do LiBaPO_4 . Para as fases Cc e $\text{P3}_1\text{c}$, os resultados são comparados com dados experimentais da Ref.[9]. Note que o número de átomos de oxigênio não equivalentes varia entre as fases devido às diferenças na simetria cristalina.

Átomo	Método	Sítio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c
Monoclínica (Cc)					
Ba	Calc.	4a	0,0000	0,0000	0,0023
	Expt.		0,0000	0,0000	0,0000
P	Calc.	4a	-0,0058	0,3315	0,7093
	Expt.		-0,0051	0,3353	0,7092
O1	Calc.	4a	-0,0427	0,3378	0,5305
	Expt.		-0,0290	0,3470	0,5400
O2	Calc.	4a	0,1404	0,1651	0,7487
	Expt.		0,1470	0,1650	0,7520
O3	Calc.	4a	0,6562	-0,0278	0,7602
	Expt.		0,6810	-0,0340	0,7430
O4	Calc.	4a	0,2243	0,8334	0,7848
	Expt.		0,2290	0,8240	0,7810
Li	Calc.	4a	-0,0651	0,3363	0,3127
	Expt.		-0,0650	0,2940	0,3220
Hexagonal ($\text{P3}_1\text{c}$)					
Ba	Calc.	2a	0,0000	0,0000	0,0023
	Expt.		0,0000	0,0000	0,0000
P	Calc.	2b	0,6666	0,3333	0,7998
	Expt.		0,6666	0,3333	0,7934
O1	Calc.	2b	0,6666	0,3333	0,9793
	Expt.		0,6666	0,3333	0,9657
O2	Calc.	6c	0,3718	0,0515	0,7447
	Expt.		0,3811	0,0540	0,7540
Li	Calc.	2b	0,6666	0,3333	0,1963
	Expt.		0,6666	0,3333	0,1880
Hexagonal (P6_3)					
Ba		2a	0,0000	0,0000	-0,0043
P		2d	0,3333	0,6666	0,6985
O1		6h	0,3204	0,3718	0,7535
O2		2d	0,3333	0,6666	0,5189
Li		2d	0,3333	0,6666	0,3018
Ortorrômbica (Pnma)					
Ba		4c	0,9960	0,2500	0,2385
P		4c	0,1993	0,2500	0,9376
O1		4c	0,2518	0,2500	0,0821
O2		4c	0,2720	0,0055	0,8760
O3		8d	0,5024	0,2500	0,5810
Li		4c	0,2813	0,2500	0,5111

O bom acordo entre as posições atômicas calculadas e experimentais para as fases Cc e $\text{P3}_1\text{c}$ (como mostrado na Tabela 7) sustenta a confiabilidade das posições atômicas previstas para as fases P6_3 e Pnma , para as quais atualmente não há dados experimentais disponíveis. Essas previsões, portanto, servem como referências teóricas para estudos futuros.

A Tabela 8 apresenta as distâncias interatômicas calculadas para todas as quatro fases do LiBaPO_4 . Assim como na Tabela 7, os resultados para as fases Cc e $\text{P3}_1\text{c}$ são comparados com valores experimentais da Ref.[9].

Tabela 8 – Distâncias interatômicas calculadas entre cátions (Li^+ , Ba^{2+} e P^{5+}) e ânions (O^{2-}) nas quatro fases cristalinas do LiBaPO_4 . Δ representa a diferença percentual entre os valores calculados e experimentais.

	Monoclínica (Cc)			Hexagonal ($\text{P3}_1\text{c}$)		
	Expt.	Calc.	Δ (%)	Expt.	Calc.	Δ (%)
Li–O	1,650	1,891	-14,6	1,930	1,883	2,4
Li–O	1,890	1,918	-1,5	1,961	1,928	1,7
Li–O	1,940	1,926	0,7	1,961	1,928	1,7
Li–O	2,550	1,934	24,2	1,961	1,928	1,7
P–O	1,467	1,552	-5,8	1,487	1,554	-4,5
P–O	1,514	1,557	-2,8	1,487	1,554	-4,5
P–O	1,529	1,557	-1,8	1,487	1,554	-4,5
P–O	1,728	1,559	9,8	1,494	1,561	-4,5
Ba–O	2,691	2,692	0,0	2,807	2,741	2,4
Ba–O	2,696	2,728	-1,2	2,807	2,741	2,4
Ba–O	2,710	2,771	-2,3	2,807	2,741	2,4
Ba–O	2,728	2,775	-1,7	2,867	2,851	0,6
Ba–O	2,783	2,785	-0,1	2,867	2,851	0,6
Ba–O	2,812	2,828	-0,6	2,867	2,851	0,6
Ba–O	3,054	3,013	1,3	2,975	2,955	0,7
Ba–O	3,089	3,042	1,5	2,975	2,955	0,7
Ba–O	3,110	3,104	0,2	2,975	2,955	0,7

	Hexagonal (P6_3)	Ortorrômica (Pnma)
	Calc.	Calc.
Li–O	1,888	1,886
Li–O	1,927	1,999
Li–O	1,927	1,999
Li–O	1,927	2,769
Li–O		2,769
Li–O		3,297
Li–O		3,297
P–O	1,552	1,557
P–O	1,552	1,557
P–O	1,552	1,559
P–O	1,558	1,561
Ba–O	2,742	2,589
Ba–O	2,742	2,679
Ba–O	2,742	2,688
Ba–O	2,956	2,688
Ba–O	2,956	2,778
Ba–O	2,956	2,778
Ba–O	2,954	3,121
Ba–O	2,954	3,121
Ba–O	2,954	3,326

Como mostrado na Tabela 8, os números de coordenação do fósforo e do bário permanecem constantes ao longo das quatro fases: 4 para P e 9 para Ba. Em contraste, o número de coordenação do lítio muda de 4 nas fases *Cc*, $P3_1c$ e $P6_3$ para 7 na fase *Pnma*.

2.2.4 Propriedades eletrônicas do LiBaPO_4

A Figura 23 apresenta as estruturas de bandas eletrônicas calculadas nas proximidades do *band gap* (E_g) para as quatro fases cristalinas do composto LiBaPO_4 . Como se observa, todas as fases exibem um *band gap* direto. Nas fases *Cc*, $P3_1c$ e *Pnma*, o *gap* ocorre no ponto Γ ($\Gamma \rightarrow \Gamma$), enquanto na fase $P6_3$ o *gap* direto localiza-se no ponto M ($M \rightarrow M$) da zona de Brillouin.

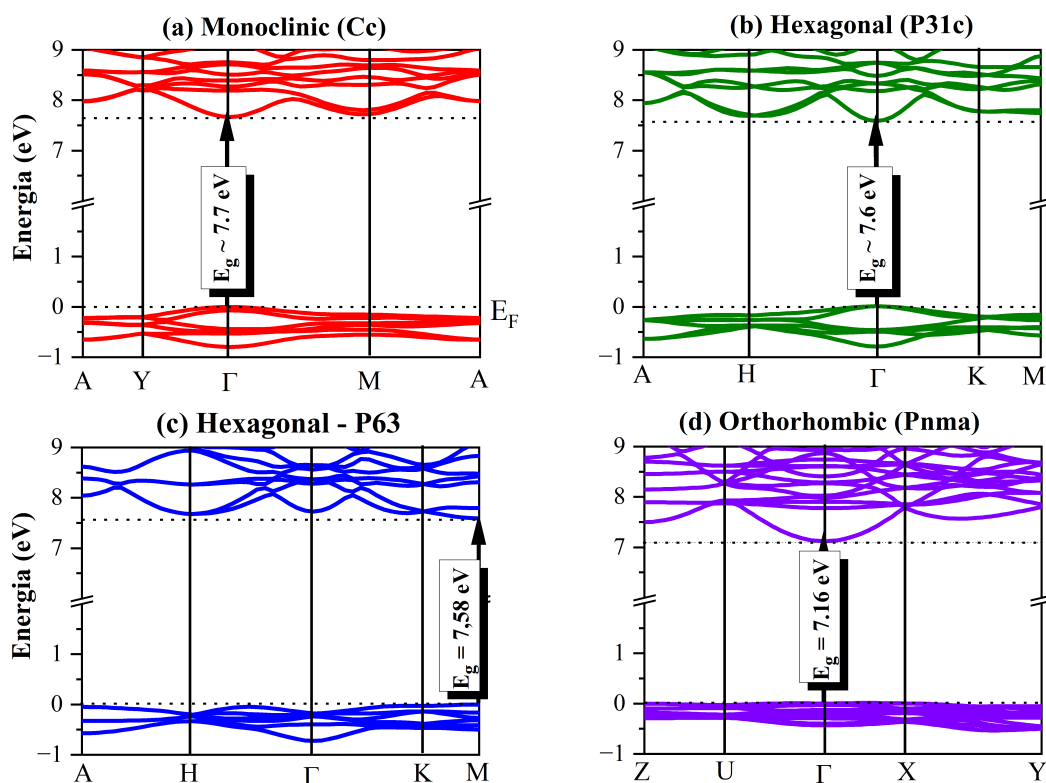


Figura 23 – Estruturas de bandas eletrônicas calculadas nas proximidades do *band gap* (E_g) para as quatro fases cristalinas do LiBaPO_4 , utilizando o potencial de troca mBJ: (a) monoclinica – *Cc*, (b) hexagonal – $P3_1c$, (c) hexagonal – $P6_3$ e (d) ortorrômbica – *Pnma*. As linhas horizontais tracejadas indicam o topo da banda de valência (fixado em 0,0 eV, correspondente ao nível de Fermi E_F) e o fundo da banda de condução.

A Figura 23 demonstra uma notável similaridade na forma e na dispersão das bandas eletrônicas para as fases *Cc*, $P3_1c$ e $P6_3$. Os valores calculados do *band gap* nessas fases são praticamente idênticos: 7,66 eV para *Cc*, 7,57 eV para $P3_1c$ e 7,58 eV para a fase $P6_3$. Em contraste, a fase *Pnma* apresenta características distintas: as bandas próximas ao máximo da banda de valência são mais achatadas, a banda de condução exibe maior dispersão e o *band gap* é ligeiramente reduzido para 7,16 eV. Como os estados *p* do oxigênio dominam o topo da banda de valência e os estados *d* do bário dominam o fundo da banda de condução (Figura 24

), o valor do *gap* é primariamente influenciado pelo ambiente de ligação Ba–O, em particular pelo número de coordenação e pelos comprimentos de ligação. Nas fases *Cc*, *P3_{1c}* e *P6₃*, os números de coordenação de Li, Ba e P são iguais, e as distâncias Ba–O são bastante semelhantes (Tabela 7). Essas observações indicam que as transições de fase entre essas estruturas são de natureza deslocativa. Isto é, as posições atômicas são rearranjadas sem quebra de ligações nem formação de novas. Na fase *Pnma*, contudo, os comprimentos de ligação Ba–O desviam-se significativamente daqueles observados nas outras três fases, e os átomos de Li passam a ser coordenados por sete átomos de oxigênio em vez de quatro, alguns dos quais também estão ligados ao Ba. Essas mudanças indicam que a transição de *P6₃* para *Pnma* envolve rearranjos atômicos mais substanciais e a formação de novas ligações, característica de uma transição de fase reconstrutiva. Essas conclusões são consistentes com as observações experimentais de Kim *et al.* [9], que identificaram as transições *Cc* → *P3_{1c}* → *P6₃* como deslocativas e a transição *P6₃* → *Pnma* como reconstrutiva.

Nossos *band gaps* calculados para as fases *Cc* e *P3_{1c}* contradizem os resultados reportados por Mehmood *et al.* [12], que obtiveram valores muito diferentes para as fases *Cc* (4,62 eV) e *P3_{1c}* (1,12 eV) utilizando o método OLCAO [121] com o funcional LDA [15, 16] para descrever os efeitos de troca e correlação. Como discutido na Introdução, tais resultados parecem inconsistentes com as similaridades experimentalmente observadas [9] e teoricamente confirmadas (Tabela 8) na coordenação Ba–O especificamente, o mesmo número de coordenação e comprimentos de ligação semelhantes nas fases *Cc* e *P3_{1c}*. Para examinar mais detalhadamente essa discrepância, realizamos cálculos adicionais utilizando o método FP-LAPW [63] implementado no código WIEN2k [57], também empregando o funcional LDA. Obtivemos valores de *band gap* $E_g = 4,94$ eV para a fase *Cc* e $E_g = 4,51$ eV para a fase *P3_{1c}*. Esses resultados apresentam concordância muito mais estreita entre si e são compatíveis com os ambientes de ligação Ba–O semelhantes em ambas as fases. No entanto, esses valores ainda são significativamente menores do que aqueles obtidos com o potencial de troca mBJ (Figura 23), o qual é conhecido por produzir *band gaps* em muito melhor acordo com dados experimentais do que o LDA [20–22].

Embora atualmente não existam valores experimentais de *band gap* para nenhuma das quatro fases do LiBaPO₄, um suporte indireto para nossos resultados pode ser extraído de sistemas similares. Por exemplo, Zhang *et al.* [131] reportaram *gaps* de 4,35 eV e 4,52 eV para KBaPO₄ e KSrPO₄, respectivamente, ambos com estrutura *Pnma*, utilizando o código CASTEP e o funcional LDA. De modo semelhante, Shchepanskyi *et al.* [132] calcularam um *gap* de 5,89 eV para o LiNaSO₄ na fase *P3_{1c}* empregando a mesma metodologia. Para o LiKSO₄ na fase *P6₃*, foi reportado experimentalmente um *gap* de 6,2 eV [133]. Considerando a conhecida tendência do LDA em subestimar *band gap*, esses resultados sustentam a plausibilidade de *gap* elevados nessa classe de compostos, conferindo credibilidade aos valores mais altos previstos em nosso trabalho com a abordagem FP-LAPW+mBJ.

A Figura 24 apresenta a densidade total de estados (TDOS) calculada para as quatro fases cristalinas do LiBaPO_4 , obtida com o potencial de troca mBJ. O caráter orbital dominante de cada grupo de estados foi identificado com base na análise da densidade parcial de estados (não mostrada aqui por brevidade). Abaixo do nível de Fermi (E_F), observam-se cinco blocos distintos de estados ocupados. O bloco de menor energia origina-se dos estados Ba 5p, enquanto os quatro restantes são compostos predominantemente por estados O 2p. Os dois blocos de estados desocupados acima do nível de Fermi devem-se, respectivamente, aos estados Ba 5d e Ba 4f. Contribuições dos orbitais s do Li e p do P também estão presentes, mas são desprezíveis em toda a região de energia mostrada na Figura 24. Essa organização geral dos estados eletrônicos é consistente em todas as quatro fases cristalinas do LiBaPO_4 .

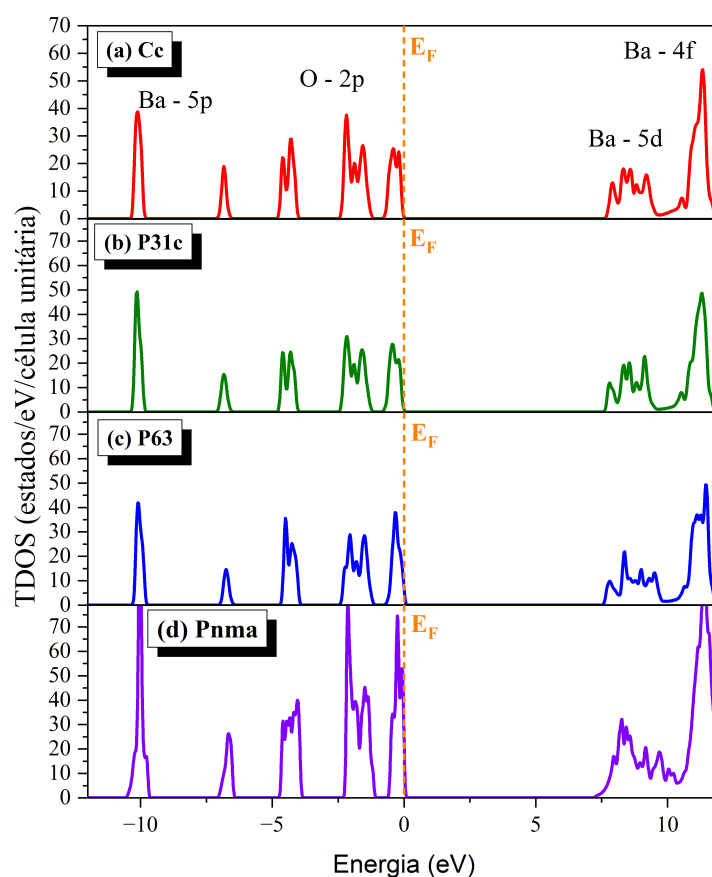


Figura 24 – Densidade total de estados (TDOS) para as fases (a) monoclinica – Cc , (b) hexagonal – $P3_1c$, (c) hexagonal – $P6_3$ e (d) ortorrômbica – $Pnma$ do composto LiBaPO_4 , calculadas com o potencial de troca mBJ. O caráter orbital predominante de cada bloco de estados é indicado no painel (a).

O topo extremo da banda de valência e o fundo extremo da banda de condução são compostos principalmente por estados O 2p e Ba 5d, respectivamente. Como resultado, o *band gap* é em grande medida determinado pela natureza da ligação Ba–O, pela quantidade de ligações e por seus comprimentos. Isso explica a similaridade global dos valores de *gap* entre as diferentes fases do LiBaPO_4 . As pequenas variações observadas podem ser atribuídas a

mudanças relativamente pequenas nos comprimentos das ligações Ba–O entre as fases, conforme mostrado na Tabela 8.

Para avaliar o impacto da interação spin–órbita (SO) sobre a estrutura eletrônica e os valores *band gap*, realizamos cálculos adicionais incluindo o acoplamento SO no átomo de Ba ($Z = 56$) para as quatro fases do LiBaPO_4 . Os resultados não mostraram qualquer diferença nos valores do *band gap* em comparação com aqueles previamente reportados. Os perfis de TDOS também permaneceram praticamente os mesmos que os apresentados na Figura 24, com exceção dos estados Ba $5p$, que se desdobram nas componentes $J = 1/2$ e $J = 3/2$.

Como exemplo, a Figura 25 compara a TDOS da fase Cc do LiBaPO_4 calculada sem e com a inclusão do acoplamento SO no átomo de Ba. Como se pode observar, o principal efeito do acoplamento SO é a separação dos estados Ba $5p$, estimada em $\Delta_{\text{SO}} = 1,73$ eV. O *band gap* permanece inalterado, uma vez que o efeito do SO sobre os estados Ba $5d$ e $4f$, localizados próximos ao fundo da banda de condução, não é significativo. Esse resultado é esperado, já que os efeitos de SO são, em geral, mais pronunciados em estados de núcleo ou semicore mais profundos e localizados (como os orbitais $5p$) do que nos estados $5d$ e $4f$, mais deslocalizados.

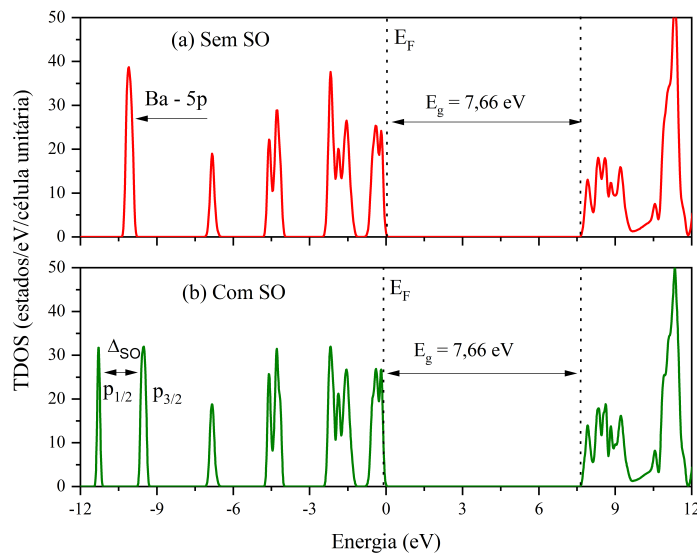


Figura 25 – Densidade total de estados (TDOS) da fase Cc do LiBaPO_4 , calculada com o potencial de troca mBJ: (a) sem acoplamento spin–órbita (SO) e (b) com a inclusão do acoplamento SO para o átomo de Ba. Δ_{SO} denota a separação energética dos estados Ba $5p$ induzida pelo SO. E_g é o *band gap*

2.2.5 Propriedades ópticas do LiBaPO_4

Com base na estrutura eletrônica das quatro fases cristalinas do LiBaPO_4 , determinada com o potencial de troca mBJ, calculamos as partes real (ϵ_1) e imaginária (ϵ_2) do tensor dielétrico complexo (ϵ) em função da energia do fóton até 30 eV. No âmbito da DFT, Ambrosch-Draxl

et al. [134] demonstraram que a parte imaginária pode ser calculada conforme mostrado na Seção 1.4.

A Figura 26 apresenta as partes real e imaginária calculadas do tensor dielétrico do composto LiBaPO_4 em suas quatro fases cristalinas. Para a fase monoclínica Cc , o tensor dielétrico é representado por uma matriz 3×3 com quatro componentes não nulos: ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} e ε_{xy} . Após uma diagonalização, os autovalores $\varepsilon_{x'x'}$, $\varepsilon_{y'y'}$ e $\varepsilon_{z'z'}$ descrevem a resposta óptica do material ao longo das direções principais x' , y' e z' , que estão relacionadas aos eixos cristalográficos a , b e c . Detalhes do procedimento de diagonalização e as expressões para autovalores e autovetores são fornecidos na Ref.[135]. Para as fases hexagonais ($P3_1c$ e $P6_3$), o tensor dielétrico é diagonal, com dois componentes independentes: ε_{zz} descreve a resposta do material à incidência de luz polarizada ao longo do eixo c do cristal, e $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ corresponde à polarização no plano ab , em virtude da simetria nesse plano. Na fase ortorrômbica $Pnma$, o tensor dielétrico também é diagonal, porém com três componentes diagonais distintos, ε_{xx} , ε_{yy} e ε_{zz} , cada um correspondente à luz polarizada ao longo dos eixos cristalográficos a , b e c , respectivamente.

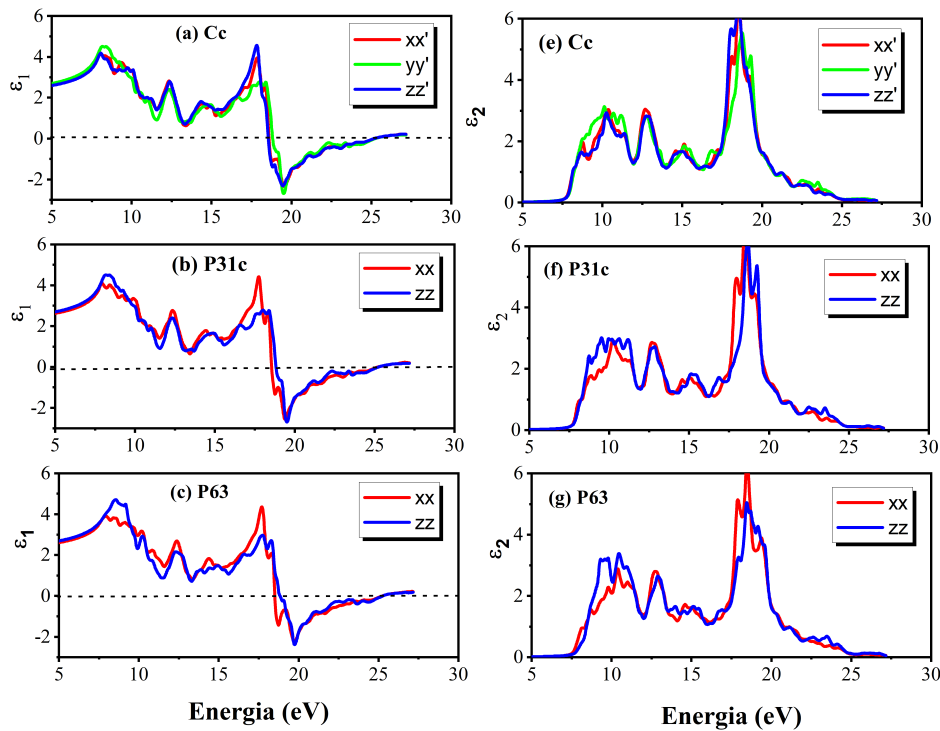


Figura 26 – Partes real $\varepsilon_1(\omega)$ e imaginária $\varepsilon_2(\omega)$ do tensor dielétrico complexo do LiBaPO_4 nas fases Cc , $P3_1c$, $P6_3$ e $Pnma$, calculadas no regime de resposta linear. As componentes anisotrópicas refletem as diferenças de simetria cristalina entre as fases e caracterizam comportamento típico de isolantes de *gap* largo.

Os espectros de ε_1 e ε_2 , mostrados na Figura 26, exibem anisotropia óptica moderada em todas as quatro fases do LiBaPO_4 . Entretanto, essa anisotropia torna-se mais pronunciada em faixas específicas de energia, particularmente entre 8–12 eV e 18–20 eV. As formas espectrais globais de ε_1 e ε_2 são bastante semelhantes para todas as fases, refletindo as estruturas eletrônicas comparáveis próximas ao *band gap*, conforme mostrado anteriormente nas Figuras 23 e 24.

Na energia de fóton $\hbar\omega = 0$, a parte real da função dielétrica ε_1 corresponde à constante dielétrica estática, $\varepsilon_1(0)$. Os valores médios calculados de $\varepsilon_1(0)$ são aproximadamente 2.363, 2.386, 2.370 e 2.191 para as fases *Cc*, *P3_{1c}*, *P6₃* e *Pnma*, respectivamente. Os valores médios do índice de refração estático, dados por $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$, são 1.537, 1.544, 1.539 e 1.480, respectivamente. Os espectros de ε_1 atingem seus valores máximos em torno de 8.2 eV e 17.6 eV. Uma característica notável é um valor negativo profundo de ε_1 próximo de 19.3 eV, que coincide com um pico nos espectros de ε_2 , indicando transições eletrônicas interbanda intensas nessa energia.

Como se observa nos espectros de ε_2 , o limiar de absorção óptica ocorre em aproximadamente 7,6 eV para as fases *Cc*, *P3_{1c}* e *P6₃*, e em torno de 7,2 eV para a fase *Pnma*. Esses valores são consistentes com os *gaps* eletrônicos previstos pelas estruturas de bandas mostradas nas Figuras 23 e 24, indicando que os *gaps* eletrônico e óptico são efetivamente iguais para todas as fases. Esse fato decorre do caráter de transferência de carga das transições que definem o *gap*, as quais envolvem a excitação de elétrons dos estados O 2p na banda de valência para os estados Ba 5d na banda de condução. Tais transições não são regidas pela regra de seleção de paridade de Laporte para transições dipolares elétricas, uma vez que envolvem uma mudança tanto no sítio atômico quanto no tipo orbital, permitindo que sejam opticamente ativas apesar das considerações de paridade. Comparando-se os espectros de ε_2 da Figura 26b com a TDOS da Figura 24, conclui-se que a absorção óptica até aproximadamente 17 eV é impulsionada principalmente por transições eletrônicas dentro do motivo estrutural BaO_9 , dos estados ocupados O 2p para os estados desocupados Ba 5d. Esse mecanismo é consistente em todas as quatro fases cristalinas do LiBaPO_4 . Em energias de fóton mais elevadas, entre 17 e 20 eV, a absorção é atribuída a transições intra-atômicas nos átomos de bário, a saber, dos estados Ba 5p ocupados para os estados Ba 5d desocupados. Essas transições contribuem para o pico de absorção mais intenso observado nos espectros de ε_2 .

A partir das partes real e imaginária do tensor dielétrico, diversos parâmetros ópticos podem ser derivados [134]. Neste trabalho, calculamos o coeficiente de absorção óptica (α) e a refletividade (R) para todas as quatro fases cristalinas do composto LiBaPO_4 , conforme apresentado na Figura 27. Esses dois espectros são comumente obtidos em estudos experimentais. Assim, os resultados mostrados na Figura 27 podem servir como referências teóricas valiosas para orientar futuras investigações experimentais.

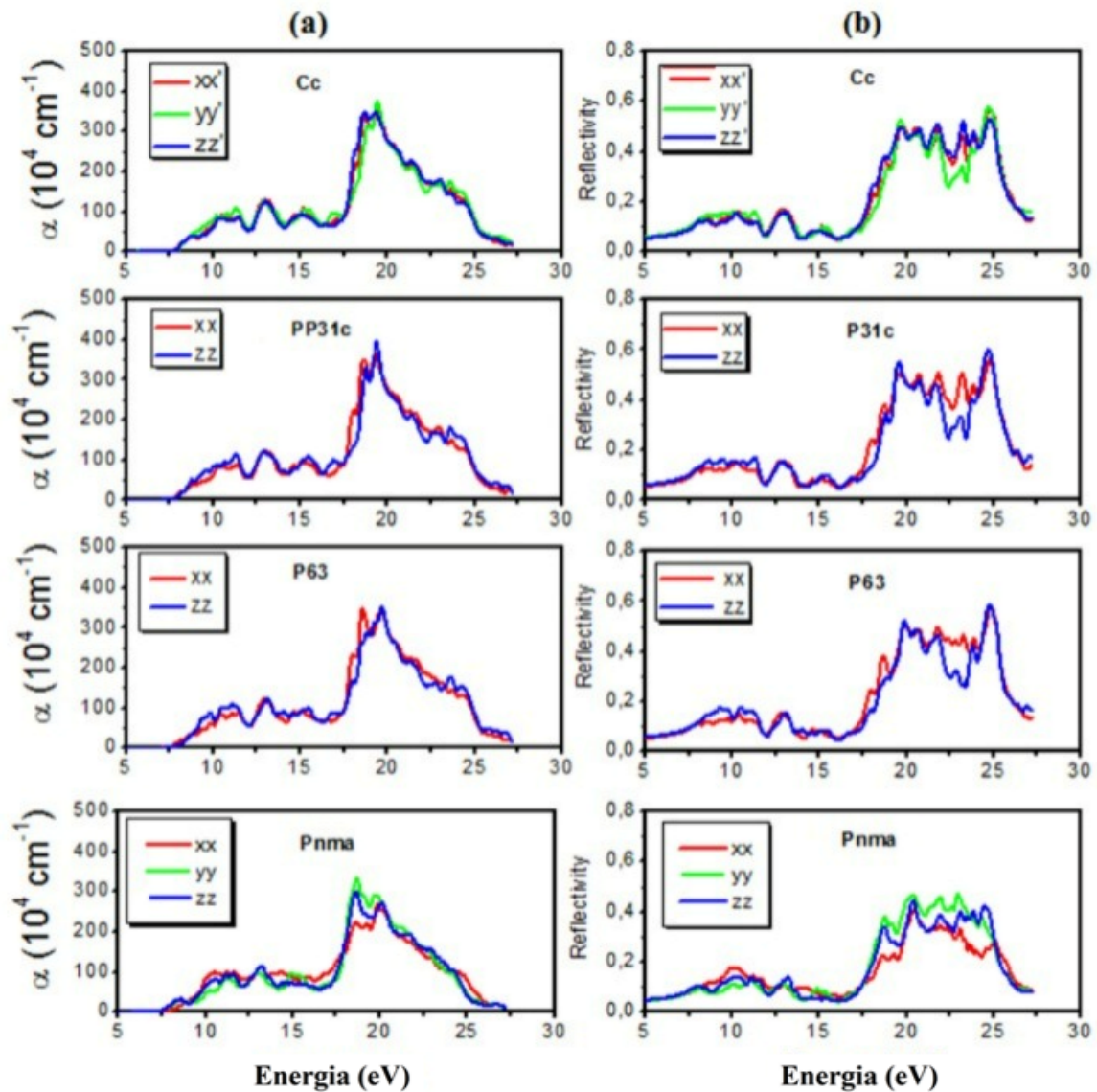


Figura 27 – Coeficiente de absorção óptica e refletividade do LiBaPO_4 para as fases Cc , $P31c$, $P63$ e $Pnma$. Observa-se baixa absorção em baixas energias, seguida por um aumento abrupto a partir da borda de absorção, bem como a presença de picos intensos associados a transições eletrônicas envolvendo estados $\text{Ba } 5p \rightarrow 5d$ em energias mais elevadas.

Como antecipado a partir da discussão dos espectros de ϵ_2 , ocorre uma forte absorção óptica do material em torno de 19,3 eV. Essa energia também marca o início de uma região de alta refletividade, na qual o material reflete aproximadamente 50% da luz incidente. Essa faixa de alta refletividade estende-se até cerca de 25 eV, o que corresponde ao máximo da perda de energia dos elétrons no material, comumente associado à frequência de plasma de volume.

A influência do acoplamento spin-órbita (SO) é observada apenas na região de alta energia do espectro de absorção óptica, entre aproximadamente 17 e 20 eV. Esse efeito decorre do desdobramento dos estados $\text{Ba } 5p$, demonstrado na Figura 25. Como exemplo, a Figura 28 compara o componente $\epsilon_2(x'x')$ do tensor dielétrico calculado com e sem acoplamento SO

para a fase monoclínica Cc . Como se observa, as curvas de $\varepsilon_2(x'x')$ são indistinguíveis até aproximadamente 17,5 eV. Acima desse ponto, surgem diferenças perceptíveis, atribuídas a modificações na estrutura eletrônica, em particular ao desdobramento induzido por SO dos estados Ba 5p em componentes $5p_{1/2}$ e $5p_{3/2}$, conforme visto na região de menor energia da TDOS na Figura 25.

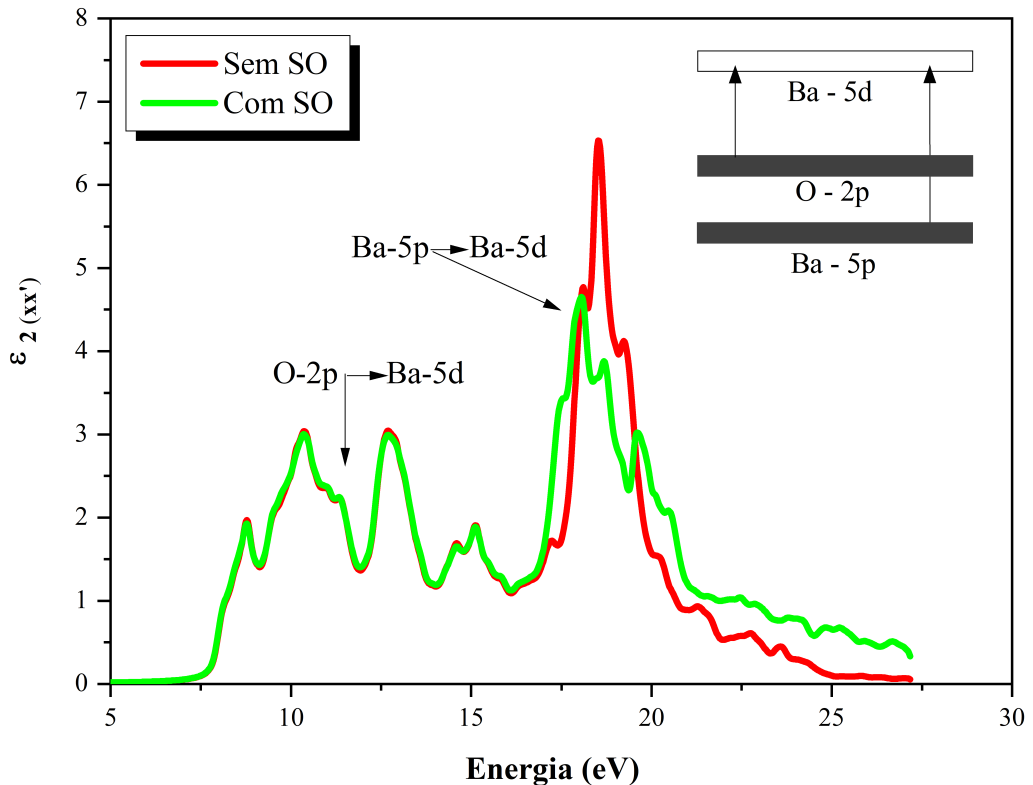


Figura 28 – Parte imaginária de $\varepsilon(\omega)$ do LiBaPO_4 com e sem a inclusão do acoplamento spin-órbita (SO). O efeito relativístico não altera significativamente a borda de absorção óptica, manifestando-se apenas na região de altas energias por meio da divisão de estruturas espectrais relacionadas aos estados semicore Ba 5p.

A parte de menor energia do espectro de absorção, conforme discutido anteriormente, origina-se principalmente de transições eletrônicas entre os estados O 2p ocupados e os estados Ba 5d desocupados. Como ilustrado no inserto da Figura 28, essa região permanece inalterada pelo acoplamento SO.

Em contraste, a região de maior energia, dominada por transições intra-atômicas de Ba 5p para Ba 5d, é sensível aos efeitos de SO devido ao desdobramento dos estados iniciais 5p. Essa conclusão pode ser estendida aos demais componentes de ε_2 , bem como às outras fases cristalinas do composto LiBaPO_4 .

2.2.6 Síntese dos resultados do LiBaPO₄

Os resultados apresentados neste capítulo permitem estabelecer um quadro coerente e integrado das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do LiBaPO₄ em suas diferentes fases cristalinas. A análise estrutural revelou que as fases *Cc*, *P3₁c* e *P6₃* compartilham características geométricas fundamentais, em particular a preservação das unidades rígidas PO₄ e LiO₄, bem como a coordenação nove do bário. As variações estruturais observadas entre essas fases limitam-se essencialmente a distorções suaves da rede cristalina, caracterizando transições de natureza predominantemente displaciva, sem quebras das ligações existentes e sem formação de novas ligações.

Em contraste, a fase *Pnma* distingue-se das demais por apresentar uma reorganização estrutural mais profunda, associada à mudança no ambiente local do lítio, que passa de coordenação tetraédrica para coordenação sete. Essa modificação estrutural caracteriza a transição *P6₃* → *Pnma* como reconstrutiva, implicando alterações mais significativas na topologia da rede cristalina. A adoção do grupo espacial *Pnma* como descrição adequada da fase de alta temperatura mostrou-se fundamental para obter parâmetros estruturais consistentes e em melhor concordância com os dados experimentais disponíveis.

Do ponto de vista eletrônico, todas as fases do LiBaPO₄ exibem comportamento isolante, com *gaps* diretos de grande magnitude. As fases *Cc*, *P3₁c* e *P6₃* apresentam estruturas de bandas e valores de *band gap* muito semelhantes, refletindo diretamente a proximidade estrutural entre elas. A fase *Pnma*, por sua vez, apresenta diferenças perceptíveis na dispersão das bandas próximas ao topo da banda de valência e ao fundo da banda de condução, resultando em uma leve redução do *band gap*. A análise da densidade de estados demonstrou que o topo da banda de valência é dominado por estados O 2*p*, enquanto o fundo da banda de condução é composto predominantemente por estados Ba 5*d*, estabelecendo de forma clara que o ambiente local do bário exerce papel central na determinação do *band gap* do material.

Essa mesma correlação estrutura–propriedade manifesta-se de forma consistente na resposta óptica do LiBaPO₄. As fases *Cc*, *P3₁c* e *P6₃* exibem espectros ópticos praticamente indistinguíveis em uma ampla faixa de energia, tanto em termos da posição das estruturas espectrais quanto da intensidade relativa dos picos. A fase *Pnma*, em contraste, apresenta diferenças na resposta dielétrica e nos espectros de absorção e refletividade, diretamente associadas às modificações estruturais mais profundas observadas nessa fase. Em todas as fases, a borda de absorção óptica ocorre em energias próximas aos *gaps* eletrônicos calculados, indicando que, dentro da precisão do método empregado, o *gap* óptico coincide com o *band gap*.

Cabe ressaltar que os cálculos ópticos realizados neste trabalho baseiam-se na aproximação de partículas independentes, na qual interações elétron–buraco não são explicitamente consideradas. Consequentemente, efeitos excitônicos não são incluídos, o que pode levar a um leve deslocamento da borda de absorção óptica em comparação com futuros dados experimentais.

No entanto, essa aproximação é adequada para a análise qualitativa e comparativa entre as diferentes fases cristalinas do LiBaPO_4 , que constitui o foco principal deste estudo.

A análise dos efeitos relativísticos, por meio da inclusão do acoplamento spin-órbita, mostrou que esses efeitos desempenham papel secundário nas propriedades eletrônicas e ópticas de baixa energia do LiBaPO_4 . O principal impacto do acoplamento spin-órbita manifesta-se na divisão dos estados semicore Ba $5p$, localizados em regiões profundas da banda de valência, sem afetar significativamente a natureza do *band gap* nem a borda de absorção óptica. Esse resultado justifica o uso da aproximação escalar-relativística para a descrição das propriedades fundamentais do material.

De forma integrada, os resultados apresentados neste capítulo estabelecem um quadro físico consistente para o LiBaPO_4 , no qual a rigidez das unidades PO_4 , associada à flexibilidade dos ambientes de coordenação dos cátions Li e Ba, governa a sequência de transições de fase e controla, de maneira indireta, as propriedades eletrônicas e ópticas do material. As transições entre as fases Cc , $P3_1c$ e $P6_3$ preservam os ambientes locais responsáveis pelas bordas das bandas, resultando em estruturas eletrônicas e respostas ópticas praticamente equivalentes, enquanto a transição reconstrutiva para a fase $Pnma$ introduz reorganizações estruturais mais profundas, refletidas em modificações mensuráveis no *band gap* e nos espectros ópticos. Esses resultados evidenciam a correlação direta entre estrutura cristalina, estrutura eletrônica e propriedades ópticas no LiBaPO_4 , fornecendo uma base física sólida para a interpretação de experimentos futuros e para o uso desse material como matriz hospedeira em aplicações ópticas e fotônicas.

3 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi desenvolvida uma investigação abrangente *ab initio* das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de ortofosfatos sob condições específicas, considerando tanto os efeitos de pressão hidrostática em APO_4 ($A = Sc, Y, Lu$) quanto a evolução estrutural dependente da temperatura em $LiBaPO_4$ por meio de suas múltiplas fases cristalinas. A abordagem unificada, baseada na teoria do funcional da densidade com critérios numéricos rigorosos, partiu de dados estruturais experimentais como ponto inicial para a construção e otimização completa das células unitárias em uma ampla faixa de condições externas, permitindo estabelecer um quadro coerente que conecta a cristalografia, a resposta mecânica e o comportamento eletrônico desses compostos.

No caso dos ortofosfatos de terras raras sob alta pressão, foram consideradas sistematicamente as fases *zircon*, *monazite* e *scheelite* para cada composto, com otimizações estruturais realizadas em uma faixa de pressões que se estende até 100 GPa. Cálculos de energia total, ajustados à equação de estado de Birch–Murnaghan, permitiram determinar as estabilidades relativas das fases e prever transições induzidas por pressão. Os resultados confirmam as sequências observadas experimentalmente: *zircon* \rightarrow *scheelite* para $ScPO_4$, com a predição adicional de uma transição *scheelite* \rightarrow *monazite* em torno de 94 GPa; *zircon* \rightarrow *monazite* \rightarrow *scheelite* para YPO_4 ; e *zircon* \rightarrow *scheelite* para $LuPO_4$. As pressões críticas calculadas, os colapsos de volume associados às transições e os módulos de compressibilidade de cada fase cristalina apresentam excelente concordância com os dados experimentais disponíveis.

Os cálculos do módulo volumétrico revelam que a fase *zircon* é a mais compressível, enquanto a fase *scheelite* é a mais rígida, refletindo a maior densidade e o fortalecimento das ligações A–O nesta última. Os colapsos de volume calculados nas pressões de transição são consistentes com as medições experimentais e são atribuídos principalmente a um empacotamento mais eficiente dos poliedros AO_8/AO_9 e PO_4 , que reduz o espaço interpoliedral. Ao mesmo tempo, os volumes dos poliedros AO_8/AO_9 aumentam ligeiramente, enquanto os tetraedros PO_4 permanecem relativamente rígidos nas pressões críticas. Um resultado central deste trabalho é a compressibilidade anisotrópica das ligações A–O na fase *zircon*: dois conjuntos distintos de ligações (A–O1 e A–O2) exibem respostas diferentes à pressão, sendo que um deles (A–O1) se expande inesperadamente na pressão crítica. De modo geral, verifica-se que, durante cada transição de fase, os comprimentos das ligações A–O aumentam, enquanto as ligações P–O permanecem estáveis.

Do ponto de vista eletrônico, $ScPO_4$, YPO_4 e $LuPO_4$ exibem características de banda notavelmente estáveis sob pressão. Em cada fase, o *band gap* aumenta com a pressão devido ao caráter altamente iônico das ligações A–O e ao fato de que os orbitais responsáveis pela formação do *band gap* (O $2p$ e A d) são não ligantes e não se sobrepõem. O encurtamento induzido por pressão das distâncias A–O fortalece as ligações iônicas, tornando a excitação eletrônica mais difícil e, portanto, ampliando o *band gap*. Em contraste, a expansão súbita das distâncias A–O

nas pressões críticas produz o efeito oposto, resultando em uma diminuição abrupta do *band gap*. Apesar das transições de fase, a composição orbital e o caráter das bandas próximas ao nível de Fermi permanecem amplamente inalterados, indicando elevada estabilidade eletrônica. Isso pode ser atribuído à natureza displaciva das transições de fase, que envolvem rearranjos atômicos sem quebra ou formação de ligações.

No caso do LiBaPO_4 , o estudo das quatro fases cristalinas propostas experimentalmente, *Cc*, *P31c*, *P63* e *Pmcn*, permitiu não apenas uma descrição consistente das estruturas conhecidas, mas também a determinação completa de posições atômicas nas fases de alta temperatura, para as quais apenas parâmetros de rede estavam disponíveis. Dificuldades de convergência e um desvio significativo no volume otimizado da fase *Pmcn* conduziram à reavaliação do grupo espacial, sendo proposto *Pnma* como descrição estrutural mais adequada, por fornecer parâmetros em melhor concordância com os dados experimentais. A utilização do potencial de troca mBJ resultou em uma descrição robusta da estrutura eletrônica, produzindo *band gap* consistentes e praticamente idênticos, em torno de 7,6 eV, para as fases *Cc* e *P31c*, em contraste com valores previamente reportados. Essa similaridade reflete os ambientes atômicos locais estreitamente relacionados na coordenação Ba–O e resolve inconsistências encontradas em estudos teóricos anteriores.

A análise comparativa das quatro fases de LiBaPO_4 mostrou que as transições entre *Cc*, *P31c* e *P63* são de natureza displaciva, envolvendo pequenas variações nos comprimentos de ligação e mantendo os números de coordenação. Em contraste, a transição de *P63* para *Pnma* é reconstrutiva, caracterizada por rearranjos atômicos significativos, mudança no número de coordenação do Li e uma ligeira redução do *band gap*. As propriedades ópticas foram calculadas para todas as fases, incluindo espectros de absorção e refletividade. Em cada caso, a borda de absorção coincide com o *band gap* eletrônico, e as principais características espectrais puderam ser atribuídas a transições eletrônicas específicas, fornecendo referências teóricas valiosas para futuras investigações experimentais.

Apesar das diferenças químicas e estruturais entre os sistemas estudados, emerge um comportamento comum: as transições de fase são dominadas por rearranjos geométricos que preservam, em grande medida, a topologia eletrônica das bandas próximas ao nível de Fermi. Em todos os compostos, o caráter altamente iônico das ligações A–O e a natureza essencialmente não ligante dos orbitais que definem o *band gap* resultam em elevada estabilidade eletrônica frente a variações estruturais. Dentro de uma mesma fase, o *band gap* aumenta com a intensificação das interações iônicas sob pressão; nas condições críticas associadas às transições, expansões súbitas das distâncias A–O levam a reduções abruptas do *gap*. Mesmo através das transformações estruturais, a composição orbital das bandas permanece praticamente inalterada, evidenciando que, sempre que as transições são displacivas, não ocorre ruptura da estrutura eletrônica.

Em síntese, este trabalho fornece uma estrutura teórica unificada que conecta as características cristalográficas, eletrônicas e ópticas do LiBaPO_4 , aprofundando a compreensão de seu

comportamento de fase e de seu potencial para aplicações optoeletrônicas, ao mesmo tempo em que nossos resultados fornecem informações valiosas sobre o comportamento sob alta pressão de ortofosfatos de terras raras, confirmando sua robustez mecânica e estabilidade eletrônica, além de oferecerem uma base teórica para a interpretação de resultados experimentais e para a orientação de aplicações futuras em condições extremas.

Como perspectiva para trabalhos futuros envolvendo os ortofosfatos APO_4 , os resultados obtidos para $ScPO_4$, YPO_4 e $LuPO_4$ indicam que a extensão sistemática da mesma metodologia *ab initio* a outros ortofosfatos de terras raras, tais como $LaPO_4$, $CePO_4$, $PrPO_4$, $NdPO_4$, $SmPO_4$, $EuPO_4$, $GdPO_4$, $TbPO_4$, $DyPO_4$, $HoPO_4$, $ErPO_4$, $TmPO_4$ e $YbPO_4$, constitui um caminho natural para aprofundar a compreensão das tendências estruturais e eletrônicas ao longo da série. Diferentemente dos compostos aqui estudados, esses materiais apresentam camadas $4f$ parcialmente ocupadas, o que impõe novos desafios teóricos e permite investigar de forma controlada o papel dos elétrons fortemente correlacionados na estabilidade das fases, na compressibilidade anisotrópica e na evolução da estrutura eletrônica sob pressão, mantendo, entretanto, o mesmo procedimento metodológico desenvolvido neste trabalho.

No caso do $LiBaPO_4$, os resultados obtidos abrem a perspectiva de estudos voltados à dopagem com íons de terras raras, explorando a substituição controlada em sítios específicos da rede cristalina. Tal abordagem permitirá investigar, em um mesmo hospedeiro estrutural, a modulação das propriedades eletrônicas e ópticas induzidas por centros $4f$ ativos, bem como a interação entre as transições de fase dependentes da temperatura e os níveis eletrônicos introduzidos pelos dopantes, fornecendo uma base teórica para o desenvolvimento de materiais com funcionalidades ópticas ajustáveis.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Y. X. Ni, J. M. Hughes e A. N. Mariano. “Crystal-chemistry of the monazite and xenotime structures”. Em: *American Mineralogist* 80.1-2 (1995), pp. 21–26. DOI: [10.2138/am-1995-1-203](https://doi.org/10.2138/am-1995-1-203).
- [2] U. Kolitsch e D. Holtstam. “Crystal chemistry of REEXO₄ compounds (X = P, As, V). II. Review of REEXO₄ compounds and their stability fields”. Em: *European Journal of Mineralogy* 16.1 (2004), pp. 117–126. DOI: [10.1127/0935-1221/2004/0016-0117](https://doi.org/10.1127/0935-1221/2004/0016-0117).
- [3] A. A. Kaminskii et al. “Tetragonal YPO₄—A novel SRS-active crystal”. Em: *Laser Physics Letters* 5.5 (2008), pp. 367–374. DOI: [10.1002/lapl.200810005](https://doi.org/10.1002/lapl.200810005).
- [4] P. E. D. Morgan e D. B. Marshall. “Ceramic compounds of monazite and alumina”. Em: *Journal of the American Ceramic Society* 78.6 (1995), pp. 1553–1563. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1995.tb08851.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08851.x).
- [5] R. C. Ewing. “The design and evaluation of nuclear-waste forms: Clues from mineralogy”. Em: *The Canadian Mineralogist* 39.3 (2001), pp. 697–715. DOI: [10.2113/gscanmin.39.3.697](https://doi.org/10.2113/gscanmin.39.3.697).
- [6] D. F. Mullica, D. A. Grossie e L. A. Boatner. “Coordination geometry and structural determinations of SmPO₄, EuPO₄ and GdPO₄”. Em: *Inorganica Chimica Acta* 109 (1985), pp. 105–110. DOI: [10.1016/S0020-1693\(00\)84549-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84549-1).
- [7] S. Neumeier et al. “New insights into phosphate based material for the immobilization of actinides”. Em: *Radiochimica Acta* 105.12 (2017), pp. 961–984. DOI: [10.1515/ract-2017-2819](https://doi.org/10.1515/ract-2017-2819).
- [8] D. Rubatto, J. Hermann e I. S. Buick. “Temperature and bulk composition control on the growth of monazite and zircon during low-pressure anataxis (Mount Stafford, central Australia)”. Em: *Journal of Petrology* 47.10 (2006), pp. 1973–1996. DOI: [10.1093/petrology/egl033](https://doi.org/10.1093/petrology/egl033).
- [9] Sung-Chul Kim et al. “The Crystal Structure and Phase Transitions of LiBaPO₄”. Em: *Solid State Sciences* 83 (2018), pp. 76–81. DOI: [10.1016/j.solidstatesciences.2018.07.005](https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.07.005).
- [10] William A. de Oliveira et al. “Upconversion Emission and Temperature Sensing Properties of the LiBaPO₄:Er³⁺, Yb³⁺ Phosphor”. Em: *Optical Materials* 160 (2025), p. 116700. DOI: [10.1016/j.optmat.2025.116700](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2025.116700).
- [11] Daniela A. Hora et al. “The Effect of Laser Beam Shaping on the Structural and XEOL Properties of Laser-Sintered LiBaPO₄:Eu Ceramics”. Em: *Ceramics International* 50.24 (2024), pp. 55669–55673. DOI: [10.1016/j.ceramint.2024.10.433](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.433).

- [12] Memoona Mehmood et al. “Structural, Electronic, Bonding and Optical Properties of LiBaPO₄: A Comparative Study of Monoclinic and Trigonal Phases”. Em: *Physica Scripta* 96.4 (2021), p. 045809. DOI: [10.1088/1402-4896/abe1f9](https://doi.org/10.1088/1402-4896/abe1f9).
- [13] Max Born e J. Robert Oppenheimer. “Zur Quantentheorie der Molekeln”. Em: *Annalen der Physik* 389.20 (1927), pp. 457–484. DOI: [10.1002/andp.19273892002](https://doi.org/10.1002/andp.19273892002).
- [14] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. ISBN: 9780521782852. DOI: [10.1017/CB09780521782852](https://doi.org/10.1017/CB09780521782852).
- [15] P. Hohenberg e W. Kohn. “Inhomogeneous electron gas”. Em: *Physical Review* 136.3B (1964), B864–B871. DOI: [10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864).
- [16] W. Kohn e L. J. Sham. “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. Em: *Physical Review* 140.4A (1965), A1133–A1138. DOI: [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [17] N. D. Mermin. “Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas”. Em: *Phys. Rev.* 137 (1965), A1441–A1443. DOI: [10.1103/PhysRev.137.A1441](https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1441).
- [18] Elliott H. Lieb. “Density Functionals for Coulomb Systems”. Em: *Int. J. Quantum Chem.* 24 (1983), pp. 243–277. DOI: [10.1002/qua.560240302](https://doi.org/10.1002/qua.560240302).
- [19] Robert G. Parr e Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989. ISBN: 9780195042796.
- [20] J. P. Perdew e K. Schmidt. “Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy”. Em: *AIP Conference Proceedings* 577 (2001), pp. 1–20. DOI: [10.1063/1.1390175](https://doi.org/10.1063/1.1390175).
- [21] R. O. Jones e O. Gunnarsson. “The density functional formalism, its applications and prospects”. Em: *Reviews of Modern Physics* 61 (1989), pp. 689–746. DOI: [10.1103/RevModPhys.61.689](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689).
- [22] D. M. Ceperley e B. J. Alder. “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”. Em: *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), pp. 566–569. DOI: [10.1103/PhysRevLett.45.566](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566).
- [23] J. P. Perdew e A. Zunger. “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”. Em: *Physical Review B* 23.10 (1981), pp. 5048–5079. DOI: [10.1103/PhysRevB.23.5048](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. Em: *Physical Review Letters* 77.18 (1996), pp. 3865–3868. DOI: [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [25] F. Tran e P. Blaha. “Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential”. Em: *Physical Review Letters* 102.22 (2009), p. 226401. DOI: [10.1103/PhysRevLett.102.226401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401).

- [26] D. Koller, F. Tran e P. Blaha. “Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential”. Em: *Physical Review B* 83.19 (2011), p. 195134. DOI: [10.1103/PhysRevB.83.195134](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195134).
- [27] O. Gritsenko et al. “Density-functional theory with correct long-range asymptotic behavior”. Em: *Physical Review A* 51.3 (1995), pp. 1944–1954. DOI: [10.1103/PhysRevA.51.1944](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.51.1944).
- [28] M. Kuisma et al. “Kohn-Sham potential with discontinuity for band gap materials”. Em: *Physical Review B* 82.11 (2010), p. 115106. DOI: [10.1103/PhysRevB.82.115106](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.115106).
- [29] IC Slater. “A simplification of the Hartree-Fock method”. Em: *Physical review* 81.3 (1951).
- [30] Renata M. Wentzcovitch. “Invariant molecular-dynamics approach to structural phase transitions”. Em: *Phys. Rev. B* 44 (5 ago. de 1991), pp. 2358–2361. DOI: [10.1103/PhysRevB.44.2358](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.2358).
- [31] Ross J. Angel. “Equations of State”. Em: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 41.1 (2000), pp. 35–59. DOI: [10.2138/rmg.2000.41.2](https://doi.org/10.2138/rmg.2000.41.2).
- [32] Neil W. Ashcroft e N. David Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart e Winston, 1976. ISBN: 0-03-083993-9.
- [33] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 8ª ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2005. ISBN: 9780471415268.
- [34] Felix Bloch. “Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern”. Em: *Zeitschrift für Physik* 52.7–8 (1929), pp. 555–600. DOI: [10.1007/BF01339455](https://doi.org/10.1007/BF01339455).
- [35] Léon Van Hove. “The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal”. Em: *Physical Review* 89.6 (1953), pp. 1189–1193. DOI: [10.1103/PhysRev.89.1189](https://doi.org/10.1103/PhysRev.89.1189).
- [36] S. L. Adler. “Quantum theory of the dielectric constant in real solids”. Em: *Physical Review* 126.2 (1962), pp. 413–420. DOI: [10.1103/PhysRev.126.413](https://doi.org/10.1103/PhysRev.126.413).
- [37] N. Wiser. “Dielectric Constant with Local Field Effects Included”. Em: *Physical Review* 129 (1963), pp. 62–69. DOI: [10.1103/PhysRev.129.62](https://doi.org/10.1103/PhysRev.129.62).
- [38] Ryogo Kubo. “Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems”. Em: *Journal of the Physical Society of Japan* 12.6 (1957), pp. 570–586. DOI: [10.1143/JPSJ.12.570](https://doi.org/10.1143/JPSJ.12.570).
- [39] Giovanni Onida, Lucia Reining e Angel Rubio. “Electronic excitations: Density-functional versus many-body Green’s-function approaches”. Em: *Reviews of Modern Physics* 74.2 (2002), pp. 601–659. DOI: [10.1103/RevModPhys.74.601](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.74.601).

- [40] S. Clark et al. “First principles methods using CASTEP”. Em: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 220.5–6 (2005), pp. 567–570. DOI: [10.1524/zkri.220.5.567.65075](https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075).
- [41] D. Vanderbilt. “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”. Em: *Physical Review B* 41.11 (1990), pp. 7892–7895. DOI: [10.1103/PhysRevB.41.7892](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892).
- [42] J. P. Perdew et al. “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces”. Em: *Physical Review Letters* 100.13 (2008), p. 136406. DOI: [10.1103/PhysRevLett.100.136406](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406).
- [43] Jianwei Sun, Adrienn Ruzsinszky e John P. Perdew. “Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional”. Em: *Physical Review Letters* 115 (2015), p. 036402. DOI: [10.1103/PhysRevLett.115.036402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.036402).
- [44] James W. Furness et al. “Accurate and Numerically Efficient rSCAN Meta-Generalized Gradient Approximation”. Em: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11 (2020), pp. 8208–8215. DOI: [10.1021/acs.jpcllett.0c02405](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c02405).
- [45] A. D. Becke. “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 98.7 (1993), pp. 5648–5652. DOI: [10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913).
- [46] C. Adamo e V. Barone. “Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 110.13 (1999), pp. 6158–6170. DOI: [10.1063/1.478522](https://doi.org/10.1063/1.478522).
- [47] Stefan Grimme. “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction”. Em: *Journal of Computational Chemistry* 27.15 (2006), pp. 1787–1799. DOI: [10.1002/jcc.20495](https://doi.org/10.1002/jcc.20495).
- [48] Alexandre Tkatchenko et al. “Accurate and Efficient Method for Many-Body van der Waals Interactions”. Em: *Physical Review Letters* 108.23 (2012), p. 236402. DOI: [10.1103/PhysRevLett.108.236402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.236402).
- [49] Vladimir I. Anisimov, Jan Zaanen e Ole K. Andersen. “Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I”. Em: *Physical Review B* 44.3 (1991), pp. 943–954. DOI: [10.1103/PhysRevB.44.943](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943).
- [50] C. Lee. “Efficient norm-conserving pseudopotentials”. Em: *Physical Review B* 54.15 (1996), pp. 10582–10589. DOI: [10.1103/PhysRevB.54.10582](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.10582).
- [51] G P Kerker. “Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications”. Em: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 13.9 (mar. de 1980), p. L189. DOI: [10.1088/0022-3719/13/9/004](https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/9/004).
- [52] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang. “Norm-conserving pseudopotentials”. Em: *Physical Review Letters* 43.20 (1979), pp. 1494–1497. DOI: [10.1103/PhysRevLett.43.1494](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494).

- [53] A. M. Rappé et al. “Optimized pseudopotentials”. Em: *Physical Review B* 41.2 (1990), pp. 1227–1230. DOI: [10.1103/PhysRevB.41.1227](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.1227).
- [54] J. S. Lin et al. “Optimized and transferable nonlocal separable ab initio pseudopotentials”. Em: *Physical Review B* 47.8 (1993), pp. 4174–4180. DOI: [10.1103/PhysRevB.47.4174](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.4174).
- [55] R. D. King-Smith, M. C. Payne e J. S. Lin. “Real-space implementation of nonlocal pseudopotentials for first-principles total-energy calculations”. Em: *Physical Review B* 44.24 (1991), pp. 13063–13070. DOI: [10.1103/PhysRevB.44.13063](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.13063).
- [56] K. Laasonen et al. “Implementation of ultrasoft pseudopotentials in ab initio molecular dynamics”. Em: *Physical Review B* 47.16 (1993), pp. 10142–10153. DOI: [10.1103/PhysRevB.47.10142](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.10142).
- [57] Peter Blaha et al. “WIEN2k: An APW+lo Program for Calculating the Properties of Solids”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 152.7 (2020), p. 074101. DOI: [10.1063/1.5143061](https://doi.org/10.1063/1.5143061).
- [58] Karlheinz Schwarz, Peter Blaha e Georg K. H. Madsen. “Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package”. Em: *Computer Physics Communications* 147.1–2 (2002), pp. 71–76. DOI: [10.1016/S0010-4655\(02\)00206-0](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(02)00206-0).
- [59] D. D. Koelling e B. N. Harmon. “A Technique for Relativistic Spin-Polarised Calculations”. Em: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 10.16 (1977), p. 3107. DOI: [10.1088/0022-3719/10/16/019](https://doi.org/10.1088/0022-3719/10/16/019).
- [60] P. Blaha et al. *WIEN2k: An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*. Technische Universität Wien, 2001, p. 28.
- [61] D. J. Singh e L. Nordström. *Planewaves, pseudopotentials, and the LAPW method*. 2^a ed. Springer US, 2006, pp. 23–41. DOI: [10.1007/978-0-387-29684-5_3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-29684-5_3).
- [62] Sébastien Cottenier. “Density Functional Theory and the Family of (L)APW Methods: A Step-by-Step Introduction”. Tese de dout. Ghent, Belgium: Ghent University, 2013.
- [63] Ferenc Karsai, Fabien Tran e Peter Blaha. “On the Importance of Local Orbitals Using Second Energy Derivatives for d and f Electrons”. Em: *Computer Physics Communications* 220 (2017), pp. 230–238. DOI: [10.1016/j.cpc.2017.07.008](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2017.07.008).
- [64] A. Meldrum, L. A. Boatner e R. C. Ewing. “Displacive radiation effects in the monazite- and zircon-structure orthophosphates”. Em: *Physical Review B* 56.22 (1997), pp. 13805–13814. DOI: [10.1103/PhysRevB.56.13805](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.13805).
- [65] M. Grove e T. M. Harrison. “Monazite Th-Pb age depth profiling”. Em: *Geology* 27.6 (1999), pp. 487–490. DOI: [10.1130/0091-7613\(1999\)027<0487:MTPADP>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1999)027<0487:MTPADP>2.3.CO;2).

- [66] R. Lacomba-Perales et al. “High-pressure stability and compressibility of APO_4 (A = La, Nd, Eu, Gd, Er, and Y) orthophosphates: An X-ray diffraction study using synchrotron radiation”. Em: *Physical Review B* 81.6 (2010), p. 064113. DOI: [10.1103/PhysRevB.81.064113](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.064113).
- [67] J. Lopez-Solano et al. “Theoretical and experimental study of the structural stability of TbPO_4 at high pressures”. Em: *Physical Review B* 81 (2010), p. 144126. DOI: [10.1103/PhysRevB.81.144126](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.144126).
- [68] F. X. Zhang et al. “Pressure-induced zircon-type to scheelite-type phase transitions in YbPO_4 and LuPO_4 ”. Em: *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008), p. 2633. DOI: [10.1016/j.jssc.2008.06.042](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.06.042).
- [69] F. X. Zhang et al. “High-pressure phase transitions of ScPO_4 and YPO_4 ”. Em: *Physical Review B* 80 (2009), p. 184114. DOI: [10.1103/PhysRevB.80.184114](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.184114).
- [70] E. Stavrou et al. “Effects of pressure on the structure and lattice dynamics of TmPO_4 : Experiments and calculations”. Em: *Physical Review B* 85 (2012), p. 024117. DOI: [10.1103/PhysRevB.85.024117](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.024117).
- [71] J. Sharma et al. “In situ synchrotron diffraction of pressure-induced phase transition in DyPO_4 under variable hydrostaticity”. Em: *Physical Review B* 103.18 (2021), p. 184105. DOI: [10.1103/PhysRevB.103.184105](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.184105).
- [72] J. Sharma, H. Q. Afful e C. E. Packard. “Phase transformation pathway of DyPO_4 to 21.5 GPa”. Em: *Crystals* 13.2 (2023), p. 249. DOI: [10.3390/cryst13020249](https://doi.org/10.3390/cryst13020249).
- [73] J. Sharma e C. E. Packard. “Uncovering the effects of non-hydrostaticity on the pressure-induced phase transformation in xenotime-structured TbPO_4 ”. Em: *Solids* 5.1 (2024), pp. 110–122. DOI: [10.3390/solids5010008](https://doi.org/10.3390/solids5010008).
- [74] O. Gomis et al. “High-pressure structural, elastic, and thermodynamic properties of zircon-type HoPO_4 and TmPO_4 ”. Em: *Journal of Physics: Condensed Matter* 29.9 (2017), p. 095401. DOI: [10.1088/1361-648X/aa516a](https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa516a).
- [75] A. Muñoz e P. Rodríguez-Hernández. “High-pressure elastic, vibrational and structural study of monazite-type GdPO_4 from ab initio simulations”. Em: *Crystals* 8.5 (2018), p. 209. DOI: [10.3390/cryst8050209](https://doi.org/10.3390/cryst8050209).
- [76] F. J. Manjón et al. “Effect of pressure on crystal-field transitions of Nd-doped YVO_4 ”. Em: *Physical Review B* 69.16 (2004), p. 165121. DOI: [10.1103/PhysRevB.69.165121](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.165121).
- [77] H. Nyman, B. G. Hyde e S. Andersson. “Zircon, anhydrite, scheelite and some related structures containing bisdisphenoids”. Em: *Acta Crystallographica Section B* 40.5 (1984), pp. 441–447. DOI: [10.1107/S0108768184002457](https://doi.org/10.1107/S0108768184002457).
- [78] A. T. Aldred. “Cell volumes of APO_4 , AVO_4 , and ANbO_4 compounds, where A = Sc, Y, La–Lu”. Em: *Acta Crystallographica Section B* 40.6 (1984), pp. 569–574. DOI: [10.1107/S0108768184002718](https://doi.org/10.1107/S0108768184002718).

- [79] B. X. Shi, R. J. Nicholls e J. R. Yates. “Accurate and efficient structure factors in ultrasoft pseudopotential and projector augmented wave DFT”. Em: *Physical Review B* 108.11 (2023), p. 115112. DOI: [10.1103/PhysRevB.108.115112](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.115112).
- [80] K. Lejaeghere et al. “Reproducibility in density functional theory calculations of solids”. Em: *Science* 351.6280 (2016). DOI: [10.1126/science.aad3000](https://doi.org/10.1126/science.aad3000).
- [81] W. O. Milligan et al. “Structural investigations of YPO₄, ScPO₄, and LuPO₄”. Em: *Inorganica Chimica Acta* 60 (1982), pp. 39–43. DOI: [10.1016/S0020-1693\(00\)91148-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91148-4).
- [82] H. Schlenz et al. *Monazite as a suitable actinide waste form*. Juelich, Germany: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2013. DOI: [10.1524/zkri.2013.1597](https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1597).
- [83] R. A. Evarestov e V. P. Smirnov. “Modification of the Monkhorst-Pack special points meshes in the Brillouin zone for density functional theory and Hartree-Fock calculations”. Em: *Physical Review B* 70.23 (2004), p. 233101. DOI: [10.1103/PhysRevB.70.233101](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.233101).
- [84] D. C. Liu e J. Nocedal. “On the limited memory BFGS method for large scale optimization”. Em: *Mathematical Programming* 45.1–3 (1989), pp. 503–528. DOI: [10.1007/BF01589116](https://doi.org/10.1007/BF01589116).
- [85] J. Nocedal. “Updating quasi-Newton matrices with limited storage”. Em: *Mathematics of Computation* 35.151 (1980), pp. 773–782. DOI: [10.2307/2006193](https://doi.org/10.2307/2006193).
- [86] I. E. Castelli et al. “Computational screening of perovskite metal oxides for optimal solar light capture”. Em: *Energy & Environmental Science* 5.5 (2012), pp. 5814–5819. DOI: [10.1039/C1EE02717D](https://doi.org/10.1039/C1EE02717D).
- [87] I. E. Castelli et al. “Bandgaps of the perovskite oxides: A comparison between G₀W₀ and GLLB-SC”. Em: *New Journal of Physics* 15.10 (2013), p. 105026. DOI: [10.1088/1367-2630/15/10/105026](https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/10/105026).
- [88] I. E. Castelli et al. “New cubic perovskites for one- and two-photon water splitting using the GLLB-SC functional”. Em: *Advanced Energy Materials* 4.18 (2014), p. 1400915. DOI: [10.1002/aenm.201400915](https://doi.org/10.1002/aenm.201400915).
- [89] X. Wang et al. “Structural properties of the zircon- and scheelite-type phases of YVO₄ at high pressure”. Em: *Physical Review B* 70.6 (2004), p. 064109. DOI: [10.1103/PhysRevB.70.064109](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.064109).
- [90] K. M. Heffernan et al. “The structural response of gadolinium phosphate to pressure”. Em: *Journal of Solid State Chemistry* 241 (2016), pp. 180–186. DOI: [10.1016/j.jssc.2016.06.009](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.06.009).
- [91] F. Birch. “Finite elastic strain of cubic crystals”. Em: *Physical Review* 71.11 (1947), pp. 809–824. DOI: [10.1103/PhysRev.71.809](https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.809).

- [92] R. D. Shannon. “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”. Em: *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 32.5 (1976), pp. 751–767. DOI: [10.1107/S0567739476001551](https://doi.org/10.1107/S0567739476001551).
- [93] A. Armbruster. “Infrared reflection studies on the phosphates, arsenates, and vanadates of lutetium and yttrium”. Em: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 37.3 (1976), pp. 321–327. DOI: [10.1016/0022-3697\(76\)90094-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(76)90094-9).
- [94] P. Mogilevsky et al. “Composition, lattice parameters, and room temperature elastic constants of natural single crystal xenotime from Novo Horizonte”. Em: *Physics and Chemistry of Minerals* 33.9 (2006), pp. 691–698. DOI: [10.1007/s00269-006-0118-6](https://doi.org/10.1007/s00269-006-0118-6).
- [95] The Editors of Encyclopaedia Britannica. *bulk modulus*. Encyclopaedia Britannica. Mai. de 2025.
- [96] J. Han et al. “Theoretical and experimental investigation of xenotime-type rare earth phosphate REPO₄ (RE = Lu, Yb, Er, Y, and Sc) for potential environmental barrier coating applications”. Em: *Scientific Reports* 10 (2020), p. 13681. DOI: [10.1038/s41598-020-70648-0](https://doi.org/10.1038/s41598-020-70648-0).
- [97] R. M. Hazen. “Comparative crystal chemistry and the polyhedral approach”. Em: *Reviews in Mineralogy* 14 (1985), pp. 317–345.
- [98] A. N. Trukhin e L. A. Boatner. “Electronic structure of ScPO₄ single crystals: Optical and photoelectric properties”. Em: *Materials Science Forum* 239–241 (1997), pp. 573–576. DOI: [10.4028/www.scientific.net/MSF.239-241.573](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.239-241.573).
- [99] A. J. J. Bos et al. “Lanthanide energy levels in YPO₄”. Em: *Radiation Measurements* 43.2 (2008), pp. 222–226. DOI: [10.1016/j.radmeas.2007.10.042](https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.10.042).
- [100] M. Balcerzyk et al. “Future hosts for fast and high light output cerium-doped scintillator”. Em: *Journal of Luminescence* 87–89 (2000), pp. 963–966. DOI: [10.1016/S0022-2313\(99\)00492-5](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00492-5).
- [101] A. D. Becke e E. R. Johnson. “A simple effective potential for exchange”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 124.22 (2006), p. 221101. DOI: [10.1063/1.2213970](https://doi.org/10.1063/1.2213970).
- [102] D. Koller, F. Tran e P. Blaha. “Improved modified Becke-Johnson exchange potential”. Em: *Physical Review B* 85.15 (2012), p. 155109. DOI: [10.1103/PhysRevB.85.155109](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155109).
- [103] B. Kahouadji et al. “Sol gel synthesis and pH effect on the luminescent and structural properties of YPO₄:Pr³⁺ nanophosphors”. Em: *Optical Materials* 70 (2017), pp. 138–143. DOI: [10.1016/j.optmat.2017.05.027](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.05.027).
- [104] A. Lempicki e A. J. Wojtowicz. “Fundamental limitations of scintillators”. Em: *Journal of Luminescence* 60–61 (1994), pp. 942–947. DOI: [10.1016/0022-2313\(94\)90317-4](https://doi.org/10.1016/0022-2313(94)90317-4).

- [105] V. Panchal et al. “The electronic structure of zircon-type orthovanadates: Effects of high-pressure and cation substitution”. Em: *Journal of Applied Physics* 110.4 (2011), p. 043723. DOI: [10.1063/1.3626060](https://doi.org/10.1063/1.3626060).
- [106] D. Errandonea e A. B. Garg. “Recent progress on the characterization of the high-pressure behaviour of AVO_4 orthovanadates”. Em: *Progress in Materials Science* 97 (2018), pp. 123–169. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2018.04.004](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.04.004).
- [107] Daniel Errandonea et al. “Equations of State and Crystal Structures of $KCaPO_4$, $KSrPO_4$, and $K_2Ce(PO_4)_2$ under High Pressure: Discovery of a New Polymorph of $KCaPO_4$ ”. Em: *Crystal Growth & Design* 23.4 (2023), pp. 2782–2794. DOI: [10.1021/acs.cgd.2c01547](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c01547).
- [108] I. Gharbi et al. “Using Raman Spectroscopy and Structural Properties in Understanding the Ferroelectric Nature of the $RbMgPO_4$ Phase Transitions”. Em: *Materials Research Bulletin* 139 (2021), p. 111250. DOI: [10.1016/j.materresbull.2021.111250](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111250).
- [109] Soyeong Jang et al. “Reversible Conversion of the Valence States of Eu Ions in $ABaPO_4$ ($A = Li, Na, \text{ and } K$) in Terms of Change in Luminescence Property”. Em: *Journal of Alloys and Compounds* 860 (2021), p. 157910. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.157910](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157910).
- [110] Teng Guo et al. “Microwave Dielectric Properties of $NaBaPO_4$ Ceramics with Fast Sintering Properties”. Em: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29.21 (2018), pp. 18628–18633. DOI: [10.1007/s10854-018-9981-4](https://doi.org/10.1007/s10854-018-9981-4).
- [111] Z. C. Wu et al. “A Novel Blue-Emitting Phosphor $LiSrPO_4:Eu^{2+}$ for White LEDs”. Em: *Journal of Solid State Chemistry* 179.8 (2006), pp. 2356–2360. DOI: [10.1016/j.jssc.2006.04.030](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.04.030).
- [112] Yu-Sheng Tang et al. “Thermally Stable Luminescence of $KSrPO_4:Eu^{2+}$ Phosphor for White Light UV Light-Emitting Diodes”. Em: *Applied Physics Letters* 90.15 (2007), p. 151108. DOI: [10.1063/1.2721846](https://doi.org/10.1063/1.2721846).
- [113] C. C. Lin et al. “ $KBaPO_4:Ln$ ($Ln = Eu, Tb, Sm$) Phosphors for UV Excitable White Light-Emitting Diodes”. Em: *Journal of Luminescence* 129.12 (2009), pp. 1682–1684. DOI: [10.1016/j.jlumin.2009.03.022](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.03.022).
- [114] Chun Che Lin et al. “Versatile Phosphate Phosphors $ABPO_4$ in White Light-Emitting Diodes: Collocated Characteristic Analysis and Theoretical Calculations”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 132.9 (2010), pp. 3020–3028. DOI: [10.1021/ja9092456](https://doi.org/10.1021/ja9092456).
- [115] Jiayue Sun et al. “Luminescent Properties of $LiBaPO_4:RE$ ($RE = Eu^{2+}, Tb^{3+}, Sm^{3+}$) Phosphors for White Light-Emitting Diodes”. Em: *Journal of Applied Physics* 111.1 (2012), p. 013101. DOI: [10.1063/1.3673331](https://doi.org/10.1063/1.3673331).
- [116] S. P. Puppalwar e S. J. Dhoble. “Photoluminescence Properties of $LiBaPO_4:M^{3+}$ Phosphor for Near-UV Light-Emitting Diode ($M = Eu \text{ and } Dy$)”. Em: *Luminescence* 30.6 (2015), pp. 745–750. DOI: [10.1002/bio.2815](https://doi.org/10.1002/bio.2815).

- [117] Yan Chen et al. “Light Conversion Material: $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$, Pr^{3+} Suitable for Solar Cell”. Em: *RSC Advances* 7.34 (2017), pp. 21221–21225. DOI: [10.1039/C7RA01834G](https://doi.org/10.1039/C7RA01834G).
- [118] André S. Laia et al. “ Nd^{3+} -Doped LiBaPO_4 Phosphors for Optical Temperature Sensing within the First Biological Window: A New Strategy to Increase the Sensitivity”. Em: *Chemical Engineering Journal* 399 (2020), p. 125742. DOI: [10.1016/j.cej.2020.125742](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125742).
- [119] André S. Laia et al. “Comparing the Performance of Nd^{3+} -Doped LiBaPO_4 Phosphors as Optical Temperature Sensors within the First Biological Window Exploiting Luminescence Intensity Ratio and Bandwidth Methods”. Em: *Journal of Luminescence* 227 (2020), p. 117524. DOI: [10.1016/j.jlumin.2020.117524](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117524).
- [120] Baobao Zhang et al. “Luminescence Thermometry with Rare Earth Doped Nanoparticles: Status and Challenges”. Em: *Journal of Luminescence* 250 (2022), p. 119110. DOI: [10.1016/j.jlumin.2022.119110](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119110).
- [121] W. Y. Ching e P. Rulis. *Electronic Structure Methods for Complex Materials: The Orthogonalized Linear Combination of Atomic Orbitals*. Oxford University Press, 2012.
- [122] Gábor I. Csonka et al. “Assessing the Performance of Recent Density Functionals for Bulk Solids”. Em: *Physical Review B* 79.15 (2009), p. 155107. DOI: [10.1103/PhysRevB.79.155107](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.155107).
- [123] Fabien Tran e Peter Blaha. “Importance of the Kinetic Energy Density for Band Gap Calculations in Solids with Density Functional Theory”. Em: *The Journal of Physical Chemistry A* 121.17 (2017), pp. 3318–3325. DOI: [10.1021/acs.jpca.7b02882](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b02882).
- [124] H. Rajagopal et al. “Neutron Profile Refinement Study of the Low-Temperature Structural Phases of LiKSO_4 ”. Em: *Physica B: Condensed Matter* 174.1 (1991), pp. 95–100. DOI: [10.1016/0921-4526\(91\)90585-3](https://doi.org/10.1016/0921-4526(91)90585-3).
- [125] Xavier Gonze e Fabio Finocchi. “Pseudopotentials, Plane Waves and Projector Augmented Waves: A Primer”. Em: *Physica Scripta* T109 (2004), p. 40. DOI: [10.1238/Physica.Topical.109a00040](https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.109a00040).
- [126] Lianhua He et al. “Accuracy of Generalized Gradient Approximation Functionals for Density-Functional Perturbation Theory Calculations”. Em: *Physical Review B* 89.6 (2014), p. 064305. DOI: [10.1103/PhysRevB.89.064305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.064305).
- [127] A.F. Lima e M.V. Lalic. “The usefulness of the first-principles calculations of optical properties of the materials and the type of information that can be accessed by them”. Em: *Optical Materials: X* 15 (2022), p. 100185. ISSN: 2590-1478. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.omx.2022.100185>.

- [128] A. F. Lima. “New Insights into the Bonding, Electronic and Optical Properties of Fergusonite and Scheelite ReNbO_4 (Re = Y, La and Lu) Compounds”. Em: *Ceramics International* 50.19 (2024), pp. 35161–35168. DOI: [10.1016/j.ceramint.2024.06.324](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.06.324).
- [129] Pedro Borlido et al. “Validation of Pseudopotential Calculations for the Electronic Band Gap of Solids”. Em: *Journal of Chemical Theory and Computation* 16.6 (2020), pp. 3620–3627. DOI: [10.1021/acs.jctc.0c00214](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00214).
- [130] L. El Ammari et al. “Structural Study of Alkali Sulfates”. Em: *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* 34 (1997), 563–?
- [131] Feng Zhang et al. “Electronic Structure and Photoluminescence Properties of Eu^{3+} -Activated KMPO_4 (M = Sr, Ba)”. Em: *Journal of Materials Research* 25.5 (2010), pp. 842–849. DOI: [10.1557/JMR.2010.0125](https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0125).
- [132] P. A. Shchepanskyi et al. “Energy Band Structure and Optical Properties of LiNaSO_4 Crystals”. Em: *Optics and Spectroscopy* 125.3 (2018), pp. 353–357. DOI: [10.1134/S0030400X18090217](https://doi.org/10.1134/S0030400X18090217).
- [133] B. V. Andrievskii e N. A. Romanyuk. “Optical Properties of Alkali Sulfate Crystals”. Em: *Optics and Spectroscopy* 63 (1987), 123–?
- [134] Claudia Ambrosch-Draxl e Jorge O. Sofo. “Linear Optical Properties of Solids within the Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method”. Em: *Computer Physics Communications* 175.1 (2006), pp. 1–14. DOI: [10.1016/j.cpc.2006.03.005](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.005).
- [135] A. F. de Lima, S. O. Souza e M. V. Lalic. “Theoretical Analysis of Optical Characteristics of the Alpha Spodumene in the Ultraviolet Region”. Em: *Optical Materials* 31.10 (2009), pp. 1478–1482. DOI: [10.1016/j.optmat.2009.02.006](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.02.006).
- [136] K. Momma e F. Izumi. “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”. Em: *Journal of Applied Crystallography* 44.6 (2011), pp. 1272–1276. DOI: [10.1107/S0021889811038970](https://doi.org/10.1107/S0021889811038970).

Apêndices

APÊNDICE A – REDUÇÃO DO HAMILTONIANO AO PROBLEMA ELETRÔNICO

Este apêndice segue a formulação padrão apresentada em [13, 14].

Todas as propriedades de sistemas quânticos não relativísticos são determinadas pela equação de Schrödinger

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (\text{A.1})$$

na qual $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$ depende das coordenadas eletrônicas $\{\vec{r}_i\}$ e nucleares $\{\vec{R}_I\}$.

O hamiltoniano não relativístico para um sistema de N elétrons e M núcleos é

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}^{nr} = & - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Introduzindo

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2, \quad \hat{T}_n = - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2, \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad \hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \quad (\text{A.4})$$

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}, \quad (\text{A.5})$$

tem-se

$$\hat{\mathcal{H}}^{nr} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}, \quad (\text{A.6})$$

e a equação de Schrödinger assume a forma

$$[\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}] \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (\text{A.7})$$

Na aproximação de Born–Oppenheimer, escreve-se

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}). \quad (\text{A.8})$$

Substituindo em (A.7),

$$[\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}] \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}). \quad (\text{A.9})$$

Negligenciando os termos de derivadas mistas,

$$\Psi_n(\vec{R}) [\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}] \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) + \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) [\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}] \Psi_n(\vec{R}) = E \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}). \quad (\text{A.10})$$

Definindo

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}, \quad (\text{A.11})$$

$$\hat{\mathcal{H}}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn}, \quad (\text{A.12})$$

obtém-se

$$\Psi_n \hat{\mathcal{H}}_e \Psi_e + \Psi_e \hat{\mathcal{H}}_n \Psi_n = E \Psi_n \Psi_e. \quad (\text{A.13})$$

Dividindo por $\Psi_n \Psi_e$,

$$\frac{\hat{\mathcal{H}}_e \Psi_e}{\Psi_e} = E - \frac{\hat{\mathcal{H}}_n \Psi_n}{\Psi_n}. \quad (\text{A.14})$$

Ambos os lados devem ser iguais a uma constante, que se escreve como $E_e(R)$, resultando em

$$\hat{\mathcal{H}}_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(R) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}), \quad (\text{A.15})$$

e

$$[\hat{\mathcal{H}}_n + E_e(R)] \Psi_n(\vec{R}) = E \Psi_n(\vec{R}). \quad (\text{A.16})$$

A equação (A.15) define o hamiltoniano eletrônico para núcleos fixos, enquanto (A.16) governa o movimento nuclear em um potencial efetivo determinado por $E_e(R)$.

APÊNDICE B – FORMULAÇÃO DO POTENCIAL EXTERNO

As coordenadas nucleares são tratadas como parâmetros, de modo que os elétrons constituem os graus de liberdade dinâmicos do sistema. Na equação (A.5) foi introduzido o potencial de interação entre elétrons e núcleos, que pode ser reescrito como

$$\hat{V}_{en} = \sum_{i=1}^{N_e} \left[\sum_{I=1}^{N_n} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right]. \quad (\text{B.1})$$

O valor esperado desse operador é

$$\begin{aligned} V_{en} &= \langle \Psi | \hat{V}_{en} | \Psi \rangle \\ &= \int \Psi^* \sum_{i=1}^{N_e} \left[\sum_{I=1}^{N_n} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right] \Psi d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_{N_e} \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_n} \left[\int |\Psi|^2 \frac{Z_I}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_I|} d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_{N_e} + \cdots \right. \\ &\quad \left. + \int |\Psi|^2 \frac{Z_I}{|\vec{r}_{N_e} - \vec{R}_I|} d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_{N_e} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Reescrevendo cada termo,

$$\begin{aligned} V_{en} &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_n} \left\{ \int \frac{Z_I}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_I|} \left[\int |\Psi|^2 d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_{N_e} \right] d\vec{r}_1 + \cdots \right. \\ &\quad \left. + \int \frac{Z_I}{|\vec{r}_{N_e} - \vec{R}_I|} \left[\int |\Psi|^2 d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_{N_e} \right] d\vec{r}_{N_e} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Os termos entre colchetes são definidos pela equação $\rho(\vec{r}) = N_e \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \cdots d\vec{r}_{N_e}$, que será apresentada e explicada no apêndice D. Assim,

$$\begin{aligned} V_{en} &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{1}{N_e} \left[\int \frac{Z_I}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_I|} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \cdots \right. \\ &\quad \left. + \int \frac{Z_I}{|\vec{r}_{N_e} - \vec{R}_I|} \rho(\vec{r}_{N_e}) d\vec{r}_{N_e} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Como todas as integrais possuem os mesmos limites, pode-se agrupar os termos em um único somatório sobre os índices eletrônicos,

$$V_{en} = \int \frac{1}{N_e} \sum_{i=1}^{N_e} \left(\sum_{I=1}^{N_n} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right) \rho(\vec{r}_i) d\vec{r}_i. \quad (\text{B.5})$$

Definindo

$$v_{ext}(\vec{r}_i) = \sum_{I=1}^{N_n} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}, \quad (\text{B.6})$$

a equação (B.5) torna-se

$$V_{en} = \int \frac{1}{N_e} \sum_{i=1}^{N_e} v_{ext}(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_i) d\vec{r}_i. \quad (\text{B.7})$$

Utilizando novamente a equação (D.6), obtém-se

$$V_{en} = \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{B.8})$$

Dessa forma, a energia de interação elétron–núcleo pode ser expressa unicamente em termos da densidade eletrônica e do potencial externo, sendo o operador correspondente escrito como

$$\hat{V}_{en} = \sum_{i=1}^{N_e} \left[\sum_{I=1}^{N_n} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right] = \sum_{i=1}^{N_e} v_{ext}(\vec{r}_i). \quad (\text{B.9})$$

A reescrita do termo elétron–núcleo em termos da densidade segue a formulação usual da DFT [15, 19, 14].

APÊNDICE C – DEMONSTRAÇÃO DOS TEOREMAS DE HOHENBERG–KOHN

As demonstrações a seguir reproduzem, com notação adaptada, os argumentos originais de Hohenberg e Kohn [15], conforme apresentados em [19, 14].

Demonstração do teorema 1 de Hohenberg–Kohn. A prova do primeiro teorema é notavelmente simples e procede por *reductio ad absurdum*. Sejam dois potenciais externos diferentes, $\hat{v}_{ext}^1(\vec{r})$ e $\hat{v}_{ext}^2(\vec{r})$, que dão origem à mesma densidade $\rho_0(\vec{r})$. Os hamiltonianos associados, $\hat{\mathcal{H}}_1$ e $\hat{\mathcal{H}}_2$, terão, portanto, diferentes funções de onda de estado fundamental, ψ_1 e ψ_2 , cada uma produzindo $\rho_0(\vec{r})$. Usando o princípio variacional,

$$E_1^0 < \langle \psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_1 - \hat{\mathcal{H}}_2 + \hat{\mathcal{H}}_2 | \psi_2 \rangle, \quad (\text{C.1})$$

$$E_1^0 < E_2^0 + \int d\vec{r} [\hat{v}_{ext}^1(\vec{r}) - \hat{v}_{ext}^2(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}). \quad (\text{C.2})$$

na qual E_1^0 e E_2^0 são as energias do estado fundamental de $\hat{\mathcal{H}}_1$ e $\hat{\mathcal{H}}_2$, respectivamente. Uma expressão análoga vale quando os índices são trocados. Somando a desigualdade correspondente à equação (C.2), obtém-se

$$E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0, \quad (\text{C.3})$$

o que constitui uma contradição. Conclui-se, portanto, que a densidade do estado fundamental determina exclusivamente o potencial externo $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$, à exceção de uma constante aditiva. Assim, a densidade eletrônica do estado fundamental fixa completamente o hamiltoniano do sistema e, conseqüentemente, todas as suas propriedades eletrônicas.

□

Demonstração do teorema 2 de Hohenberg–Kohn. O funcional de energia $E[\rho(\vec{r})]$ pode ser escrito em termos do potencial externo $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ como

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}), \quad (\text{C.4})$$

no qual $F_{HK}[\rho]$ não tem forma exata conhecida e recebe o nome de funcional universal de Hohenberg–Kohn, por não depender do potencial externo. Seu valor esperado pode ser escrito como

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle. \quad (\text{C.5})$$

Defina-se uma segunda densidade $\rho'(\vec{r})$, também representativa de um estado fundamental, associada a um potencial externo $\hat{v}'_{ext}(\vec{r})$. O funcional de energia correspondente é

$$E_v[\rho'(\vec{r})] = F_{HK}[\rho'(\vec{r})] + \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r}) \rho'(\vec{r}), \quad (\text{C.6})$$

e o princípio variacional implica

$$F_{HK}[\rho'(\vec{r})] + \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) > F_{HK}[\rho_0(\vec{r})] + \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}). \quad (\text{C.7})$$

Obtém-se, assim, o princípio variacional do segundo teorema de Hohenberg–Kohn:

$$E_v[\rho'(\vec{r})] > E[\rho_0(\vec{r})]. \quad (\text{C.8})$$

A desigualdade (C.8) garante que uma densidade eletrônica representativa corresponde ao estado fundamental apenas se ela for aquela que minimiza o funcional de energia.

□

APÊNDICE D – DENSIDADE ELETRÔNICA

Em um sistema eletrônico, a probabilidade de encontrar um elétron em um volume infinitesimal $d\vec{r}$ é descrita pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ desse sistema. Ela é obtida a partir do valor esperado do operador densidade em um estado normalizado $|\Psi\rangle$ que representa o sistema. A expressão para a densidade eletrônica é dada por

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Psi | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) | \Psi \rangle. \quad (\text{D.1})$$

Ao integrar a expressão (D.1) sobre todo o espaço, obtém-se o número total de elétrons:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e. \quad (\text{D.2})$$

Para a função de onda de muitos corpos interagentes, escreve-se explicitamente

$$\Psi \equiv \Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}),$$

onde σ_i representa a coordenada de *spin* da i -ésima partícula. Assim, a densidade eletrônica pode ser expressa como

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \langle \Psi | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) | \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) \rangle \\ &= \int \dots \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{N_e} \\ &= \sum_{i=1}^{N_e} \int \dots \int \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{N_e}. \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

Nessas integrais está implícita também a soma sobre todos os graus de liberdade de *spin*.

Desenvolvendo o somatório e comparando a equação (D.3) com a propriedade da delta de Dirac,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - a) f(x) dx = f(a), \quad (\text{D.4})$$

obtém-se

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_{N_e} \\ &\quad + \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_{N_e} + \dots \\ &\quad + \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r})|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{N_e-1}. \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

O princípio de indistinguibilidade quântica requer que a densidade de probabilidade associada a um estado seja descrita por uma função que não se altere sob a troca das coordenadas das partículas, incluindo as coordenadas de *spin*. Em outras palavras, a densidade de probabilidade deve ser simétrica em relação à permutação de quaisquer duas partículas. Diante disso, a equação (D.5) resulta em N_e integrais congruentes, conduzindo à forma compacta

$$\rho(\vec{r}) = N_e \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \cdots d\vec{r}_{N_e}, \quad (\text{D.6})$$

em que permanece implícita a soma sobre todos os graus de liberdade de *spin*.

A definição da densidade eletrônica e sua relação com a função de onda de muitos corpos seguem o tratamento padrão de [19, 14].

APÊNDICE E – CONSTRUÇÃO DO FUNCIONAL UNIVERSAL DE
HOHENBERG–KOHN

Energia como funcional da densidade: interação elétron–elétron

O potencial V_{ee} é expresso em termos da densidade. Busca-se agora realizar procedimento análogo para o potencial de interação coulombiana entre elétrons V_{ee} . O valor esperado desse operador pode ser escrito como

$$\begin{aligned} V_{ee} &= \langle \Psi | \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \Psi \right\rangle \\ &= \int \cdots \int \Psi^* \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_{N_e}. \end{aligned} \quad (\text{E.1})$$

Explorando a indistinguibilidade das partículas,

$$\begin{aligned} V_{ee} &= \int \int \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \underbrace{N_e(N_e - 1) \int \cdots \int |\Psi|^2 d\vec{r}_3 \cdots d\vec{r}_{N_e}}_{\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} \\ &= \int \int \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

Define-se a densidade de pares $\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')$, que mede a probabilidade de encontrar simultaneamente dois elétrons em $d\vec{r} d\vec{r}'$. É conveniente escrevê-la como

$$\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') + \rho(\vec{r}) \rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (\text{E.3})$$

onde o primeiro termo corresponde a pares não correlacionados, enquanto o segundo contém todos os efeitos de troca e correlação. Assim,

$$\begin{aligned} V_{ee} &= \int \int \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \\ &\quad + \int \int \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(\vec{r}) \rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

O primeiro termo define a energia de Hartree $V_H[\rho]$. O segundo termo é escrito como

$$\Delta V_{ee}[\rho_{xc}] = \int \int \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(\vec{r}) \rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}', \quad (\text{E.5})$$

de modo que

$$V_{ee} = V_H[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho_{xc}]. \quad (\text{E.6})$$

Energia cinética dos elétrons como funcional da densidade

Para a energia cinética eletrônica,

$$\begin{aligned} T_e &= \langle \Psi | \hat{T}_e | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right| \Psi \right\rangle \\ &= - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \int \Psi^* \nabla_i^2 \Psi \, d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_{N_e}. \end{aligned} \quad (\text{E.7})$$

Reescrevendo em termos da matriz densidade de uma partícula,

$$\rho'(\vec{r}, \vec{r}') = N_e \int \cdots \int \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots) \Psi(\vec{r}', \vec{r}_2, \dots) d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_{N_e}, \quad (\text{E.8})$$

obtem-se

$$T_e = - \int d\vec{r} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 \rho'(\vec{r}, \vec{r}') \right]_{\vec{r}' \rightarrow \vec{r}}. \quad (\text{E.9})$$

Assim, escreve-se formalmente

$$T_e = T_s[\rho] + \Delta T_e[\rho_{xc}], \quad (\text{E.10})$$

onde $T_s[\rho]$ é a energia cinética do sistema não interagente que reproduz a densidade ρ , e ΔT_e contém os efeitos de troca e correlação.

Substituindo (B.8), (E.6) e (E.10) na expressão da energia total,

$$\begin{aligned} E &= T_s[\rho] + \Delta T_e + V_H[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho_{xc}] + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \, d\vec{r} \\ &\equiv E[\rho]. \end{aligned} \quad (\text{E.11})$$

Definindo

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T_e[\rho_{xc}] + \Delta V_{ee}[\rho_{xc}], \quad (\text{E.12})$$

obtem-se finalmente

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \, d\vec{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (\text{E.13})$$

A construção apresentada segue o formalismo clássico da DFT conforme [15, 16, 19, 14].

APÊNDICE F – DEDUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE KOHN–SHAM

O funcional universal pode ser escrito como

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (\text{F.1})$$

Define-se, então, a energia de Kohn–Sham

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (\text{F.2})$$

A minimização de $E_{KS}[\rho]$ sob as condições de ortonormalidade dos orbitais,

$$\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}, \quad (\text{F.3})$$

é realizada por meio do funcional de Lagrange

$$\mathcal{L} = E_{KS}[\rho] - \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{F.4})$$

A condição variacional

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = 0 \quad (\text{F.5})$$

fornece

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} + \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \{V_H[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho]\} = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (\text{F.6})$$

Os termos variacionais são

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \left[\sum_{j=1}^{N_e} \epsilon_j \int \phi_j^* \phi_j d\vec{r} \right] = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (\text{F.7})$$

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}). \quad (\text{F.8})$$

Usando a regra da cadeia funcional,

$$\frac{\delta f}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta f}{\delta \rho} \frac{\delta \rho}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta f}{\delta \rho} \phi_i(\vec{r}), \quad (\text{F.9})$$

obtem-se

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \{V_H[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho]\} = \frac{\delta}{\delta \rho} \{V_H[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho]\} \phi_i(\vec{r}). \quad (\text{F.10})$$

Substituindo (F.7), (F.8) e (F.10) em (F.6),

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta V_{ext}[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (\text{F.11})$$

Definindo

$$V_{xc}(\vec{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0}, \quad (\text{F.12})$$

$$V^{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}), \quad (\text{F.13})$$

obtem-se as equações de Kohn–Sham

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V^{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(\vec{r}), \quad (\text{F.14})$$

com a densidade dada por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^{KS}(\vec{r})|^2. \quad (\text{F.15})$$

O conjunto

$$\begin{cases} V^{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc}, \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V^{eff} \right] \phi_i^{KS} = \epsilon_i \phi_i^{KS}, \\ \rho = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^{KS}|^2, \end{cases}$$

constitui as equações de Kohn–Sham.

A dedução variacional das equações de Kohn–Sham segue a formulação original de [16], conforme sistematizada em [19, 14].

APÊNDICE G – POSIÇÕES ATÔMICAS EM ScPO_4 , YPO_4 E LuPO_4

Tabela G1. Posições atômicas nas diferentes fases do composto ScPO_4 , calculadas em $P = 0$ e nas pressões críticas correspondentes às transições de fase zircon–scheelite (35,2 GPa) e scheelite–monazite (94 GPa). Para as fases zircon e scheelite: $u = x/a$, $v = y/b$ e $w = z/c$ são coordenadas atômicas fracionárias. Para a fase monazite: $u = (x - wc \cos \beta)/a$, $v = y/b$ e $w = z/(c \sin \beta)$. Os parâmetros de rede experimentais (Exp.) à pressão ambiente ($P = 0$) foram retirados da Ref. [81].

		Wyckoff	u	v	w
0 GPa (Zircon)					
Sc	Cal.	4a	0,0000	0,7500	0,1250
Sc	Exp.	4a	0,0000	0,7500	0,1250
P	Cal.	4b	0,0000	0,2500	0,3750
P	Exp.	4b	0,0000	0,2500	0,3750
O	Cal.	16h	0,6795	0,2500	0,9551
O	Exp.	16h	0,6805	0,2500	0,9571
35,2 GPa (Zircon)					
Sc	Cal.	4a	0,0000	0,7500	0,1250
P	Cal.	4b	0,0000	0,2500	0,3750
O	Cal.	16h	0,1791	0,2500	0,5449
35,2 GPa (Scheelite)					
Sc	Cal.	4a	0,0000	0,2500	0,6250
P	Cal.	4b	0,0000	0,2500	0,1250
O	Cal.	16f	0,2474	0,6032	0,5455
94 GPa (Scheelite)					
Sc	Cal.	4a	0,0000	0,2500	0,6250
P	Cal.	4b	0,0000	0,2500	0,1250
O	Cal.	16f	0,2463	0,5979	0,5429
94 GPa (Monazite)					
Sc	Cal.	4e	0,1483	0,6135	0,7231
P	Cal.	4e	0,8020	0,1110	0,7425
O (1)	Cal.	4e	0,0223	0,9797	0,7395
O (2)	Cal.	4e	0,2854	0,7965	0,9946
O (3)	Cal.	4e	0,8822	0,3827	0,6754
O (4)	Cal.	4e	0,6465	0,1447	0,5035

Tabela G2. Posições atômicas nas diferentes fases do composto YPO_4 , calculadas em $P = 0$ e nas pressões críticas correspondentes às transições de fase zircon–monazite (17,4 GPa) e monazite–scheelite (27,6 GPa). Esses parâmetros também são apresentados à pressão de 90 GPa. Para as fases zircon e scheelite: $u = x/a$, $v = y/b$ e $w = z/c$ são coordenadas fracionárias. Para a fase monazite: $u = (x - wc \cos \beta)/a$, $v = y/b$ e $w = z/(c \sin \beta)$. As coordenadas atômicas fracionárias experimentais (Exp.) à pressão ambiente ($P = 0$) foram retiradas da Ref. [81].

		Wyckoff	u	v	w
0 GPa (Zircon)					
Y	Cal.	4a	0,0000	0,7500	0,1250
Y	Exp.	4a	0,0000	0,7500	0,1250
P	Cal.	4b	0,0000	0,2500	0,3750
P	Exp.	4b	0,0000	0,2500	0,3750
O	Cal.	16h	0,6756	0,2500	0,4637
O	Exp.	16h	0,6751	0,2500	0,4647
17,4 GPa (Zircon)					
Y	Cal.	4a	0,0000	0,7500	0,1250
P	Cal.	4b	0,0000	0,2500	0,3750
O	Cal.	16h	0,1871	0,2500	0,5446
17,4 GPa (Monazite)					
Y	Cal.	4e	0,0000	0,7500	0,1250
P	Cal.	4e	0,0000	0,2500	0,3750
O (1)	Cal.	4e	0,0000	0,4293	0,2146
O (2)	Cal.	4e	0,6792	0,2500	0,9647
O (3)	Cal.	4e	0,3209	0,7500	0,0355
O (4)	Cal.	4e	0,1791	0,7500	0,4645
27,6 GPa (Monazite)					
Y	Cal.	4e	0,0000	0,7500	0,1250
P	Cal.	4e	0,0000	0,2500	0,3750
O (1)	Cal.	4e	0,0614	0,0002	0,7585
O (2)	Cal.	4e	0,2313	0,7849	0,1118
O (3)	Cal.	4e	0,6758	0,1100	0,5155
O (4)	Cal.	4e	0,4389	0,5002	0,7415
27,6 GPa (Scheelite)					
Y	Cal.	4a	0,0000	0,2500	0,6250
P	Cal.	4b	0,0000	0,2500	0,1250
O	Cal.	16f	0,2553	0,6188	0,5471
90 GPa (Scheelite)					
Y	Cal.	4a	0,0000	0,2500	0,6250
P	Cal.	4b	0,0000	0,2500	0,1250
O	Cal.	16f	0,2555	0,6106	0,5436

Tabela G3. Posições atômicas nas diferentes fases do composto $LuPO_4$, calculadas em $P = 0$ e na pressão crítica correspondente à transição de fase zircon–scheelite (21,3 GPa). Esses parâmetros também são apresentados à pressão de 90 GPa. Para as fases zircon e scheelite: $u = x/a$, $v = y/b$ e $w = z/c$ são coordenadas fracionárias. As coordenadas atômicas fracionárias experimentais (Exp.) à pressão ambiente ($P = 0$) foram retiradas da Ref. [81].

		Wyckoff	u	v	w
0 GPa (Zircon)					
Lu	Cal.	4a	0,0000	0,7500	0,1250
Lu	Exp.	4a	0,0000	0,7500	0,1250
P	Cal.	4b	0,0000	0,2500	0,3750
P	Exp.	4b	0,0000	0,2500	0,3750
O	Cal.	16h	0,0000	0,4312	0,2120
O	Exp.	16h	0,0000	0,4259	0,2120
21,3 GPa (Zircon)					
Lu	Cal.	4a	0,0000	0,7500	0,1250
P	Cal.	4b	0,0000	0,2500	0,3750
O	Cal.	16h	0,0000	0,4312	0,2121
21,3 GPa (Scheelite)					
Lu	Cal.	4a	0,0000	0,2500	0,6250
P	Cal.	4b	0,0000	0,2500	0,1250
O	Cal.	16f	0,2539	0,6164	0,5476
90 GPa (Scheelite)					
Lu	Cal.	4a	0,0000	0,2500	0,6250
P	Cal.	4b	0,0000	0,2500	0,1250
O	Cal.	16f	0,2535	0,6072	0,5436

APÊNDICE H – ÍNDICES DE DISTORÇÃO DOS POLIEDROS AO₈

As Tabelas a seguir apresentam os Índices de Distorção (DI) calculados dos poliedros AO₈ para os três compostos considerados, ao longo de toda a faixa de pressão de 0–100 GPa. O DI quantifica o grau de distorção estrutural em relação a um poliedro ideal, no qual todos os comprimentos de ligação A–O são iguais:

$$DI = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{d_i - \bar{d}}{\bar{d}} \right|, \quad (\text{H.1})$$

onde d_i são os comprimentos individuais das ligações A–O, \bar{d} é a distância média A–O, e n é o número total de ligações A–O dentro do poliedro. Valores de DI próximos de zero indicam um poliedro quase ideal (não distorcido), enquanto valores maiores refletem distorções crescentes. Todos os valores de DI apresentados nas Tabelas foram calculados utilizando o software VESTA [136].

Tabela H1. Índice de distorção do poliedro ScO₈ em ScPO₄, calculado ao longo da faixa de pressão de 0–100 GPa. As transições de fase de zircon para scheelite e de scheelite para monazite ocorrem em 32,2 GPa e 94,0 GPa, respectivamente.

Pressão (GPa)	Índice de distorção		
	<i>Zircon</i>	<i>Scheelite</i>	<i>Monazite</i>
0,0	0,01746		
5,0	0,02533		
10,0	0,03085		
15,0	0,03492		
20,0	0,03815		
25,0	0,04063		
30,0	0,04266		
35,0	0,04436		
35,2	0,04450	0,01335	
40,0		0,01250	
45,0		0,01170	
50,0		0,01103	
55,0		0,01059	
60,0		0,01020	
65,0		0,00980	
70,0		0,00945	
75,0		0,00917	
80,0		0,00890	
85,0		0,00866	
90,0		0,00845	
94,0		0,00826	0,02957
95,0			0,02954
100,0			0,02927

Tabela H2. Índice de distorção do poliedro YO_8 em YPO_4 , calculado ao longo da faixa de pressão de 0–100 GPa. As transições de fase de zircon para monazite e de monazite para scheelite ocorrem em 17,7 GPa e 27,7 GPa, respectivamente.

Pressão (GPa)	Índice de distorção		
	<i>Zircon</i>	<i>Monazite</i>	<i>Scheelite</i>
0,0	0,01494		
5,0	0,01826		
10,0	0,02414		
15,0	0,02816		
17,4	0,03194	0,01787	
20,0		0,01835	
25,0		0,01968	
27,6		0,02041	0,01472
30,0			0,00476
35,0			0,00424
40,0			0,00381
45,0			0,00348
50,0			0,00324
55,0			0,00299
60,0			0,00277
65,0			0,00260
70,0			0,00248
75,0			0,00239
80,0			0,00223
85,0			0,00214
90,0			0,00204
95,0			0,00194
100,0			0,00190

Tabela H3. Índice de distorção do poliedro LuO_8 em $LuPO_4$, calculado ao longo da faixa de pressão de 0–100 GPa. À pressão de 21,3 GPa ocorre a transição de fase zircon–scheelite.

Pressão (GPa)	Índice de distorção	
	<i>Zircon</i>	<i>Scheelite</i>
0,0	0,01427	
5,0	0,02133	
10,0	0,02628	
15,0	0,02990	
20,0	0,03280	
21,3	0,03344	0,01773
25,0		0,00801
30,0		0,00723
35,0		0,00662
40,0		0,00609
45,0		0,00572
50,0		0,00537
55,0		0,00503
60,0		0,00481
65,0		0,00459
70,0		0,00439
75,0		0,00418
80,0		0,00411
85,0		0,00397
90,0		0,00388
95,0		0,00374
100,0		0,00362