



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
***CAMPUS* PROF. ALBERTO CARVALHO**
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DO *CAMPUS* DE ITABAIANA - DFCI

MARGARIDA DOS SANTOS VITORINO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO
ESPODUMÊNIO ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) EM DIFERENTES FASES MONOCLÍNICAS**

Itabaiana – SE

2026

MARGARIDA DOS SANTOS VITORINO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO
ESPODUMÊNIO ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) EM DIFERENTES FASES MONOCLÍNICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Física do Campus de Itabaiana (DFCI) da Universidade Federal de Sergipe como requisito para a obtenção do título de Licenciada em Física, sob a orientação do Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima.

MARGARIDA DOS SANTOS VITORINO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO
ESPODUMÊNIO ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) EM DIFERENTES FASES MONOCLÍNICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao Departamento de Física do *Campus* de Itabaiana (DFCI) da Universidade Federal de Sergipe para a obtenção do título de licenciado em Física, sob a orientação do Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima.

Itabaiana/SE, 17 de março de 2026

Orientador: Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima
Universidade Federal de Sergipe

Avaliador: Prof. Me. Gilvan de Jesus Pirôpo
Universidade Federal de Sergipe

Avaliador: Prof. Dr. André Neves Ribeiro
Instituto Federal de Sergipe

Itabaiana – SE

2026

*“Ensinar não é transferir conhecimento, mas
criar possibilidades para a sua produção.”*

(FREIRE, 1996, p. 47)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, expresso minha gratidão a Deus pelo dom da vida e por me conceder saúde, força e sabedoria ao longo de toda esta trajetória acadêmica. Nos momentos de dificuldades e incertezas, a fé foi fundamental para que eu mantivesse a esperança e a determinação necessárias para seguir em frente. Aos meus pais, manifesto meu profundo agradecimento pelo amor, apoio constante e pelos valores que sempre me transmitiram. Seus ensinamentos sobre dedicação, honestidade e a importância da educação foram essenciais para a construção da minha trajetória e para que eu pudesse alcançar este momento. À minha irmã, que além do vínculo familiar é também minha melhor amiga, agradeço pelo companheirismo e pela presença constante em minha vida. Sou grata por compartilhar comigo tanto os momentos de alegria quanto os desafios enfrentados ao longo da vida acadêmica, sempre oferecendo apoio, carinho e incentivo. Aos colegas que tive a oportunidade de conhecer durante minha graduação na Universidade Federal de Sergipe — Carla, Clara, Gleicyane, Anthony, Micaella, Mikaelly e Aldair — deixo meu sincero agradecimento pela amizade, pela convivência e pelas importantes trocas de conhecimento ao longo dessa caminhada. Ao meu orientador, Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima, registro minha gratidão pela atenção, paciência e comprometimento durante todo o processo de orientação deste trabalho, contribuindo de maneira significativa para o desenvolvimento desta pesquisa. Aos professores do Departamento de Física do Campus Professor Alberto Carvalho (DFCI/UFS), agradeço pelos ensinamentos compartilhados e pela contribuição fundamental para a minha formação acadêmica. Por fim, agradeço a todas as pessoas que, de alguma forma, colaboraram direta ou indiretamente para a realização desta importante etapa da minha vida acadêmica.

RESUMO

Este trabalho investiga as propriedades estruturais e eletrônicas do espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), um material isolante de grande relevância tecnológica, amplamente utilizado na indústria cerâmica, na fabricação de vidros, na extração de lítio, em aplicações luminescentes e na gemologia. Em condições ambientais, o espodumênio cristaliza na fase monoclinica (α); entretanto, sob altas temperaturas e pressão ambiente, pode apresentar transições estruturais para as fases tetragonal (β) ou hexagonal (γ), sendo a fase β a termodinamicamente mais estável. Neste estudo, por meio de simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional da Densidade, são analisadas e comparadas as propriedades estruturais e eletrônicas de duas diferentes fases monoclinicas cujos grupos espaciais são $P2_1/c$ e $C2/c$. Visando corrigir a subestimação do gap de energia característica da aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* – GGA), observada em estudos anteriores, emprega-se o potencial modificado de Becke–Johnson (*modified Becke–Johnson* – mBJ), que proporciona uma descrição mais precisa das propriedades eletrônicas de sólidos. As simulações foram realizadas utilizando o pacote computacional WIEN2k, baseado no método de ondas planas aumentadas e linearizadas com potencial total (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave* – FP-LAPW), reconhecido pela elevada precisão em cálculos de estrutura eletrônica. Os resultados obtidos são comparados com dados disponíveis na literatura, contribuindo para uma melhor compreensão do comportamento eletrônico do espodumênio e fornecendo subsídios para futuras investigações experimentais e aplicações tecnológicas desse material.

Palavras-chave: Espodumênio, Fases cristalinas monoclinicas, Estrutura eletrônica, Teoria do Funcional da Densidade, Método mBJ.

ABASTRAT

This work investigates the structural and electronic properties of spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), an insulating material of great technological relevance, widely used in the ceramic industry, glassmaking, lithium extraction, luminescent applications, and gemology. Under ambient conditions, spodumene crystallizes in the monoclinic (α) phase; however, under high temperatures and ambient pressure, it can exhibit structural transitions to the tetragonal (β) or hexagonal (γ) phases, with the β phase being the thermodynamically more stable. In this study, through computational simulations based on Density Functional Theory, the structural and electronic properties of two different monoclinic phases with space groups $P2_1/c$ and $C2/c$ are analyzed and compared. Aiming to correct the underestimation of the characteristic energy gap of the Generalized Gradient Approximation (GGA), observed in previous studies, the modified Becke-Johnson potential (mBJ) is employed, which provides a more accurate description of the electronic properties of solids. The simulations were performed using the WIEN2k computational package, based on the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method, recognized for its high accuracy in electronic structure calculations. The results obtained are compared with data available in the literature, contributing to a better understanding of the electronic behavior of spodumene and providing support for future experimental investigations and technological applications of this material.

Keywords: Spodumene, Monoclinic crystalline phases, Electronic structure, Density Functional Theory, mBJ method.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. FUDAMENTAÇÃO TEORICA	11
2.1 Introdução à mecânica quântica	11
2.2 Problema quântico de muitos corpos	12
2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer	13
2.4 Teoria do Funcional da Densidade	13
2.5 Teoremas de Hohenberg e Kohn	14
2.6 Equação de Kohn-Sham	15
2.7 Funcional de troca e correlação eletrônica	18
2.8 Resolução das equações de Kohn-Sham	20
2.9 Função de base APW	21
2.10 Funções de base LAPW	22
2.11 Funções de base LAPW com orbitais locais (LAPW+LO)	23
2.12 Código WIEN2k	23
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
3.1 Parâmetros adotados nos cálculos	24
3.2. Propriedades estruturais	25
3.3 Propriedades eletrônicas	27
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	30
REFERÊNCIAS	32

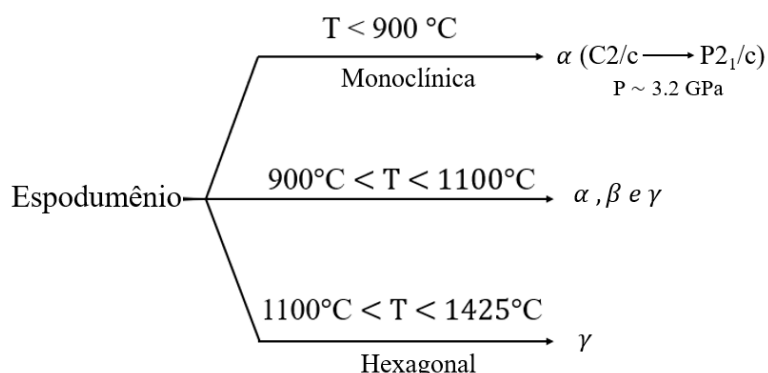
1. INTRODUÇÃO

O espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) é um mineral pertencente à classe dos silicatos e, mais especificamente, ao grupo dos piroxênios. Sua composição química, destaca-o como um material de grande relevância econômica e tecnológica, especialmente por ser uma das principais fontes de lítio (SALAKJANI, 2020) — elemento estratégico no atual cenário de transição energética. O lítio extraído do espodumênio é amplamente utilizado na produção de baterias recarregáveis, presentes em veículos elétricos, dispositivos eletrônicos portáteis e sistemas de armazenamento de energia. Além disso, esse mineral é empregado na fabricação de cerâmicas, vidros, compostos químicos. (SHOU; DUAN, 2018).

Na natureza, o espodumênio ocorre em diferentes variedades (ALATISHE *et al.* 2020). As formas mais comuns apresentam coloração branca, acinzentada ou amarelada e possuem baixo valor gemológico. Entretanto, certas variedades são altamente valorizadas, como a kunzita (do inglês, *kunzite*), de coloração rosa a violeta devido à presença de íons manganês, e a hiddenita (do inglês, *hiddenite*) caracterizada pelo tom esverdeado associado à incorporação de cromo. Ambas são amplamente utilizadas na ourivesaria, sendo aplicadas na confecção de anéis, brincos, colares e peças ornamentais. Também se destaca a variedade trifano (do inglês, *triphane*), que compreende cristais incolores ou de tonalidades pálidas. Algumas dessas variedades apresentam ainda propriedades luminescentes resultantes da substituição parcial de íons alumínio por outros metais na rede cristalina. Tais propriedades conferem ao mineral potencial para aplicações em dispositivos ópticos e fotônicos, ampliando seu interesse tecnológico e científico (ALATISHE *et al.*, 2020; SHOU; DUAN, 2018).

Do ponto de vista estrutural, o espodumênio apresenta três formas polimórficas estáveis: α (monoclínica), β (tetragonal) e γ (hexagonal) (YUAN *et al.* 2022). A figura 1, mostra o diagrama de rota de síntese do espodumênio. Onde a fase α ou monoclínica é a mais estável em condições ambientais e se mantém até aproximadamente 900 °C. Essa fase podendo cristalizar no grupo espacial C2/c ou no grupo espacial P2/c. Nesse último caso a amostra é submetida a pressão hidrostática próximo a 3,2 GPa. Acima da temperatura de 900°C, predominam as fases β (P4_12_12 ou P4_32_12) e γ (P6_222), sendo que a transição $\gamma \rightarrow \beta$ é favorecida pelo aumento da temperatura ou pelo tempo de tratamento térmico (ZHANG; DUAN; LI, 2017).

Figura 1 - Diagrama de rota de síntese do espodumênio.



Fonte: Adaptado de YUAN et al. (2022).

Os estudos sobre o espodumênio têm se intensificado devido às suas importantes propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas. Investigações teóricas, especialmente aquelas realizadas por meio de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory* - DFT), têm fornecido informações importantes sobre condições de estabilidade de fase estrutural e sobre sua estrutura eletrônica. (SOUZA; LIMA; LALIC, 2008; LIMA; SOUZA; LALIC, 2009 e 2022; YONGHUA *et al*, 2017).

Segundo Lima, Souza e Lalic (2009), na fase monoclínica C2/m, a banda de valência é dominada por estados eletrônicos do oxigênio, distribuídos em duas sub-bandas: a inferior, composta principalmente por estados O 2s (estados de semicarço), e a superior, caracterizada por estados O 2p (topo da banda de valência). Já a banda de condução apresenta predominância de estados 3p do Si (fundo da banda de condução), e em energias mais altas estados 2p do O e 2p do Li e 3p do Al. O material apresenta um *band gap* indireto de aproximadamente 5,5 eV, com o máximo da banda de valência localizado no ponto M e o mínimo da condução no ponto Γ . Esses resultados foram obtidos utilizando o método de estrutura eletrônica abreviado por LAPW (do inglês *Linearized Augmented Plane Wave*) e o funcional de troca e correlação eletrônica GGA-PBE (do inglês *Generalized Gradient Approximation* - parametrizada por Perdew, Burke e Ernzerhof).

Resultados mais recentes sobre aspectos da estrutura eletrônica do espodumênio foram apresentados por Yonghua *et al* (2017) que investigou as fases monoclínicas C2/c e P2₁/c. Nesse último trabalho foi empregado também a aproximação GGA-PBE, mas usando outro método de estrutura eletrônica baseado em pseudo-potencial ultrasuaves. Assim como Lima, Souza e Lalic (2009), Yonghua *et al* (2017) observou que a banda de valência é majoritariamente

composta por estados eletrônicos do oxigênio, dispostos em duas sub-bandas associadas aos orbitais 2s e 2p. Contudo, seu estudo aponta que a banda de condução é predominantemente formada por estados Si 3p. Ele obteve *band gap* direto de 5,54 eV na fase C2/c e 6,34 eV na fase P2₁/c. Ou seja, apesar do material apresentar a mesma simetria cristalina, um valor significativamente grande na sua energia de *band gap* foi obtido. Nenhuma discussão foi apresentada para justificar essa diferença de energia de *band gap*. Além disso, nota-se que no trabalho de Lima, Souza e Lalic (2009) foi obtido uma energia de *band gap* indireto, no trabalho do Yonghua *et al* (2017) foi obtido uma *band gap* direto.

No presente trabalho, temos por objetivo geral revisitar o cálculo da estrutura eletrônica do espodumênio nas duas diferentes fases monoclinicas (C2/c e P2₁/c). Para mitigar a conhecida subestimação do *band gap* de energia associada ao uso da aproximação GGA-PBE, empregou-se o potencial modificado de Becke-Johnson (mBJ), que proporciona resultados mais preciso da estrutura eletrônica de semicondutores e isolantes (SOUZA; LIMA, 2024; LIMA; LALIC, 2022; TRAN; BLAHA, 2009). Este trabalho tem como objetivos específicos: (1) reavaliar a energia de *band gap* e sua natureza (direta ou indireta) nas fases monoclinicas C2/c e P2₁/c, (2) verificar se existe, uma diferença significativa na energia de *band gap* entre essas duas fases cristalinas (3) identificar possíveis origens estruturais para essa diferença e (4) analisar a composição eletrônica do fundo da banda de condução, determinando quais estados eletrônicos apresentam contribuição predominante.

2. FUDAMENTAÇÃO TEORICA

2.1 Introdução à mecânica quântica

A física quântica surgiu no início do século XX a partir dos estudos de Max Planck, que introduziu a ideia revolucionária de quantização da energia ao explicar o espectro de radiação do corpo negro (EISBERG; RESNICK, 1979). Posteriormente, Einstein ampliou esse conceito ao propor o fóton e explicar o efeito fotoelétrico. Em 1924, Louis de Broglie estendeu a dualidade onda-partícula à matéria, postulando que partículas como elétrons possuem comportamento ondulatório, hipótese confirmada experimentalmente por Davisson e Germer por meio da observação da difração de elétrons em cristais.

O desenvolvimento dos modelos atômicos evoluiu significativamente com Rutherford, que introduziu o núcleo atômico, e com Bohr, que explicou a estabilidade atômica e os espectros de emissão a partir de níveis de energia quantizados. Entretanto, o modelo de Bohr mostrou-se

incompatível com o princípio da incerteza de Heisenberg, o qual estabelece limites fundamentais à determinação simultânea de grandezas como posição e momento.

A formulação moderna da mecânica quântica foi consolidada com a equação de Schrödinger em 1926, que descreve a evolução temporal da função de onda de uma partícula. A solução dessa equação para o átomo de hidrogênio gera naturalmente os números quânticos e níveis de energia previstos por Bohr, além de fornecer uma descrição completa dos estados eletrônicos. Porém, no nível de átomos multieletrônicos, moléculas e sólidos a equação de Schrödinger associada não é resolvida analiticamente como no caso dos átomos hidrogenoides.

Nesse sentido, métodos numéricos foram desenvolvidos, não podendo ser resolvida analiticamente devido à complexidade do problema de muitos corpos, em que as interações elétron-elétron tornam o sistema matematicamente intratável. Nesse sentido, surgem métodos numéricos e aproximações que buscam simplificar o hamiltoniano do sistema sem perder a precisão física.

2.2 Problema quântico de muitos corpos

O estudo das características eletrônicas dos sólidos requer a aplicação dos princípios da Mecânica Quântica. Especificamente, quando empregamos a DFT como ferramenta metodológica, torna-se fundamental considerar diversas aproximações e utilizar ferramentas numéricas específicas. O ponto de partida para essa investigação consiste na formulação adequada do operador hamiltoniano, que descreve um sistema quântico composto por múltiplas partículas em interação. Vamos considerar o seguinte hamiltoniano ($\hat{H}$) (COTTENIER, 2013):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.1)$$

No sistema físico, tendo com unidade o Sistema Internacional de Unidades (SI) em Joule, representado na equação (2.1), temos núcleos atômicos de massa (M_i), localizados nas posições atômica dos núcleos ($\vec{R}_i$) e elétrons com massa do elétron (m_e), nas posições $\vec{r}_i$. O operador hamiltoniano ($\hat{H}$) que descreve este sistema é composto por: o primeiro corresponde à energia cinética dos núcleos, o segundo à energia cinética dos elétrons, seguidos pelos termos de interação coulombiana entre elétrons e núcleos, entre os próprios elétrons e, finalmente, entre os núcleos. A solução exata desta equação quântica de muitos corpos se mostra intratável na prática devido à sua extrema complexidade, tornando imprescindível a adoção de aproximações

e de metodologias como aquela baseada na DFT. Essas aproximações são fundamentais para reduzir a dimensionalidade do problema, torná-lo computacionalmente viável e, ao mesmo tempo, preservar a precisão física necessária para uma descrição adequada do comportamento do sistema.

2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Em virtude da sua massa significativamente maior, os núcleos atômicos apresentam uma dinâmica muito mais lenta quando comparada ao movimento dos elétrons. Essa disparidade de escalas temporais permite considerar os núcleos como partículas estáticas em uma primeira aproximação. Neste cenário, os núcleos funcionam como fontes fixas de carga positiva, criando um potencial externo no qual os elétrons, como partículas negativas, se movem e interagem entre si.

Nessa abordagem simplificada, a energia cinética nuclear pode ser desconsiderada, e o termo correspondente à interação núcleo-núcleo na equação 2.1 se reduz a uma constante. O sistema passa então a ser descrito por três contribuições principais: (1) a energia cinética do conjunto de elétrons, (2) a energia potencial das interações entre os próprios elétrons, e (3) a energia potencial dos elétrons no campo gerado pelos núcleos fixos. Dessa forma, o operador hamiltoniano da equação 2.1 pode ser reescrito de maneira mais compacta como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (2.2)$$

Os termos de energia cinética e interação elétron-elétron na equação 2.2 estão relacionados unicamente ao fato de o sistema ser composto por muitos elétrons, e não por prótons — caso em que a força nuclear forte teria papel relevante. Tais termos não dependem das características específicas do sistema eletrônico considerado.

2.4 Teoria do Funcional da Densidade

A aproximação de Born-Oppenheimer reduz significativamente a complexidade do problema de muitos corpos, transformando-o em um sistema puramente eletrônico sob um potencial externo nuclear fixo. Embora esta simplificação torne o problema mais tratável, ele permanece consideravelmente complexo para sistemas extensos. O método Hartree-Fock, embora adequado para o estudo de átomos e moléculas isoladas, mostra limitações importantes

quando aplicado a sólidos cristalinos, principalmente devido à sua incapacidade de descrever adequadamente efeitos de correlação eletrônica. Neste contexto, a DFT surge como uma abordagem mais robusta e versátil, capaz de tratar sistemas periódicos com maior eficiência computacional. Desenvolvida inicialmente na década de 1930 por Thomas e Fermi, a DFT recebeu seu embasamento teórico definitivo em 1964 através dos teoremas de Hohenberg e Kohn, que estabeleceram as bases matemáticas rigorosas para o tratamento de sistemas de muitos elétrons em termos da densidade eletrônica, revolucionando o campo da física computacional da matéria condensada (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965).

2.5 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn estabeleceram a fundamentação teórica da DFT por meio de dois teoremas (HOHENBERG; KOHN, 1964). Eles demonstraram que, em um sistema com N partículas interagentes e estado fundamental não degenerado, a densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$, determina de forma única a função de onda e todas as propriedades essenciais do sistema. Em princípio, essa formulação é válida para sistemas submetidos a qualquer potencial externo.

Primeiro teorema: A densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ de um sistema de muitos elétrons tem uma correspondência única com o potencial externo V_{ext} . Como consequência, o valor esperado de qualquer observável depende exclusivamente da densidade eletrônica exata do estado fundamental, isto é:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (2.3)$$

Segundo teorema: Para $\hat{O}$ sendo o hamiltoniano $\hat{H}$, o funcional energia total do estado fundamental, $H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho]$, tem a forma:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.4)$$

ou

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.5)$$

onde o funcional de densidade de Hohenberg-Kohn, $F_{HK}[\rho]$, é universal para qualquer sistema de muitos elétrons. $E_{V_{ext}}[\rho]$ atinge seu valor mínimo para o estado fundamental da densidade correspondente a $E_{V_{ext}}[\rho]$.

Ao garantir que a densidade é suficiente para determinar completamente o sistema, ele permite a substituição de abordagens complexas que envolvem a função de onda (como a equação de Schrödinger de muitos corpos) por um problema de densidade, mais simples e computacionalmente viável.

2.6 Equação de Kohn-Sham

As equações de Kohn e Sham, propostas em 1965, tornaram a DFT uma ferramenta prática ao fornecer um método eficiente para determinar a densidade do estado fundamental (KOHN; SHAM, 1965). Nesse contexto, a energia de correlação é definida como a diferença entre a energia total da solução exata e a obtida pelo método de Hartree-Fock, isto é,

$$E_e = T + V \quad (2.6)$$

e

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (2.7)$$

Nas equações (2.6) e (2.7) T e V representam os funcionais exatos das energias cinética e potencial elétron-elétron, respectivamente. O termo T_0 corresponde à energia cinética de um gás de elétrons não interagentes, V_H indica a contribuição de Hartree e V_x a contribuição de troca. Ao subtrair as expressões apresentadas, obtém-se a parcela referente à energia de correlação.

$$V_c = T - T_0 \quad (2.8)$$

A energia de troca corresponde à parcela da energia total que aparece na solução de Hartree-Fock, mas não está presente na aproximação mais simples de Hartree. Esta diferença surge naturalmente quando comparamos os dois métodos, sendo que o funcional de Hartree, por definição, não inclui esses efeitos quânticos de troca, onde:

$$E_H = T_0 + V_H \quad (2.9)$$

a parte de troca é

$$V_x = V - V_H \quad (2.10)$$

Com esse conhecimento, podemos reescrever o funcional de Hohenberg-Kohn da seguinte maneira:

$$F_{HK} = T + V + T_0 - T_0$$

ou

$$F_{HK} = T_0 + V + V_c + V_H - V_H$$

Ou

$$F_{HK} = T_0 + V_H + V_{xc}$$

Neste caso, V_{xc} representa o funcional de energia de troca e correlação, cujo valor exato não é conhecido, pois reúne apenas as complexas contribuições dessas duas interações. Admitindo, hipoteticamente, que V_{xc} seja conhecido, é possível expressar explicitamente o funcional de energia como:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.11)$$

A equação apresentada pode ser entendida como o funcional de energia de um gás de elétrons não interagente, influenciado por dois potenciais externos: um originado pelos núcleos e outro associado aos efeitos de troca e correlação. O Hamiltoniano correspondente, denominado Hamiltoniano de Kohn-Sham, é:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_o + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (2.12)$$

ou

$$\hat{H}_{KS} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (2.13)$$

onde

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.14)$$

O teorema fundamental de Kohn e Sham estabelece que a densidade eletrônica do estado fundamental para um sistema com N elétrons podem ser expressa como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (2.15)$$

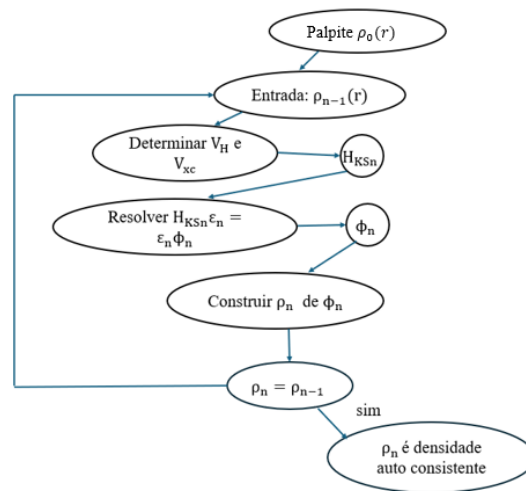
onde as funções de onda de partícula única $\phi_i(\vec{r})$ são as N soluções de energia mais baixa das equações de Kohn-Sham, isto é,

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.16)$$

A determinação da densidade eletrônica no estado fundamental requer a solução de uma equação de Schrödinger para partículas não interagentes (Eq. 2.16). As funções de onda ϕ_i são orbitais de partículas fictícias não interagentes que reproduzem a densidade eletrônica do sistema real. Embora essas funções não tenham interpretação física direta, sua densidade combinada reproduz exatamente a distribuição eletrônica verdadeira.

O caráter autoconsistente do problema surge porque tanto o potencial de Hartree (V_H) quanto o potencial de troca-correlação (V_{XC}) dependem da densidade $\rho(\vec{r})$, que por sua vez é determinada pelas funções ϕ_i . Esse vínculo circular exige uma abordagem iterativa, ilustrada na Figura 2: (1) Parte-se de uma densidade inicial ρ_0 para construir o Hamiltoniano KS inicial; (2) Resolve-se as equações para obter novos ϕ_i ; (3) Recalcula-se a densidade; (4) Repete-se o processo até convergência, quando a densidade de entrada e saída coincidem (ρ_f). Cada iteração gera um Hamiltoniano KS atualizado ($H_{KS1}, H_{KS2}, \dots H_{KSf}$), refinando progressivamente a solução até alcançar a autoconsistência.

Figura 2 – Fluxograma para a n -ésima iteração no procedimento autoconsistente para resolver as equações de Kohn-Sham.



Fonte: Adaptada de CONTTENIER (2013).

2.7 Funcional de troca e correlação eletrônica

O esquema Kohn-Sham descrito é exato, sem nenhuma aproximação, exceto pela aproximação de Born-Oppenheimer assumida e que é independente da DFT como demonstrado acima. Ou seja, a aproximação de Born-Oppenheimer é uma suposição fundamental nos cálculos de DFT, mas ela não é parte intrínseca da DFT em si. A DFT lida apenas com a parte eletrônica do sistema, assumindo que os núcleos são fixos. Essa suposição permite que os cálculos tratem os núcleos como estáticos enquanto resolvem as equações para os elétrons, uma vez que a massa dos núcleos é muito maior que a dos elétrons, o que implica que seus movimentos podem ser considerados separadamente. No entanto, a falta do funcional exato implica em aproximações para calcular as propriedades do sistema.

Uma aproximação amplamente utilizada lá no começo da implementação da DFT em códigos computacionais é a chamada de LDA (do inglês, “*Local Density Aproximation*”). Nesse caso, o funcional de troca correlação tem a seguinte forma:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.17)$$

onde a função (não funcional) $\epsilon_{xc}(\rho)$ para o gás de elétrons homogêneo é numericamente conhecido. Esse postulado é razoável, pois implica que a energia de troca correlação para uma densidade $\rho(\vec{r})$ pode ser determinado dividindo o material em volumes infinitamente pequenos com densidade constante. Cada um desses volumes contribui para energia de troca correlação total por um valor igual à energia de troca correlação de um volume idêntico preenchido com um gás de elétrons homogêneo, que tem a mesma densidade geral como o material original tem neste volume. Nenhuma lei da natureza garante que a verdadeira ϵ_{xc} tem esta forma, é apenas uma suposição razoável. Pela construção, espera-se que a LDA funciona bem para sistemas com densidade de variação lenta. Mas surpreendentemente, parece ser muito preciso em muitos outros casos (realistas) também. Em sistemas como sólidos metálicos, onde as interações entre elétrons são dominadas por efeitos de troca e correlação locais, a LDA tende a ser eficaz, mesmo em regiões com densidades de variação mais rápida.

Uma melhoria da LDA é a GGA que considera não só a densidade local, mas também a densidade nos volumes vizinhos, incorporando o gradiente da densidade. Nesse caso, o funcional de troca correlação tem a seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.18)$$

Existem várias versões do GGA devido à liberdade de incorporar o gradiente de densidade, e muitas vezes ele é ajustado com configurações livres a partir de dados experimentais. Entre essas versões podem ser citados aqueles abreviados de GGA-PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), GGA-WC (WU; COHEN, 2006), e GGA-PBESol (PERDEW *et al.* 2008). Sendo o GGA-PBESol a versão mais atual e indicada para sólidos.

É bem conhecido que os funcionais LDA e GGA que são comumente usado para cálculos de energia total e propriedades estruturais e vibracionais dos sólidos, fornecem *band gaps* de energia que são muito menores que o do experimento. Assim, é preciso recorrer a outros métodos para obter resultados confiáveis para o *band gap*. Entre esse novos métodos desenvolvidos podemos citar aquele do potencial de troca modifica de Becke-Johnson (mBJ) (KOLLER; TRAN; BLAHA, 2012) e GLLB-SC (GRITSENKO *et al.* 1995).

O potencial de troca mBJ consiste em uma versão modificada do potencial BJ para troca (que reproduz o potencial de Khon-Sham exato dos átomos muito bem) e LDA/GGA para correlação. O potencial de troca depende da densidade de energia cinética t , como pode ser visto na equação abaixo:

$$v_X^{mBJ}(r) = cv_X^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t(r)}{\rho(r)}}, \quad (2.19)$$

onde v_X^{BR} é o potencial de Becke-Roussel (BR) e

$$c = \alpha + \beta g^p \quad (2.20)$$

e

$$g = \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \quad (2.21)$$

sendo a média de $|\nabla \rho|/\rho$ na célula unitária. Os parâmetros da equação 2.20 são: $\alpha = -0,012$, $\beta = 1,023$ bohrs e $p = 1/2$. Eles foram determinado minimizando o erro médio absoluto do *band gap* para um conjunto de sólidos. Conforme mostrado em estudos recentes, o potencial de troca mBJ é o método mais preciso para previsão de *band gap* de semicondutores e isolantes (excluído óxidos com terras-raras) (KOLLER; TRAN; BLAHA, 2012).

Outros métodos desenvolvidos para corrigir *band gap* é o abreviado por GLLB-SC cujo potencial de troca e correlação eletrônica é dado por:

$$v_{XC}^{GLLB-SC}(r) = 2e_X^{PBEsol}(r) + K_X^{LDA} \times \sum_{nK} \sqrt{\varepsilon_H - \varepsilon_{nK}} \frac{|\psi_{nK}|^2}{\rho(r)} + v_c^{PBEsol}(r) \quad (2.22)$$

onde e_X^{PBEsol} é a densidade de energia de troca do PBEsol por elétron, $v_c^{PBEsol} = \delta E_c^{PBEsol} / \delta \rho$ é o potencial de correlação PBEsol, e $K_X^{LDA} = 8\sqrt{2}/(3\pi^2)$. Semelhante ao mBJ, o potencial GLLB-SC é significativamente mais preciso do que os funcionais LDA e GGA tradicionais. Por outro lado, nota-se que esses potenciais não são obtidos como a derivada funcional de um funcional de energia e, por consequência, tem algumas restrições no cálculo de propriedades que dependam da minimização da energia total do sistema, como a relaxação de posições atômicas de um dado sistema.

Um estudo recente avaliou o desempenho do mBJ e do GLLB-SC na descrição de propriedades de sólidos (TRAN; EHSAN; BLAHA, 2018). Esse trabalho mostrou que embora o GLLB-SC apresente resultados competitivos em alguns sistemas, seu desempenho pode variar significativamente dependendo da classe de materiais considerada e da forma como a descontinuidade da derivada é tratada. O estudo também aponta limitações na descrição de determinadas propriedades eletrônicas e magnéticas, indicando que melhorias adicionais ainda são necessárias para ampliar sua aplicabilidade. Por outro lado, resultados sistemáticos reportados na literatura indicam que o potencial mBJ tem apresentado uma concordância mais consistente com valores experimentais de *band gap* para uma ampla variedade de sólidos (TRAN; BLAHA, 2009). Dessa forma, considerando as evidências disponíveis e a robustez observada em aplicações anteriores, neste trabalho optou-se por empregar o potencial mBJ para a investigação da estrutura eletrônica do espodumênio.

2.8 Resolução das equações de Kohn-Sham

Na prática, a resolução numérica da equação diferencial de Kohn-Sham é geralmente realizada expandindo-se os orbitais em um conjunto apropriado de funções de base. Em seguida, resolve-se a equação secular obtida para determinar os coeficientes dessa expansão e/ou os autovalores que satisfazem a equação. Isso leva a um conjunto infinito de equações de um elétron da seguinte forma (em que m é um número inteiro que identifica cada elemento do conjunto):

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_\alpha + V_{ext} \right)}_{\hat{H}_{KS}} \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (2.23)$$

$\hat{H}_{sp}$ de hamiltoniano de partícula única e ϕ_m são orbitais de partícula única. Resolver na maioria dos métodos significa que quero encontrar os coeficientes c_p^m necessário para expressar ϕ_m um determinado conjunto de bases ϕ_p^b :

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b \quad (2.24)$$

onde ϕ_m pertencem a um espaço das funções que tem dimensão infinitas, P é, portanto, em princípio infinito. Escolhas apropriadas devem ser adotadas e isso levou a diferentes metodos de estrutura eletrônicas baseadas em DFT (COTTENIER, 2013).

Entre os métodos disponíveis, destacam-se os chamados *all-electron* e *full-potential*, nos quais todos os elétrons do sistema — tanto de núcleo quanto de valência — são tratados explicitamente, sem a utilização de pseudopotenciais. Nos métodos *full-potential*, o potencial efetivo e a densidade eletrônica são descritos sem impor simetria esférica dentro das regiões atômicas, permitindo uma descrição mais precisa da estrutura eletrônica (SINGH; NORDSTRÖM, 2006). O método FP-(L)APW (do inglês, *Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave*), implementado no código WIEN2k, é amplamente reconhecido como um dos métodos mais precisos dentro da DFT para o estudo de sólidos cristalinos (BLAHA et al., 2020).

Outra classe importante corresponde aos métodos baseados em pseudopotenciais, nos quais os elétrons internos são substituídos por um potencial efetivo que reproduz sua influência sobre os elétrons de valência (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979). Essa abordagem reduz significativamente o custo computacional e é amplamente empregada em conjunto com bases de ondas planas.

O método PAW (do inglês, *Projector Augmented Wave*), proposto por Blöchl (1994), constitui uma formulação que combina a eficiência computacional das ondas planas com a capacidade de reconstruir a função de onda eletrônica completa próxima ao núcleo, alcançando precisão comparável aos métodos *all-electron*.

2.9 Função de base APW

O conjunto de função de bases APW (do inglês *Augmented Plane Wave*) segue as seguintes ideias. Na região distante dos núcleos em um sólido, os elétrons se comportam como livres, podendo ser descritos por ondas planas sem muito esforço. Perto dos núcleos, os elétrons têm comportamento que podem ser melhor descritos por funções do tipo atômicas. Nessa região, adotar ondas planas levaria a necessidade de um grande número delas que pode implicar em grande esforço computacional e de tempo. Portanto, nos métodos de cálculos de estrutura eletrônica que adotam a base do tipo APW o espaço cristalino é então dividido em duas regiões: uma esfera ao redor de cada átomo, chamada esfera de forma de muffin (S_α), cujas funções de onda tem como base funções de onda tipo atômicas e a região fora das esferas, chamada de região intersticial (I), são expandidas em termos de ondas planas. Assim, a função de onda ϕ_m que adotando as funções de base APW podem ser expandidas da seguinte forma:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.25)$$

onde os símbolos $\vec{k}$, $\vec{K}$ e $\vec{r}$ mantêm seu significado usual e V é o volume da célula unitária. Observe que o conjunto de base APW é dependente de $\vec{k}$. A posição dentro do esferas é dado em relação ao centro de cada esfera. O comprimento de $\vec{r}'$ é r' , e os ângulos θ' e ϕ' especificando a direção de $\vec{r}'$ em coordenadas esféricas. Os Y_{lm} são harmônicos esféricos. Os $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ são parâmetros.

2.10 Funções de base LAPW

Para contornar o problema da base APW, Andersen propôs a linearização da base APW e foi criado as funções de base LAPW (do inglês: Linear Augmented Plane Wave), tendo sua função de onda independente de E . Dessa forma, foi necessário expandir u_l^α da equação (2.25) em série de Taylor em torno de uma energia fixa E_0 (MELLO, 2022). Para $E = E_0$, tem-se

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_{\vec{k}}^n) \cong u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n) \left. \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_0} \quad (2.26)$$

Surgindo, assim, um termo desconhecido, $E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n$, o qual será tratado como um coeficiente, $B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$, a ser determinado, juntamente com o coeficiente $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ a partir das

condições de contorno do problema. Substituindo a equação (2.26) em (2.25), obtém-se a seguinte expansão da função de onda:

$$\phi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left(A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_{l,m}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.27)$$

2.11 Funções de base LAPW com orbitais locais (LAPW+LO)

Um orbital local é definido pode ser definido para um determinado ℓ e m , e para um determinado átomo α . Um orbital local é zero na região intersticial e nas esferas de outros átomos, daí seu nome orbitais locais. As funções de base com orbitais locais são definidas por:

$$\phi_\alpha^{\ell m}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left(A_{\ell m}^{\alpha, LO} u_\ell^\alpha(r', E_{1,\ell}^\alpha) + B_{\ell m}^{\alpha, LO} \dot{u}_\ell^\alpha(r', E_{1,\ell}^\alpha) + C_{\ell m}^{\alpha, LO} u_\ell^\alpha(r', E_{2,\ell}^\alpha) \right) Y_m^\ell(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.28)$$

Orbitais locais não se conectam a ondas planas na região intersticial, sendo independentes de $\vec{k}$ ou $\vec{K}$. Os três coeficientes ($A_{\ell m}^{\alpha, LO}$, $B_{\ell m}^{\alpha, LO}$ e $C_{\ell m}^{\alpha, LO}$) são determinados para garantir normalização e valores nulos (inclinação e magnitude) no limite da esfera muffin-tin. A adição de orbitais locais aumenta o conjunto de funções de bases LAPW em oito funções por átomo na célula unitária para estados p e d. Apesar do leve aumento no tempo de cálculo, a melhoria significativa na precisão compensa, tornando os orbitais locais indispensáveis em determinados casos.

2.12 Código WIEN2k

O WIEN2k é um pacote computacional baseado na DFT, amplamente utilizado para calcular propriedades de materiais sólidos em pesquisas de Física do Estado Sólido e Ciência dos Materiais. Desenvolvido para sistemas Linux, o software oferece duas interfaces de operação: linha de comando para usuários avançados e a interface gráfica w2web, mais intuitiva e adequada para iniciantes. O processo de cálculo inicia com a definição da estrutura cristalina do material através do arquivo de entrada *struct*, que contém os parâmetros fundamentais da rede cristalina.

A configuração inicial requer a especificação detalhada da estrutura, incluindo o tipo de rede cristalina (P para primitiva, B para corpo-centrada, F para face-centrada e H para hexagonal), os parâmetros de rede (a , b , c em unidades de Bohr ou Ångstrons) e os ângulos interaxiais (α , β , γ em graus). Esses dados, geralmente obtidos de resultados experimentais, são processados pelo *script setrmt*, que calcula automaticamente as distâncias interatômicas e define os raios ótimos das esferas *muffin-tin*, fundamentais para o método LAPW utilizado pelo WIEN2k.

Por fim, as estruturas cristalinas geradas podem ser visualizadas e analisadas através de *softwares* especializados como *XcrysDen* ou VESTA, utilizando o arquivo *struct* produzido pelo WIEN2k. Essa etapa inicial de definição da estrutura é crucial para garantir a precisão dos cálculos subsequentes, servindo como base para todas as análises de propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais estudados. A combinação de ferramentas automatizadas e interfaces amigáveis torna o WIEN2k uma opção versátil para pesquisas computacionais em ciência dos materiais.

A fase inicial de cálculo no WIEN2k consiste na preparação dos arquivos de entrada para os cálculos autoconsistentes. Esta etapa envolve primeiro a criação do arquivo de estrutura que representará a estrutura cristalina do material em estudo (*struct*). A partir da criação desse em um diretório específico realiza-se a execução sequencial de vários programas especializados: o *nn* analisa distâncias interatômicas e sobreposições de esferas, o *sgroup* determina o grupo espacial e agrupa átomos equivalentes, enquanto o *symmetry* identifica operações de simetria. O *lstart* gera densidades atômicas iniciais resolvendo a equação de Dirac, o *kgen* constrói a malha k na zona de *Brillouin*, e o *dstart* produz a densidade de carga inicial para o ciclo autoconsistente. O cálculo é considerado completo quando os critérios de convergência para energia e carga são satisfeitos por três iterações consecutivas. Uma vez alcançada a convergência, os resultados permitem a análise detalhada das propriedades do material.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Parâmetros adotados nos cálculos

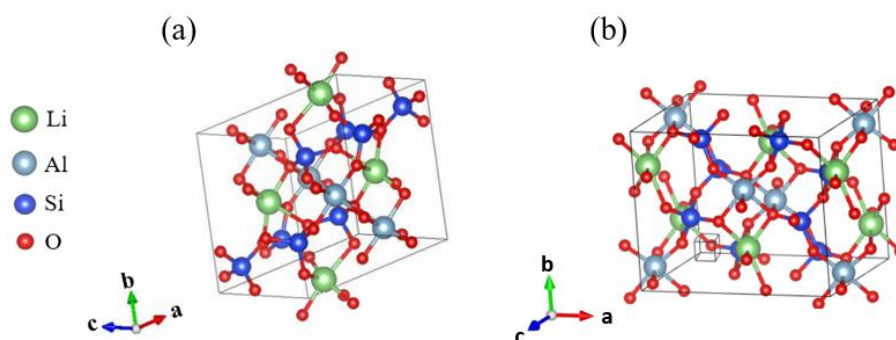
Para a realização dos cálculos no WIEN2k, foi necessário definir um conjunto de parâmetros fundamentais, tais como: o tipo de base, valor de $R_{mt} \times K_{m\acute{a}x}$, valor de $G_{m\acute{a}x}$, a malha de pontos $\vec{k}$ em toda a zona de *Brillouin* e em sua primeira zona irrestrita, bem como os

raios das esferas *muffin-tin* para cada átomo nas diferentes fases cristalinas. Esses parâmetros são essenciais para assegurar a consistência e a confiabilidade dos resultados obtidos. Nesse sentido, os cálculos foram realizados empregando o método da base LAPW. O parâmetro $R_{mt} \times K_{máx}$ foi fixado em 7. Para a expansão de Fourier da densidade de carga, representada por $G_{máx}$, foram adotados o valor de 16. Além disso, o número de pontos k , que depende dos cálculos anteriores e da propriedade a ser determinada, foi definido em 100 em ambos os casos. Quanto aos raios das esferas *muffin-tin*, os valores adotados foram: Li e Al = 1,61 bohr; Si e O = 1,40 bohr na fase $P2_1/c$, e Li = 1,66 bohr; Al = 1,62 bohr; Si e O = 1,43 bohr na fase $C2/c$, esses valores são mínimos para que as esferas não se sobreponham.

3.2. Propriedades estruturais

Neste trabalho estudamos a forma cristalina do espodumênio cujos os grupos espaciais são $P2_1/c$ e $C2/c$, ambas com simétrica cristalinas monoclinicas. Na fase $P2_1/c$, os átomos de Li, Al, Si e O encontram-se todos localizados nos sítios cristalográficos do tipo 4e. Porém, na fase $C2/c$, os átomos de Li e Al, encontram-se localizados nos sítios cristalográficos do tipo 4e e Si e O, encontram-se nos sítios cristalográficos 8f. As estruturas cristalinas correspondentes a cada fase estão representadas na Figura 3. Ela é gerada com o software VESTA (MOMMA; IZUMI, 2011). A coordenação local dos átomos de Li e Al são octaédricas e a do Si é tetraédrica, nas duas fases.

Figura 3 – Estruturas cristalinas do espodumênio nas fases (a) $P2_1/c$ e (b) $C2/c$.



Os parâmetros de rede correspondentes às duas fases do espodumênio estão apresentados na Tabela 3.1. Esses dados foram obtidos de medidas de difração de raios x que são depositados na base de dados do ICSD (do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*).

Tabela 3.1 – Parâmetros de rede duas fases do espodumênio utilizadas para a montagem do arquivo de estrutura para a simulação.

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Monoclínica(P2 ₁ /c) ¹	9,2007	8,26560	5,02400	108,91
Monoclínica (C2/c) ²	9,4657	8,3942	5,2204	110,15

¹ARLT; ANGEL, 2000.

²IEZZI *et al.* 2016

Com base na estrutura cristalina obtidas dos dados experimentais acima, foram realizadas as relaxaç das posições atômicas dos átomos na célula unitária mantendo fixo os parâmetros de rede da célula. Nessa etapa do cálculo, adotamos o funcional GGA-PBE como aproximação. Os valores obtidos dos cálculos para as distâncias interatômicas Li – O, Al – O e Si – O são mostrado na Tabela 3.2. Verifica-se que os valores obtidos do cálculo se refere aos valores próximos dos dados experimentais disponíveis na literatura, apresentando diferenças inferiores a 10%. Essa concordância confirma a confiabilidade do método computacional empregado. Assim, temos uma estrutura cristalina que reproduz as características estruturais dos materiais, dado confiabilidade a simulação da estrutura eletrônica que será apresentada na próxima seção. Além disso, utilizaremos essas informações estruturais para efeito de avaliação das diferenças e/ou semelhanças nos *band gaps* das diferentes simetrias monoclinicas a serem apresentadas na próxima seção.

Tabela 3.2 – Distâncias interatômicas Li – O, Al – O e Si – O no composto para as duas fases cristalinas.

	Monoclínica (P2 ₁ /c)		Monoclínica (C2/c)	
	Exp. (Da literatura) ¹	Cal. (Deste trabalho)	Exp. (Da literatura) ²	Cal. (Deste trabalho)
Li – O	2,328	2,101 (9,75%)	2,278	2,166 (4,92%)
Al – O	2,193	1,916 (12,63%)	1,955	1,821 (6,85%)
Si – O	1,678	1,612 (3,93%)	1,634	1,632(0,12%)

¹YONGHUA *et al.* 2017.

²YONGHUA *et al.* 2017.

3.3 Propriedades eletrônicas

Como dito na fundamentação teórica, o funcional GGA geralmente subestimam a energia de *band gap* de semicondutores e isolantes e, por isso, o mBJ é usado para cálculos mais precisos dessa propriedade do material. Para investigar a energia de *band gap* das fases $P2_1/c$ e $C2/c$, foram realizados cálculos utilizando as aproximações: GGA e mBJ, cujos resultados são resumidos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Valores de energia de *band gap* (eV) das duas fases cristalinas do espodumênio utilizando as aproximações GGA e mBJ.

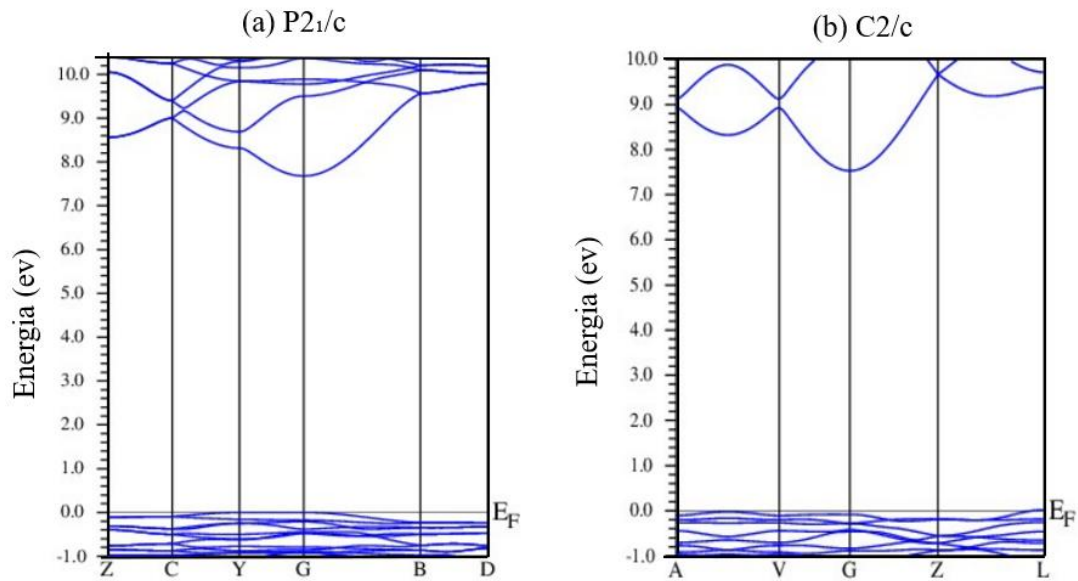
	Monoclínica ($P2_1/c$)		Monoclínica ($C2/c$)	
	Direto	Indireto	Direta	Indireta
mBJ	7,678	8,450	7,674	7,549
GGA	5,911	6,500	5,806	6,100
GGA ¹	7,129	7,106	6,386	6,356

¹YONGHUA, 2017.

Verifica-se que há uma diferença nos valores de energia de *band gap* obtidos a partir das diferentes aproximações GGA e mBJ. A aproximação mBJ descreve a energia de *band gap* com maior precisão em comparação com a GGA para vários sistemas e é esperado que o mesmo ocorra aqui. Isto é, em geral, a aproximação GGA subestima a energia de *band gap* de semicondutores e isolante, enquanto que a aproximação mBJ produz uma energia de gap maior do que aquela da GGA e mais próxima do suposto resultado experimental. Isso demonstra uma evolução significativa nos métodos de cálculos de estrutura eletrônica para semicondutores e isolante usando a DFT. Resultados experimentais não são conhecidos na literatura para o espodumênio. Portanto, espera-se que os resultados desse trabalho sirvam de guia para futuros estudos desse material.

Na figura 4 mostra-se a estrutura de bandas eletrônicas obtidas com a aproximação mBJ ao longo do caminho alta simetria na primeira zona de *Brillouin* do material em questão. A divisão entre estados ocupados e desocupados é feita na energia de Fermi que é deslocada para 0,0 eV. Assim é possível fazer uma análise dos estados ocupados (formando pela banda de valência) e dos estados desocupados (formado pela banda de condução) próximo ao nível de Fermi para as diferentes fases do composto.

Figura 4 – Estrutura de bandas eletrônicas das fases (a) P2₁/c e (b) C2/c do cálculo mBJ



Na figura 4(a), observa-se que na fase P2₁/c, o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução estão localizados no mesmo ponto ao longo do caminho de alta simetria na primeira zona de Brillouin, caracterizando um *gap* fundamental direto. O valor calculado pelo método mBJ para o *gap* direto é estimado em 7,678 eV, enquanto o *gap* indireto (entre os pontos C e Y) apresenta valor maior, cerca de 8,450 eV. Como o menor valor de energia determina o *gap* fundamental do material, conclui-se que a transição eletrônica mais provável ocorre sem mudança de vetor de onda, isto é, trata-se de uma transição direta.

Já na figura 4(b), identifica-se que a fase C2/c, o comportamento isolante também é mantido, com uma separação energética bem definida entre as bandas de valência e condução. O cálculo mBJ aponta um *gap* direto de aproximadamente 7,674 eV e um *gap* indireto (entre os pontos V e G) de cerca de 7,549 eV. Nesse caso, o menor valor corresponde ao *gap* indireto, indicando que a transição eletrônica fundamental envolve mudança de vetor de onda. Observa-se ainda que a diferença entre os valores direto e indireto é menor do que na fase P2₁/c, sugerindo que os extremos das bandas estão energeticamente muito próximos e possivelmente localizados em pontos de alta simetria próximos entre si. A estrutura de bandas apresenta uma organização ligeiramente distinta, refletindo a mudança na simetria cristalina da fase.

Comparando as duas fases, verifica-se que ambas possuem *gaps* largos, superiores a 7 eV, confirmando o forte caráter isolante do material. Entretanto, enquanto a fase P2₁/c apresenta *gap* fundamental direto, a fase C2/c apresenta *gap* fundamental indireto e valores ligeiramente

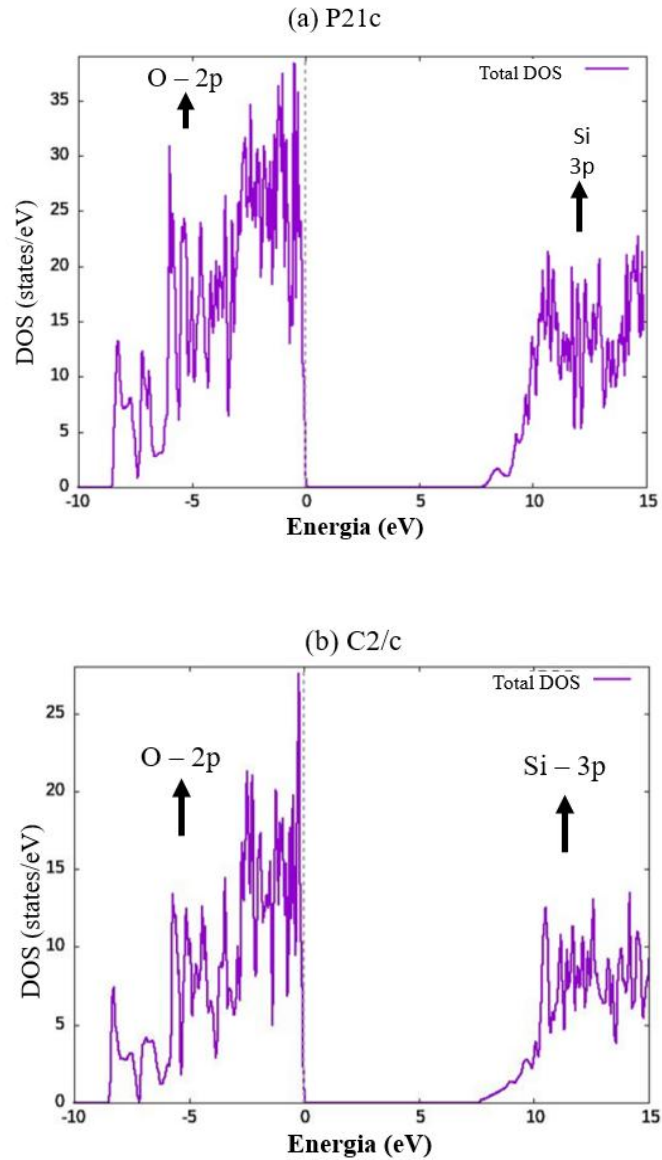
menores. Essa comparação evidencia que pequenas variações na simetria cristalina influenciam diretamente a estrutura eletrônica do composto, afetando tanto a largura do *gap* quanto a natureza das transições eletrônicas.

A análise das densidades de estados total (TDOS, do inglês *total density of states*) e parcial (PDOS, do inglês *partial density of states*) constitui uma ferramenta fundamental para investigar a estrutura eletrônica dos materiais, permitindo identificar as contribuições dos diferentes estados eletrônicos dos átomos para a formação das bandas de valência e de condução. A TDOS representa a distribuição dos estados eletrônicos disponíveis no material em função da energia, considerando a contribuição conjunta de todos os átomos e orbitais presentes na célula unitária (ASHCROFT; MERMIN, 1976; MARTIN, 2004). Por sua vez, a PDOS corresponde à decomposição da densidade de estados total em contribuições associadas a átomos ou orbitais atômicos específicos, como os orbitais *s*, *p*, *d* e *f* (MARTIN, 2004; BLUM et al., 2009). Essa análise permite identificar quais espécies atômicas e orbitais apresentam maior contribuição para os estados eletrônicos, fornecendo informações relevantes para a compreensão das propriedades físicas e químicas do material.

Nesse contexto, foram calculadas as TDOS e PDOS para as fases P2₁/c e C2/c do espodumênio, empregando o potencial de Becke-Johnson modificado (mBJ). Neste trabalho, são apresentados os resultados da TDOS para ambas as fases, sendo que para a confirmação dos orbitais predominantes calculamos a PDOS, mas omitimos nesse texto.

Na figura 5 mostra-se as TDOS das fases P2₁/c e C2/c do espodumênio. Assim como na estrutura de bandas, o zero da energia refere-se ao nível de Fermi, E_F . A região abaixo do nível de Fermi compreendida entre - 8 a 0 eV é formada predominantemente pelos orbitais do tipo “p” do átomo de oxigênio do espodumênio. A banda de condução, por sua vez é formada por uma mistura de estados dos átomos de Li, Al, Si e O, mas predomina estados “p” do átomo de Si. Essa análise indica que, apesar da complexidade estrutural e da presença de múltiplos elementos químicos, as contribuições predominantes na região da banda de valência são associadas aos orbitais O 2p, enquanto os estados próximos ao fundo da banda de condução são majoritariamente formados por orbitais Si 3p. Esse resultado evidencia que as interações entre os átomos de oxigênio e silício desempenham um papel central na definição das ligações químicas do composto. Além disso, como as transições eletrônicas relevantes para diversas propriedades ópticas envolvem estados próximos ao topo da banda de valência e ao fundo da banda de condução, conclui-se que os orbitais O 2p e Si 3p também exercem influência dominante na absorção óptica do material.

Figura 5 – Densidade de estados total das fases (a) $P2_1/c$ e (b) $C2/c$ do cálculo mBJ



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho teve como objetivo investigar as propriedades estruturais e eletrônicas das fases monoclinicas $P2_1/c$ e $C2/c$ do espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) por meio de cálculos baseados na DFT, empregando o método FP-(L)APW implementado no código WIEN2k. A utilização do potencial de troca mBJ permitiu uma descrição mais realista da energia de band gap, superando a conhecida limitação da aproximação GGA na subestimação dessa grandeza.

Os resultados das propriedades estruturais obtidos mostraram boa concordância com os dados experimentais disponíveis na literatura, especialmente para as distâncias interatômicas Si–O, evidenciando a confiabilidade dos parâmetros computacionais adotados e da metodologia empregada. Essa concordância reforça a consistência da modelagem estrutural como base para a análise das propriedades eletrônicas. As diferenças nas distâncias interatômicas Si – O justifica as diferenças nas energias de *band gap* obtidos entre trabalhos anteriores e neste trabalho.

Do ponto de vista eletrônico, verificou-se que ambas as fases apresentam largo gap de energia, superior a 7 eV quando calculado com o potencial mBJ, confirmando o caráter de isolante elétrico do espodumênio. Observou-se ainda que a fase P2₁/c apresenta *gap* fundamental direto, enquanto a fase C2/c apresenta *gap* indireto, indicando que pequenas variações na simetria cristalina impactam de maneira significativa a natureza das transições eletrônicas do material.

A análise das densidades de estados revelou que a banda de valência é predominantemente composta por orbitais 2p do oxigênio, enquanto a banda de condução apresenta contribuição significativa de estados 3p do silício, corroborando com os estudos de Lima (2009).

De modo geral, os resultados obtidos contribuem para ampliar o entendimento das propriedades estruturais e eletrônicas do espodumênio, fornecendo dados teóricos que podem servir como referência para investigações experimentais futuras.

REFERÊNCIAS

- ALATISHE, M. A. *et al.* Optically stimulated luminescence and spectral emission features of radioluminescence and thermoluminescence of natural kunzite. **Radiation Measurements**, v. 138, p. 106457, novembro, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2020.106457>. Acesso em: 12/10/2025.
- ARLT, T.; ANGEL, R. J. Displacive phase transitions in C-centred clinopyroxenes: spodumene, $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$ and ZnSiO_3 . **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 27, p. 719–731, 2000. Disponível em: [10.1007/s002690000116](https://doi.org/10.1007/s002690000116). Acesso em: 12/10/2025.
- BLAHA, P. *et al.* WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 7, p. 074101, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.5143061>. Acesso em: 09/01/2026.
- BLAHA, P. *et al.* WIEN2k: An Augmented PlaneWave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, p. 074101, fevereiro, 2020. Disponível em: <https://l1nq.com/jdqw2p0>. Acesso em: 09/01/2026.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, p. 17953–17979, dezembro, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>. Acesso em: 09/01/2026.
- COTTENIER, S. **Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction**. 2. ed. Leuven: Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, 2002-2013. ISBN 978-90-807215-1-7. Disponível em: https://www.fzu.cz/~knizek/literatura/Cottenier2013_DFT.pdf. Acesso em: 30/11/2025.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Tradução de: Paulo Costa Ribeiro, Ênio Frota da Silveira e Marta Feijó Barroso. Rio de Janeiro: Campus, 1979.
- HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 43, p. 1494–1497, novembro, 1979. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>. Acesso em: 28/02/2026.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review Journals Archive**, v. 136, p. 864-871, novembro, 1964. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>. Acesso em: 13/07/2025.
- IEZZI, G. *et al.* Solid solutions along the synthetic $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (spodumene) – $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ (ferri-spodumene) join: A general picture of solid solutions, bond lengths, lattice strains, steric effects, symmetries and chemical compositions of Li clinopyroxenes. **American Mineralogist**, v. 101, n. 11, p. 2498–2513, 2016. Disponível em: [10.2138/am-2016-5784](https://doi.org/10.2138/am-2016-5784). Acesso em: 28/02/2026.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self – Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, p. 1134 – 1138, novembro, 1965. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>. Acesso em: 13/06/2025.

KOLLER, D.; TRAN, F.; BLAHA, P. Improving the modified Becke-Johnson Exchange Potential. **Physical Review B**, v. 85, 155109, abril, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155109>. Acesso em: 13/06/2025.

LIMA, A. F.; SOUZA, S. O.; LALIC, M. V. Theoretical analysis of optical characteristics of the alpha spodumene in ultraviolet region. **Optical Materials**, v. 31, p. 1478 – 1482, agosto, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.02.006>. Acesso em: 19/07/2025.

LIMA, A. F.; SOUZA, S. O.; LALIC, M. V. Electronic and optical properties of spodumene gemstone: A theoretical study. **Optical Materials**, v. 30, n. 7, p. 1048-1051, março, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.05.009>. Acesso em: 19/07/2025.

LIMA, A. F.; LALIC, M. V. The usefulness of the first-principles calculations of optical properties of the materials and the type of information that can be accessed by them. **Optical Materials**, v. 15, p. 100181, março, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.omx.2022.100185>. Acesso em: 19/07/2025.

MELO, A. T.; **Cálculos das propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas da ferrita multiferróica hexagonal LuFeO₃ e sua avaliação como material com potencial fotoferroico**. Tese (Doutorado em física) – Núcleo de pós-graduação em física da Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, p. 46 à 47. 2022. Disponível em: <https://ri.ufs.br/jspui/handle/riufs/17048>. Acesso em: 03/03/2026.

MOMMA, K.; IZUMI, F. "VESTA 3 para visualização tridimensional de dados de cristal, volumétricos e morfológicos", *J. Appl. Crystallogr.* 44, 1272-1276 (2011). Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>. Acesso em: 01/12/2025.

PERDEW, J. P. et al. Restoring the density – Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. **Physical Review Letters**, v. 100, p. 136406, abril, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>. Acesso em: 01/12/2025.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, outubro, 1996. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. Acesso em: 01/12/2025.

SHOU, H.; DUAN, Y. Anisotropic elasticity and thermal conductivities of (α , β , γ)-LiAlSi₂O₆ from the first-principles calculation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 756, p. 40 – 49, agosto, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.040> . Acesso em: 01/12/2025.

SINGH, D. J.; NORDSTRÖM, L. **Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method**. 2. ed. New York: Springer, 2006.

SOUZA, J. S.; LIMA, A. F. Combining mBJ exchange potential and bootstrap kernel of TDDFT to compute optical spectra of solids. **Computational Condensed Matter**, v.39, p. e00909, junho, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2024.e00909> Get rights and content. Acesso em: 01/01/2026.

TRAN, F.; BLAHA, P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. **Physical Review Letteres**, v.102, p. 226401, junho, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>. Acesso em: 01/01/2026.

TRAN, F.; EHSAN, S.; BLAHA, P. Assessment of the GLLB-SC potential for solid-state properties and attempts. **Physical Review Materials** **2**. 023802, fevereiro, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.023802>. Acesso em: 01/01/2026.

WU, Z.; COHEN, R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids. **Physical Review B**, v. 73, n. 23, p. 235116, junho, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116>. Acesso em: 22/02/2026.

YONGHUA, D. *et al.* First-principles calculations of electronic structures and optical, phononic, and thermodynamic properties of monoclinic α -spodumene. **Ceramics International**, v.43, p. 6312 – 6321, junho, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.038>. Acesso em: 22/02/2026.

YUAN, Z. *et al.* Synthesis, structure and photoluminescence properties of NIR phosphor $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$. **Optical Materials**, v.134, p. 113124, dezembro, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113124>. Acesso em: 29/01/2026.

ZHANG, J.; DUAN, Y.; Li, C. A first-principles investigation of structural properties, electronic structures and optical properties of β - and γ - $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$. **Ceramics International**, v. 43, p. 13948–13955, novembro, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.126>. Acesso em: 29/01/2026.