

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRO-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

Estudo teórico-computacional das propriedades estruturais, eletrônicas, de defeitos e ópticas do Na_2MSiO_4 (M^{2+} = Mg e Zn) puro e dopado com Európio

CARLOS HENRIQUE PRADO SILVA

São Cristóvão – SE

Julho – 2026

Estudo teórico-computacional das propriedades estruturais, eletrônicas, de defeitos e ópticas do Na_2MSiO_4 (M^{2+} = Mg e Zn) puro e dopado com Európio

CARLOS HENRIQUE PRADO SILVA

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius dos S. Rezende

São Cristóvão – SE

Julho – 2026

“Topei in certa altura da jornada
Com qui nem tinha pernas para andar
Comoveu-me em grande compaixão
Voltando o olhar para os céus
Recomendou-me aos Deus
Senhor de todos nós rogando
Nada me faltar”

Elomar Figueira Melo

Dedico este trabalho à minha esposa Dcele Prado Ferreira, aos meus pais José Carlos Tavares da Silva e Lucineuza Prado Silva.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus – não a qualquer divindade, mas àquele que afirmou: "Eu sou o caminho, a verdade e a vida" – por me conceder força e permitir que eu superasse cada desafio ao longo desta jornada.

Ao Prof. Dr. Marcos Vinícius do Santos Rezende, por sua orientação, incentivo, paciência e dedicação, mesmo sendo eu um aluno que aparentemente desiste fácil dos desafios propostos inicialmente, fatores que foram fundamentais para a concretização deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, pelo conhecimento compartilhado e pelo suporte durante esta etapa da minha formação.

À minha mãe, Lucineuza, e ao meu pai, José Carlos, por todo o apoio incondicional e pela base sólida que me proporcionaram ao longo da vida, o que tornou possível a conquista de cada um dos meus objetivos.

À Dcele Prado, que esteve ao meu lado, sempre me motivando e me incentivando a enfrentar os obstáculos, e que me inspirou a me dedicar ainda mais aos estudos.

À minha pequena Laura Maria Prado, por ter tornado todo esse processo mais leve e menos estressante.

Aos meus amigos/irmãos de vida, com destaque para Vitor Souza, José Alysson Tavares e Douglas Soares, pela amizade e pelo apoio constante.

Aos colegas do grupo de pesquisa, especialmente Joéslei Lopes de Oliveira Lucena, pela parceria nos estudos, pelas dúvidas compartilhadas e pelos momentos de descontração, que contribuíram para a produção de diversos artigos.

Aos companheiros do programa de Pós-Graduação, com quem compartilho a caminhada desde a graduação, em especial Gilvan Pirôpo e Fellipe Ferraz, pela camaradagem nos estudos, pelas dificuldades enfrentadas juntos e pelas risadas que tornaram o caminho mais leve.

À Prof.ª Dr.ª Andréa L. F. Novais e aos colegas que integram seu grupo de pesquisa, em especial Marcelo Franklin, com os quais tive a honra de desenvolver diversos trabalhos científicos em colaboração.

A todos que, de alguma forma, contribuíram direta ou indiretamente para minha formação, deixo aqui meu sincero agradecimento.

Por fim, mas com igual importância, expresso minha gratidão ao meu eu do passado, por confiar em mim, por perseverar, por enfrentar o trabalho árduo sem pausas – sejam físicas ou mentais –, por nunca desistir, por doar sempre mais do que receber e por buscar fazer o melhor em todas as circunstâncias.

RESUMO

Os silicatos ortorrômbicos Na_2MSiO_4 (M = Mg e Zn) têm despertado interesse como matrizes hospedeiras para íons de terras raras devido à sua estabilidade estrutural e às suas potenciais aplicações em dispositivos optoeletrônicos, fósforos para iluminação de estado sólido, materiais dielétricos e sistemas de armazenamento de energia. Neste trabalho, empregou-se modelagem computacional clássica para investigar defeitos estruturais e os efeitos da dopagem com Eu^{3+} nessas matrizes. Os potenciais interatômicos parametrizados reproduziram satisfatoriamente os parâmetros estruturais experimentais, validando a metodologia adotada. As energias de solução de defeitos intrínsecos indicaram que vacâncias de sódio e defeitos de Frenkel são os mais favoráveis. Para defeitos extrínsecos, observou-se que o Eu^{3+} se incorpora preferencialmente no sítio do cátion divalente (Mg^{2+} ou Zn^{2+}), com compensação de carga via defeitos antisítio Na'_M. A análise do campo cristalino revelou que o Eu^{3+} ocupa um ambiente de simetria local C_3 distorcida em ambas as matrizes, característica diretamente relacionada à intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ e, portanto, ao desempenho luminescente. Além disso, verificou-se que a dopagem reduz os módulos elásticos e a temperatura de Debye, mas preserva a estabilidade térmica global, mantendo esses compostos adequados para aplicações optoeletrônicas. De forma complementar, cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram utilizados para investigar as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e ópticas. Os resultados indicam caráter dielétrico, com intervalos de energia na região do visível-ultravioleta, associados principalmente a transições de estados entre orbitais O-2*p* na banda de valência, Na-2*p* e M-*s*,*p*, na banda de condução. As propriedades ópticas evidenciam ampla transparência no visível e resposta dielétrica moderada, compatível com materiais isolantes. Em conjunto, os resultados clássicos e *ab initio* contribuem para compreender os mecanismos de incorporação de Eu^{3+} e os efeitos estruturais, eletrônicos e ópticos da dopagem, reforçando o potencial do Na_2MSiO_4 como matriz promissora para aplicações em fósforos luminescentes, dispositivos optoeletrônicos e outras tecnologias baseadas em materiais dielétricos.

Palavras-chave: Silicatos ortorrômbicos; Na_2MSiO_4; defeitos estruturais; DFT; propriedades eletrônicas.

ABSTRACT

The orthorhombic silicates Na_2MSiO_4 (M = Mg and Zn) have attracted interest as host matrices for rare-earth ions due to their structural stability and potential applications in optoelectronic devices, solid-state lighting phosphors, dielectric materials, and energy storage systems. In this work, classical computational modeling was employed to investigate structural defects and the effects of Eu^{3+} doping in these matrices. The parameterized interatomic potentials satisfactorily reproduced the experimental structural parameters, validating the adopted methodology. The solution energies of intrinsic defects indicated that sodium vacancies and Frenkel defects are the most favorable. For extrinsic defects, Eu^{3+} was found to preferentially occupy the divalent cation site (Mg^{2+} or Zn^{2+}), with charge compensation occurring through antisite defects. The crystal-field analysis revealed that Eu^{3+} occupies a distorted C_3 local-symmetry environment in both matrices, a characteristic directly related to the intensity of the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ transitions and, consequently, to the luminescent performance. Furthermore, doping was found to reduce the elastic moduli and Debye temperature while preserving the overall thermal stability, maintaining these compounds as suitable candidates for optoelectronic applications. Complementarily, first-principles calculations based on Density Functional Theory (DFT) were employed to investigate the structural, electronic, vibrational, and optical properties. The results indicate a dielectric character, with energy gaps in the visible-to-ultraviolet region, mainly associated with electronic transitions involving O-2*p* states in the valence band and Na-2*p* and M-*s*,*p* states in the conduction band. The optical properties reveal broad transparency in the visible region and a moderate dielectric response, consistent with insulating materials. Overall, the classical and *ab initio* results contribute to a comprehensive understanding of the mechanisms governing Eu^{3+} incorporation and the structural, electronic, and optical effects of doping, reinforcing the potential of Na_2MSiO_4 as a promising host matrix for applications in luminescent phosphors, optoelectronic devices, and other technologies based on dielectric materials.

Keywords: Orthorhombic silicates; Na_2MSiO_4; structural defects; Density Functional Theory (DFT); electronic properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Estrutura cristalina ortorrômbica do composto Na_2MgSiO_4 (b) Estruturas poliédricas e os respectivos parâmetros de ligação (ICSD: 84563) [74]..... 31
Figura 2 – (a) Estrutura cristalina ortorrômbica do composto Na_2ZnSiO_4 (b) Estruturas poliédricas e os respectivos parâmetros de ligação (ICSD: 83312) [27]..... 33
Figura 3 – Esquema dos níveis de energia do Eu^{3+} [90]. 36
Figura 4 – Representação esquemática do modelo casca-caroço de Dick e Overhauser [99]. X e Y indicam as cargas do caroço e da casca, respectivamente, enquanto k representa a constante elástica da mola. (a) Íon em estado não polarizado. (b) Íon em estado polariza. 40
Figura 5 – Representação esquemática dos interstícios, vacâncias e antissítios na estrutura do Na_2MgSiO_4 gerada pelo programa VESTA [112]..... 45
Figura 6 – Representação esquemática para os pares de defeitos estruturais, contendo um defeito extrínseco, para o caso da estrutura ortorrômbica do silicato de sódio e magnésio (Na_2MgSiO_4), gerada pelo programa VESTA [112]. 46
Figura 7 – Método de aproximação de Mott-Littleton [113], aplicado para a matriz do Na_2MgSiO_4, contendo a região do defeito (região I), a região IIa que é a interface entre a região do defeito e a região mais externa IIb..... 47
Figura 8 – Representação esquemática e estimativa da ordem de magnitude dos efeitos das interações intra-atômicas e do campo ligante em uma configuração $4f^N$ [55]. 50
Figura 9 – Representação da interação do íon central com seus primeiros vizinhos conforme descrito pelo SOM..... 53
Figura 10 – Diagrama do ciclo auto-consistente utilizado na obtenção das soluções das equações de Kohn–Sham. 69
Figura 11– Fluxograma representando as etapas realizadas no processo de simulação atomística. 78
Figura 12 – Fluxograma detalhado das etapas para a análise espectroscópica do $Na_2MSiO_4:Eu^{3+}$..... 80
Figura 13 – Esquema ilustrativo dos dados inseridos no arquivo de entrada (input) e dos resultados obtidos no arquivo de saída (output) gerados pelo programa GULP. 82
Figura 14 – Fluxograma do procedimento de cálculo no CASTEP, desde a definição da estrutura até a obtenção das propriedades físicas do sistema. 84

Figura 15 – Energia de solução por defeito dos mecanismos de defeitos intrínsecos na fase Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn). 89
Figura 16 – Energia de solução por defeito para Eu^{3+} incorporado nas estruturas de Na_2MgSiO_4 (a) e Na_2ZnSiO_4 (b). 93
Figura 17 – Representação das posições relaxadas locais da estrutura Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) com a substituição de Mg^{2+} por Eu^{3+} em (a) e de Zn^{2+} por Eu^{3+} em (b). 94
Figura 18 – Simetrias locais do Eu^{3+} nas estruturas Na_2ZnSiO_4 (a) e Na_2MgSiO_4 (b). 95
Figura 19 – Parâmetros de rede, a/a_0, b/b_0 e c/c_0, e volume relativo, V/V_0, em função da concentração de dopagem em (a) Na_2MgSiO_4 e (b) Na_2ZnSiO_4. 98
Figura 20 – Variação do comprimento médio de ligação nos sítios de dopagem Mg e Zn em função da concentração de dopagem. 100
Figura 21 – Componentes da matriz de rigidez elástica para diferentes concentrações de dopagem em (a) Na_2MgSiO_4 e (b) Na_2ZnSiO_4. 103
Figura 22 – Módulos elásticos e razão de Pugh da estrutura Na_2MSiO_4 (M=Mg, Zn) em função das concentrações de dopagem com Eu^{3+}. 104
Figura 23 – Índices de anisotropia elástica de Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) em função da concentração de dopagem. 107
Figura 24 – Componentes do módulo de Young, E_i (i = x, y, z), em (a) Na_2MgSiO_4 e (b) Na_2ZnSiO_4. 109
Figura 25 – Capacidade calorífica C_v e o limite de Dulong-Petit para as estruturas ortorrômbicas de Na_2MSiO_4 em função da temperatura em (K), com base no modelo de Debye, considerando diferentes concentrações de Eu^{3+}. 111
Figura 26 – Curvas energia-volume calculadas para Na_2MgSiO_4 (a) e Na_2ZnSiO_4 (b). Os pontos azuis foram obtidos a partir de cálculos realizados utilizando o funcional GGA-PBEsol. 113
Figura 27 – Estruturas de bandas eletrônicas na vizinhança do gap de energia (E_g) para Na_2MgSiO_4 ortorrômbico (a) e Na_2ZnSiO_4 (b), calculadas utilizando o funcional de troca-correlação PBEsol. 118
Figura 28 – Densidade de estados total (TDOS) de Na_2MgSiO_4 ortorrômbico (a) e Na_2ZnSiO_4 (b), calculada utilizando o funcional de troca-correlação PBEsol, juntamente com as contribuições orbitais dominantes correspondentes. 119
Figura 29 – Espectros de absorção óptica de (a) Na_2MgSiO_4 e (b) Na_2ZnSiO_4 ortorrômbicos, calculados no âmbito do PBEsol, resolvidos ao longo das direções cristalográficas [100], [010], [001], [011] e [111] para uma resposta policristalina. ... 121

Figura 30 – Condutividade óptica de Na_2MgSiO_4 (a) e Na_2ZnSiO_4 (b). A componente real, $\sigma_1(\omega)$, é mostrada em roxo, e a componente imaginária, $\sigma_2(\omega)$, em rosa. 122
Figura 31 – Espectros da função perda de energia de Na_2MgSiO_4 (a) e Na_2ZnSiO_4 (b) em função da energia do fóton. 122
Figura 32 – Função dielétrica de Na_2MgSiO_4 (a) e Na_2ZnSiO_4 (b). A parte real, $\varepsilon_1(\omega)$, é mostrada como uma linha verde escura, enquanto a parte imaginária, $\varepsilon_2(\omega)$, é representada por uma linha verde clara. 123
Figura 33 – Espectros de refletividade óptica de Na_2MgSiO_4 (a) e Na_2ZnSiO_4 (b) em função da energia do fóton. 124
Figura 34 – Índices de refração dos silicatos estudados. a, b: partes real (n(ω), linhas azul escuro) e imaginária (k(ω), linhas azul claro) do índice de refração para Na_2MgSiO_4 (a) e Na_2ZnSiO_4 (b). 125
Figura 35 – Relações de dispersão de fônons de (a) Na_2MgSiO_4 e (b) Na_2ZnSiO_4 ortorrômbicos, calculadas utilizando o funcional de troca-correlação GGA-PBEsol.. 126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de defeitos pontuais XYq representados pela notação de Kröger-Vink, onde X indica a espécie química (ou V para vacâncias), Y corresponde ao sítio cristalográfico ocupado e q representa a carga efetiva do defeito em relação ao sítio... 43
Tabela 2 – Classificação dos 32 grupos simétricos dos sistemas cristalográficos [123]. 58
Tabela 3 – Restrições dos elementos de simetria sobre o número de valores de q permitidos na expansão do potencial do campo cristalino [123]..... 59
Tabela 4 – Parâmetros potenciais para os compostos Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn): interação de curto alcance e parâmetros do modelo de caroço..... 85
Tabela 5 – Comparação dos parâmetros estruturais calculados e experimentais, incluindo os parâmetros de rede e os comprimentos de ligação selecionados, para a estrutura ortorrômbica de Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn). 87
Tabela 6 – Energia de formação de defeitos para a estrutura Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn). 88
Tabela 7– Reações dos defeitos intrínsecos no composto Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn). .. 89
Tabela 8 – Tipos de defeitos considerados devido à incorporação de Eu^{3+} na estrutura Na_2MSiO_4 (M =Mg, Zn)..... 92
Tabela 9 – Coordenadas esféricas do Eu^{3+} em relação aos íons oxigênio da **Figura 18** com os fatores de carga. 96
Tabela 10 – Parâmetro de Campo Cristalino (CFP (cm^{-1})) não nulos dos sítios de Eu^{3+} nas estruturas Na_2MSiO_4 (M = Mg^{2+}, Zn^{2+}). 96
Tabela 11 – Fatores de carga para o sítio luminescente do ambiente químico..... 96
Tabela 12 – Subníveis de energia (cm^{-1}) experimentais e calculados do Na_2MSiO_4: Eu^{3+} (M= Mg, Zn). 97
Tabela 13 – Valores do comprimento médio de ligação no sítio (M = Mg, Zn) em função da concentração de Eu^{3+}: 1,0%, 3,0%, 5,0%, 7,0% e 9,0%. 99
Tabela 14 – Constantes elásticas (GPa) e módulos elásticos calculados para o Na_2MSiO_4 puro. 101
Tabela 15 – Valores termodinâmicos para Na_2MSiO_4 puro e dopado com Eu^{3+}. 110
Tabela 16 – Constantes de rede, volumes da célula unitária e desvios relativos (DE) calculados para Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn), comparados com medidas experimentais [74] e teóricos [211]. 113

Tabela 17 – Comparação dos comprimentos de ligação (Å) em Na_2MSiO_4 ortorrômbico (M = Mg, Zn) obtidos a partir de diferentes funcionais de troca-correlação (LDA, PBE, PBEsol) com resultados experimentais e de simulações clássicas. 115
Tabela 18 – Posições atômicas de equilíbrio calculadas para Na_2MSiO_4 ortorrômbico (M = Mg, Zn), comparadas com valores experimentais [27,74]. 117

LISTA DE ABREVIATURAS

BFGS – Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

BLIM – Batista-Longo Improved Model

BM-EOS – Birch-Murnaghan Equation of State

CASTEP – Cambridge Sequential Total Energy Package

DFT – Density Functional Theory

DOS – Density of States

EBS – Electronic Band Structure

GGA – Generalized Gradient Approximation

GULP – General Utility Lattice Program

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

LDA – Local Density Approximation

LEDs – Light-Emitting Diodes

LSDA – Local Spin Density Approximation

MENN – Method of Equivalent Nearest Neighbors

OTFG – On-The-Fly Generated

PBE – Perdew-Burke-Ernzerhof

PBEsol – Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids

PCEM – Point Charge Electrostatic Model

pc-WLEDs – phosphor-converted White Light-Emitting Diodes

PDOS – Projected Density of States

PV – primeiros vizinhos

SCF – Self-Consistent Field

SIBs – Sodium-Ion

BFGS Batteries

SOM – Simple Overlap Model

TCC – Temperatura de Cor Correlacionada

VRH – Voigt-Reuss-Hill

W-LEDs – White Light-Emitting Diodes

SUMÁRIO

1. Introdução 23
1.1 Objetivo geral 25
1.2 Objetivos específicos 26
1.3 Organização da tese 26
2. Revisão bibliográfica 28
2.1 Família dos silicatos 28
2.2 Silicato de sódio e magnésio (Na_2MgSiO_4) 30
2.3 Silicato de sódio e zinco (Na_2ZnSiO_4) 32
2.4 Íons de európio 34
3. Fundamentação teórica 37
3.1 Simulação computacional 37
3.2 Interação de Coulomb e de curto alcance 38
3.3 Polarizabilidade eletrônica (Shell-Model) 39
3.4 Minimização da energia da rede cristalina 41
3.5 Defeitos em sólidos 42
3.5.1 Introdução 42
3.5.2 Defeitos intrínsecos tipo Schottky e Frenkel 44
3.5.3 Defeitos extrínsecos 45
3.5.4 Cálculos das energias dos defeitos 46
3.6 Teoria do campo cristalino 49
3.6.1 Níveis de energia dos íons terras raras trivalentes 49
3.6.2 Modelo de Recobrimento Simples (SOM) 52
3.6.3 Parâmetro de forças e desdobramento máximo do campo cristalino 55
3.6.4 Método dos Primeiros Vizinhos Equivalentes 56
3.7 Operações de simetria 57
3.8 Propriedades elásticas 59
3.9 Propriedades termodinâmicas 61
3.10 Teoria do Funcional da Densidade (DFT) 63
3.10.1 O problema quântico de muitos corpos 64
3.10.2 Aproximação de Born-Oppenheimer 65
3.10.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn 66
3.10.4 Formalismo de Kohn-Sham 67
3.10.5 Aproximações para a energia de troca e correlação 69
3.10.6 Aproximação da Densidade Local (LDA) 70

3.10.7 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) 71
3.10.8 Funções de base: Ondas planas 72
3.10.9 Pseudopotenciais 73
3.10.10 Estrutura de bandas e densidade de estados 74
3.10.11 Propriedades ópticas 75
4. Metodologia 77
4.1 Simulação dos parâmetros estruturais dos silicatos Na_2MSiO_4 (M = Mg e Zn) 77
4.2 Estudo do campo cristalino em Na_2MSiO_4 (M = Mg e Zn) 78
4.3 Metodologia dos cálculos *Ab Initio* 80
4.4 Código computacional GULP 81
4.5 Código computacional CASTEP 83
5. Resultados e discussões 85
5.1 Estudo do Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) puro e dopado com Európio 85
5.1.1 Estudo de defeitos intrínsecos e extrínsecos no Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) 87
5.1.2 Estudo do Campo Cristalino 94
5.1.3 Propriedades estruturais do Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) dopada com Európio 98
5.1.4 Propriedades elásticas 101
5.1.5 Anisotropia elástica 105
5.1.6 Propriedades termodinâmicas 109
5.2 Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas no Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) usando DFT 112
5.2.1 Propriedades estruturais 112
5.2.2 Propriedades eletrônicas 117
5.2.3 Propriedades ópticas 120
5.2.4 Propriedades vibracionais 125
6. Conclusões 127
Referências Bibliográficas 129
Apêndice 151

1. Introdução

Nos últimos anos, os silicatos do tipo A_2BSiO_4, com A e B representando cátions monovalentes e bivalentes, respectivamente, têm emergido como uma família de materiais com propriedades físico-químicas versáteis, amplamente aplicáveis em áreas como iluminação de estado sólido, armazenamento de energia e catálise [1–7]. Esses compostos possuem uma rede tridimensional formada por tetraedros SiO_4, cujas propriedades estruturais e ópticas podem ser ajustadas por meio de dopagem com íons de metais de transição ou terras raras [8–14]. Como resultado, destacam-se especialmente no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, como os diodos emissores de luz branca (*White Light-Emitting Diode* – W-LEDs), devido à sua alta eficiência luminescente e estabilidade térmica [6,9,14,15].

Os dispositivos W-LEDs, amplamente utilizados em iluminação de estado sólido, dependem de fósforos que emitem luz visível em sistemas baseados em excitação por chips ultravioleta (UV) ou azul [16–18]. Compostos como Na_2MSiO_4 (com M = Zn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}) têm se mostrado promissores para essas aplicações, permitindo a emissão controlada nas regiões vermelha, verde e azul do espectro visível [7,11,12,19,20]. Por exemplo, o Na_2CaSiO_4, dopado com Eu^{3+}, tem se mostrado promissor na emissão de luz vermelha intensa, devido às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, sendo relevante para aplicações em LEDs vermelhos e W-LEDs [14,15,20]. Já o Na_2MgSiO_4, dopado com Eu^{3+}, destaca-se pela emissão vermelha na faixa de 650–750 nm, com elevada eficiência quântica e estabilidade térmica, tornando-o adequado para dispositivos optoeletrônicos avançados [7,8]. Por outro lado, o Na_2ZnSiO_4, dopado com Mn^{2+} e Eu^{3+}, apresenta emissões verde e vermelha, respectivamente, sendo amplamente utilizado como matriz para fósforos luminescentes [10–12].

Além de suas aplicações ópticas, os silicatos Na_2MSiO_4 também apresentam potencial em outras áreas. O Na_2ZnSiO_4 tem sido empregado como eletrólito sólido em Baterias de Íons de Sódio (SIBs), demonstrando alta condutividade iônica e estabilidade estrutural em temperaturas elevadas [2,3,21]. Em aplicações biomédicas, o Na_2CaSiO_4 destacou-se pela sua capacidade de indução de apatita em soluções simuladas de fluido corporal, sendo promissor para implantes ósseos biodegradáveis [22,23]. Este material

combina biodegradabilidade controlada e formação subsequente de apatita, sendo relevante para a engenharia de tecidos ósseos [22]. Além disso, o Na_2ZnSiO_4 demonstrou eficiência como catalisador heterogêneo em processos de transesterificação, convertendo óleos em biodiesel com elevados índices de conversão, superiores a 99% sob condições otimizadas, destacando-se em aplicações sustentáveis [5].

Todavia, desafios relacionados à fidelidade de cor, estabilidade química e custo de produção ainda persistem em sistemas luminescentes baseados em terras raras. Em fósforos comerciais, como $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, as deficiências na emissão de luz vermelha resultam em alta Temperatura de Cor Correlacionada (TCC) e baixo índice de renderização de cor, incentivando a busca por novos materiais que atendam às exigências do mercado [24–26]. Fósforos baseados em Na_2MSiO_4 apresentam vantagens significativas nesse contexto, incluindo alta estabilidade térmica, química e possibilidade de dopagem ajustável, com potencial para substituir materiais convencionais em dispositivos de iluminação [7–9,15,19,23,27].

No entanto, o estudo de defeitos pontuais, como vacâncias, intersticiais e antisitios, e sua influência na modulação das propriedades estruturais e ópticas desses materiais, permanece em grande parte inexplorado. Uma análise detalhada desses defeitos, especialmente em matrizes dopadas, é essencial para a compreensão dos mecanismos de compensação de carga e das distorções locais, que podem alterar diretamente o campo cristalino ao redor do Eu^{3+}. Essas modificações influenciam a intensidade relativa das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, a largura de banda da emissão e a eficiência quântica dos fósforos, afetando de forma decisiva a performance luminescente do material [28–32].

Apesar dos avanços nas aplicações optoeletrônicas, propriedades fundamentais como as características elásticas e termodinâmicas desses silicatos permanecem pouco exploradas. Especificamente, há uma ausência de dados sobre como a dopagem com Eu^{3+} influencia os módulos elásticos, a anisotropia mecânica e parâmetros termodinâmicos, como a temperatura de Debye [33,34] e o parâmetro de Grüneisen [35]. Essa lacuna é relevante porque tais propriedades estão diretamente relacionadas à estabilidade estrutural em dispositivos de iluminação e ao controle da dissipação de calor em fósforos luminescentes. As propriedades elásticas, descritas por constantes de rigidez, são cruciais para avaliar a estabilidade estrutural e a resistência mecânica dos compostos [36–40], fatores essenciais para sua durabilidade em dispositivos optoeletrônicos e para a integridade estrutural em aplicações catalíticas e de armazenamento de energia [33,41–

43]. Além disso, propriedades termodinâmicas como a temperatura de Debye (θ_0(D)) e o parâmetro de Grüneisen (γ) estão diretamente relacionadas à condutividade térmica e à estabilidade térmica dos materiais [34,44–46], aspectos fundamentais para a eficiência de fósforos luminescentes e sua aplicabilidade em LEDs de alto desempenho [35,41].

Para abordar essas lacunas, empregamos uma abordagem baseada em simulações atomísticas clássicas e a teoria do campo cristalino. As simulações atomísticas, conduzidas utilizando potenciais interatômicos [28,47], são particularmente eficazes para investigar defeitos pontuais e descrever interações iônicas em materiais dielétricos [48,49]. Em comparação com métodos *ab initio*, como os baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), essa abordagem possui menor custo computacional e permite a modelagem direta de mecanismos de defeito e dopagem, mantendo boa precisão estrutural [29,30,32,50].

Apesar das vantagens das simulações atomísticas clássicas, essa abordagem apresenta limitações na descrição das propriedades eletrônicas e ópticas fundamentais dos materiais, uma vez que não considera explicitamente a estrutura eletrônica do sistema. Nesse contexto, métodos *ab initio* baseados na DFT têm se consolidado como ferramentas essenciais para a investigação das propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e ópticas de sólidos [57–60].

A DFT permite descrever o comportamento eletrônico a partir de primeiros princípios, fornecendo informações detalhadas sobre a estrutura de bandas, densidade de estados (DOS), resposta dielétrica e propriedades ópticas, aspectos fundamentais para a compreensão da interação da radiação eletromagnética com os materiais [61,62]. Em particular, a combinação entre métodos clássicos e *ab initio* possibilita uma abordagem multiescala, na qual defeitos estruturais e efeitos de dopagem podem ser correlacionados com propriedades eletrônicas e espectrais de forma mais completa e consistente.

1.1 Objetivo geral

- Investigar, por meio de uma abordagem teórico-computacional, as propriedades de defeitos, estruturais, eletrônicas, ópticas, mecânicas e termodinâmicas do Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) puro e dopado com Eu^{3+}, correlacionando suas características microscópicas com suas potenciais aplicações tecnológicas.

1.2 Objetivos específicos

- Determinar os parâmetros dos potenciais interatômicos de curto alcance que descrevem as propriedades estruturais e físicas do sistema Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn), utilizando o modelo de casca-caroço (*shell-model*);
- Investigar os processos de formação de defeitos intrínsecos e extrínsecos, identificando os que mais contribuem para as propriedades físicas dos materiais estudados;
- Compreender a simetria local do íon de Eu^{3+} através do estudo de campo cristalino;
- Analisar as propriedades elásticas do sistema Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) após a inserção do Eu^{3+}, avaliando a influência da dopagem;
- Determinar as propriedades termodinâmicas dos materiais dopados com Eu^{3+}, correlacionando-as às mudanças estruturais e energéticas induzida pela dopagem;
- Determinar os parâmetros estruturais de equilíbrio dos compostos Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) utilizando a DFT, comparando-os com resultados experimentais e de simulações clássicas;
- Investigar a estrutura eletrônica do Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) por meio de cálculos de primeiros princípios, analisando a estrutura de bandas e a densidade de estados, com o objetivo de compreender a natureza do gap de energia e as contribuições orbitais;
- Analisar as propriedades ópticas dos compostos Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) a partir de cálculos *ab initio*, incluindo função dielétrica, absorção óptica, refletividade e índice de refração, correlacionando-as com possíveis aplicações optoeletrônicas;
- Avaliar a estabilidade dinâmica dos sistemas Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) por meio do cálculo das relações de dispersão de fônons, identificando a presença ou ausência de frequências imaginárias.

1.3 Organização da tese

Esta tese está estruturada em seis capítulos, organizados de forma a apresentar de maneira progressiva os fundamentos, a metodologia e os resultados obtidos neste trabalho.

O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica, na qual são discutidos os silicatos do tipo Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn), suas propriedades estruturais, ópticas e aplicações tecnológicas, com ênfase em materiais luminescentes dopados com íons terras raras.

O Capítulo 3 aborda os fundamentos teóricos que sustentam este estudo, incluindo a modelagem atomística clássica, a teoria de defeitos em sólidos, o formalismo do campo cristalino e os princípios da DFT, fornecendo a base necessária para a compreensão das propriedades investigadas.

No Capítulo 4, descreve-se a metodologia empregada, destacando o uso combinado de simulações atomísticas clássicas, e cálculos de primeiros princípios baseados em DFT. São apresentados os procedimentos adotados para a obtenção dos parâmetros estruturais, modelagem de defeitos, análise espectroscópica e cálculo das propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais.

O Capítulo 5 apresenta os resultados e discussões, organizados em duas abordagens complementares: inicialmente, são discutidos os resultados obtidos por simulações clássicas, incluindo defeitos estruturais, propriedades mecânicas e termodinâmicas; em seguida, são apresentados os resultados *ab initio*, envolvendo propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais, com análise detalhada e correlação entre os diferentes métodos.

Por fim, o Capítulo 6 reúne as conclusões do trabalho, destacando as principais contribuições científicas, bem como as perspectivas para estudos futuros.

2. Revisão bibliográfica

2.1 Família dos silicatos

A família dos silicatos do tipo A_2BSiO_4, apresentam uma rede tridimensional formada por tetraedros de SiO_4 interconectados [19,23,27,63–65]. Essa flexibilidade estrutural permite acomodar diferentes íons dopantes, ajustando propriedades ópticas, eletrônicas e químicas. Por exemplo, a dopagem com Eu^{3+} ou Tb^{3+} gera emissão intensa no visível, tornando-os candidatos a fósforos vermelhos e verdes em LEDs [7–13]; a incorporação de Li^+ ou Na^+ aumenta a condutividade iônica, viabilizando seu uso como eletrólitos sólidos em baterias; e a substituição parcial de Zn^{2+} pode otimizar a atividade catalítica em processos de transesterificação, aplicados na produção de biodiesel [5].

Particularmente, os compostos Na_2MSiO_4, com M = Zn^{2+}, Ca^{2+} e Mg^{2+}, têm se destacado em aplicações tecnológicas, como matrizes para dispositivos luminescentes, devido à sua capacidade de acomodar íons dopantes e à sua notável estabilidade estrutural [7–9,15,19,23,27]. A dopagem com íons de terras raras, como Eu^{3+} [7,10,14,15,20], Tb^{3+} [8], Ce^{3+} [9,13,19] e Dy^{3+} [6], tem demonstrado resultados promissores no que diz respeito à emissão de luz visível e fotoluminescência, tornando esses materiais relevantes para sistemas de iluminação e displays de LEDs de alta eficiência. Por exemplo, o Na_2ZnSiO_4 dopado com íons de Eu^{3+} tem apresentado um desempenho fotoluminescente altamente estável, com uma intensa emissão vermelha, tornando-se uma alternativa competitiva a outros fósforos mais tradicionais, como o $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ [11].

Da mesma forma, os silicatos de sódio Na_2CaSiO_4 e Na_2MgSiO_4, quando dopados com íons de Eu^{3+}, têm demonstrado potencial para aplicações em sistemas de iluminação de luz branca (W-LEDs), dada sua excelente eficiência de conversão de energia [7,14,15,20]. Esses materiais não só oferecem alta eficiência luminescente, mas também apresentam boa estabilidade térmica e resistência a altas temperaturas, características essenciais para a fabricação de dispositivos de iluminação duráveis e eficientes [1,66,67].

A dopagem com Dy^{3+} tem se destacado por sua capacidade de gerar uma emissão de luz branca quente, especialmente em combinação com outros íons de terras raras, como Eu^{3+} [6,68]. O $Na_2MSiO_4:Dy^{3+}$ apresenta uma característica importante, sua capacidade de produzir luz em temperaturas elevadas, o que é desejável para várias aplicações em

iluminação e sistemas de dispositivos eletrônicos que operam em condições extremas [6]. Estudos têm demonstrado que a dopagem com Dy^{3+} resulta em uma emissão que varia de azul a amarela, dependendo da concentração do íon, o que amplia a gama de cores disponíveis para aplicações em W-LEDs e outras fontes de luz [6].

Além disso, a interação entre Dy^{3+} e Eu^{3+}, tem sido explorada para melhorar a eficiência da conversão de energia, otimizando a emissão de luz branca em dispositivos eletrônicos [6,68]. Esses sistemas de dopagem, particularmente os que envolvem Dy^{3+}, têm potencial na próxima geração de tecnologias de iluminação, onde a eficiência e a durabilidade são cruciais [6,68,69]. Outro aspecto importante da dopagem em Na_2MSiO_4 é a inclusão de Eu^{2+}, que tem se mostrado eficaz na modulação das propriedades luminescentes e na melhoria da eficiência de conversão de energia [13,70].

A dopagem com Eu^{2+} resulta em uma emissão na região azul, que é altamente desejada para otimizar a cor branca em W-LEDs [71,72]. Além disso, a presença de Eu^{2+} pode influenciar positivamente a estabilidade térmica e a resistência do material a altas temperaturas, o que aumenta sua durabilidade em condições operacionais extremas [13,70]. Esse tipo de dopagem tem sido usado com sucesso para melhorar o desempenho dos sistemas de iluminação baseados em Na_2CaSiO_4, resultando em fontes de luz branca de alta qualidade e eficiência energética [13,70]. Esses avanços em dopagem continuam a ser um campo promissor para a inovação de materiais e dispositivos ópticos de última geração.

Essas propriedades multifacetadas dos silicatados de sódio Na_2MSiO_4 são atribuídas à sua estrutura flexível, que pode ser otimizada conforme os requisitos específicos de cada aplicação [4,5,21,22,64,67]. O estudo da dopagem com íons de terras raras, em particular, tem revelado como a combinação dessas propriedades estruturais e ópticas pode ser explorada para obter materiais com características luminescentes altamente desejáveis, capazes de fornecer luz de alta qualidade para uma variedade de dispositivos, incluindo LEDs e outras fontes de iluminação [6–9,11,13]. Além disso, esses materiais continuam a ser investigados para novas possibilidades em armazenamento de energia e como catalisadores em processos químicos, expandindo ainda mais o escopo de suas aplicações industriais e tecnológicas [2,3,5,21,22,64,67].

Em suma, nesse trabalho, dois compostos da família A_2BSiO_4, o Na_2ZnSiO_4 e o Na_2MgSiO_4, que representam uma classe de materiais extremamente versátil, com propriedades estruturais e luminescentes ajustáveis, tornando-os altamente valiosos para aplicações tecnológicas. Estes compostos têm se destacado especialmente em áreas como

iluminação [7,8,20,70], dispositivos optoeletrônicos [6,9,14,15], armazenamento de energia [2,3,21] e processos de catálise [5]. Estudos adicionais focados na otimização dessas propriedades e na descoberta de novas formas de dopagem prometem expandir ainda mais as fronteiras dessas aplicações. A combinação de sua estabilidade estrutural, eficiência luminosa e a flexibilidade para incorporar diferentes íons dopantes abre um vasto potencial para inovação em sistemas de iluminação de alto desempenho, dispositivos eletrônicos e sistemas energéticos sustentáveis.

2.2 Silicato de sódio e magnésio (Na_2MgSiO_4)

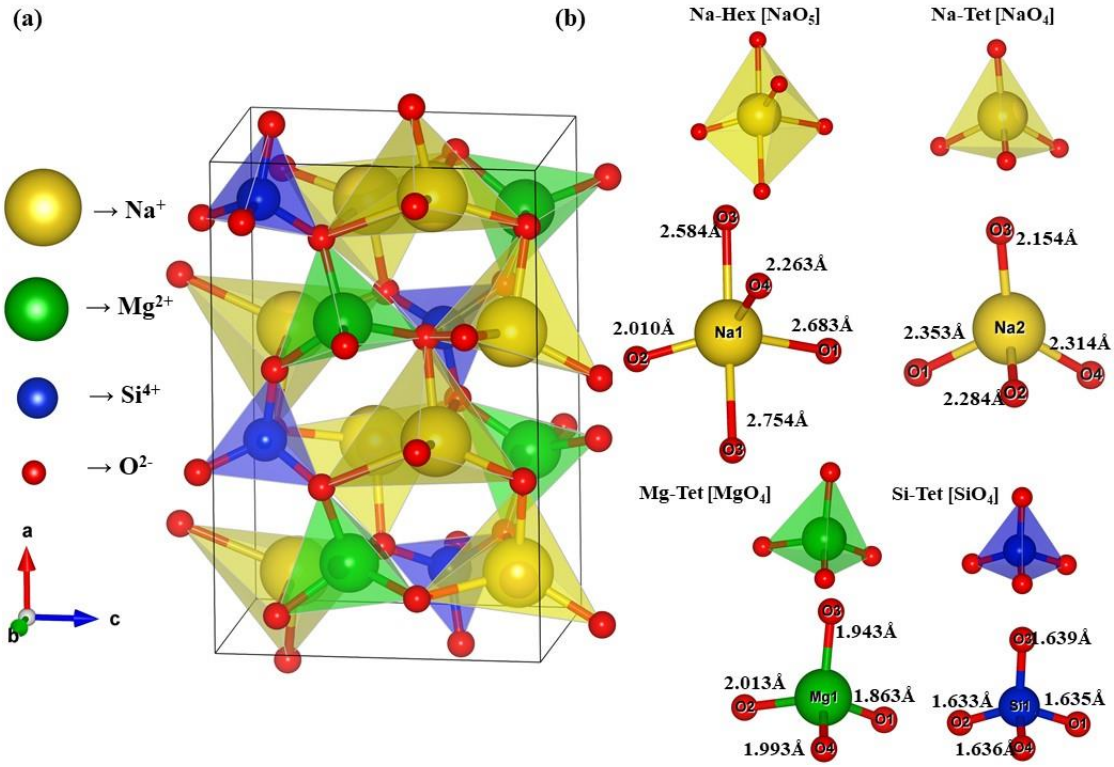
O composto Na_2MgSiO_4, apresenta propriedades que o destacam em aplicações geológicas e tecnológicas [7–9,67]. Sua estrutura cristalina foi caracterizada sob diferentes condições de pressão e temperatura, evidenciando fases ortorrômbica e do tipo cristobalita, ambas associadas ao grupo espacial $Pna2_1$ [1,67]. Estudos experimentais indicam que o Na_2MgSiO_4 ocorre em zonas de transição do manto terrestre, em profundidades associadas à formação de minerais ricos em sódio [67]. Uma das vantagens do sistema ortorrômbico é superar as limitações relacionadas às altas temperaturas de sinterização [4,8], permitindo a redução de custos e ampliando seu potencial de aplicação em larga escala. Entre suas principais aplicações industriais estão a fabricação de dispositivos fotovoltaicos [8], *phosphor-converted White Light-Emitting Diodes* (pc-WLEDs) [9] e W-LEDs [7].

A estrutura do Na_2MgSiO_4 é composta por uma rede cristalina de tetraedros SiO_4 e MgO_4, com os íons de sódio localizados em sítios intersticiais, como ilustrado na **Figura 1**. Em condições extremas de alta pressão (22 GPa) e temperatura (1800 °C), o Na_2MgSiO_4 pode ser sintetizado em uma estrutura ortorrômbica análoga à cristobalita [67], com parâmetros de célula unitária definidos como a = 10,8193(8) Å, b = 5,2702(3) Å, c = 7,0598(4) Å e volume V = 402,55 $Å^3$. Essas condições de síntese favorecem o equilíbrio entre o Na_2MgSiO_4 e outros minerais de alta pressão [73].

Além da estabilidade estrutural observada nessas condições, as propriedades mecânicas e termodinâmicas desse silicato são particularmente relevantes para avaliar sua resistência à deformação, estabilidade térmica e potencial de aplicação em dispositivos sujeitos a diferentes condições de operação [36,37,40]. Parâmetros como constantes elásticas, módulos elásticos e temperatura de Debye fornecem informações importantes

sobre esse comportamento, embora tais propriedades ainda sejam pouco exploradas para o Na_2MgSiO_4 na literatura [33,34,43–46].

Figura 1 – (a) Estrutura cristalina ortorrômbica do composto Na_2MgSiO_4 (b) Estruturas poliédricas e os respectivos parâmetros de ligação (ICSD: 84563) [74].



Fonte: Elaborada pelo autor (2026).

Além disso, o Na_2MgSiO_4 tem sido amplamente investigado quanto às suas propriedades ópticas e luminescentes [7–9], especialmente quando dopado com íons Eu^{3+} [7,8]. A presença do Eu^{3+} na matriz cristalina confere ao material intensa luminescência vermelha, tornando-o atrativo para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e de iluminação [7,8]. Em particular, a dopagem resulta em emissões na faixa de 650–750 nm, atribuídas principalmente às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ do Eu^{3+} [7]. Estudos prévios sugerem, com base em considerações de raio iônico, que o Eu^{3+} tende a ocupar o sítio de Na^+ no Na_2MgSiO_4 [7,8]; no entanto, não há consenso nem análises detalhadas sobre o ambiente local ou a simetria do sítio hospedeiro. Essa lacuna é relevante porque a posição do dopante e a simetria local influenciam diretamente o desdobramento dos níveis ^7F_J, a intensidade e seletividade espectral das emissões. Assim, a investigação estrutural e espectroscópica do sítio preferencial do Eu^{3+} no Na_2MgSiO_4 é fundamental para compreender os mecanismos de luminescência e otimizar seu desempenho como fósforo vermelho em LEDs e pc-WLEDs [7–9].

Em virtude de suas propriedades estruturais e eletrônicas, o Na_2MgSiO_4 tem despertado grande relevância científica e tecnológica, com aplicações que abrangem desde a geociência [67] até tecnologias avançadas de iluminação [7,8]. Estudos sob condições extremas têm contribuído para um maior entendimento de suas propriedades estruturais e químicas, bem como de sua relevância no manto terrestre [67]. Sua transparência, alta eficiência de luminescência e estabilidade térmica destacam sua utilidade como modelo mineralógico no estudo do comportamento do sódio em profundidade e como material promissor em dispositivos de iluminação [7,8,67]. Além disso, a compreensão da influência da estrutura cristalina, da dopagem e dos defeitos sobre as propriedades mecânicas e termodinâmicas representa uma etapa importante para ampliar o conhecimento acerca do desempenho e da estabilidade desse material em diferentes aplicações tecnológicas.

2.3 Silicato de sódio e zinco (Na_2ZnSiO_4)

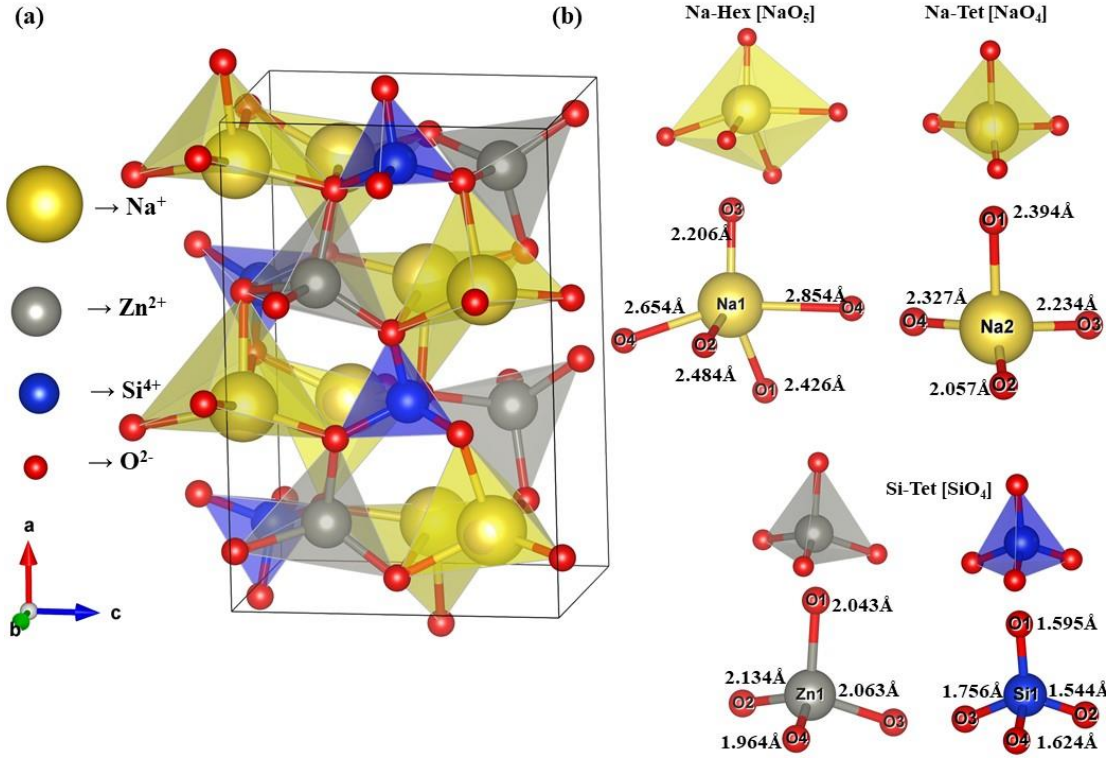
O Na_2ZnSiO_4 é um silicato de sódio e zinco do tipo A_2BSiO_4 cujas propriedades promissoras o destacam em aplicações como dispositivos luminescentes, eletrólitos sólidos e catálise heterogênea [3,21,23,27]. Sua estrutura cristalina foi extensivamente caracterizada, revelando fases ortorrômbicas em diferentes condições de temperatura e pressão, associadas aos grupos espaciais *Pn* e $Pna2_1$ [23,27]. Estudos estruturais mostram que Na_2ZnSiO_4 possui alta estabilidade, o que o torna interessante tanto para aplicações tecnológicas quanto para pesquisas de propriedades fundamentais [27].

A configuração estrutural do Na_2ZnSiO_4 é formada por uma rede de tetraedros SiO_4 e ZnO_4, com íons de sódio localizados em posições intersticiais (ver **Figura 2**), conforme observado por análises de difração de raios X e refinamento de Rietveld [23,27]. Segundo Grins *et al*. [27], a fase ortorrômbica (grupo espacial $Pna2_1$) é estável até aproximadamente 750 °C, mantendo-se praticamente inalterada em termos de conectividade estrutural. Nesse intervalo de temperatura, observam-se apenas pequenas alterações na organização catiônica, indicando uma estrutura relativamente flexível. Entretanto, acima de 750 °C ocorre a transição para outra modificação polimórfica, associada ao grupo espacial *Pn*, acompanhada de maior redistribuição dos cátions de sódio e zinco na rede [27]. Essas transições estruturais são relevantes porque podem influenciar tanto a condutividade iônica quanto a estabilidade das emissões luminescentes.

Além disso, a elevada estabilidade estrutural do Na_2ZnSiO_4 desperta interesse quanto às suas propriedades mecânicas e termodinâmicas, uma vez que parâmetros como constantes elásticas, módulos elásticos e temperatura de Debye estão diretamente relacionados à resistência mecânica, à estabilidade térmica e à confiabilidade do material em aplicações optoeletrônicas e de armazenamento de energia [33–35,43–46]. Entretanto, estudos específicos sobre essas propriedades para o Na_2ZnSiO_4 ainda são escassos na literatura, constituindo uma lacuna que motiva investigações teóricas mais detalhadas.

No campo de eletrólitos sólidos, o Na_2ZnSiO_4 tem sido utilizado para o desenvolvimento de eletrólitos híbridos para baterias de íons de sódio [2,3,21]. Johari *et al*. [21] demonstraram que a infusão de líquidos iônicos, como Py14TFSI, na matriz de Na_2ZnSiO_4 resultou em condutividades iônicas de até $5{,}0 \times 10^{-3}$ S cm^{-1} a 498 K. Trabalhos subsequentes aplicaram técnicas de alto rendimento para otimizar a síntese e os parâmetros de composição do material, alcançando melhorias significativas na condutividade em temperatura ambiente (0,453 mS cm^{-1}), o que posiciona o material como um candidato promissor para baterias de estado sólido [3].

Figura 2 – (a) Estrutura cristalina ortorrômbica do composto Na_2ZnSiO_4 (b) Estruturas poliédricas e os respectivos parâmetros de ligação (ICSD: 83312) [27].



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O Na_2ZnSiO_4 também foi extensivamente estudado como matriz para fósforos luminescentes [10–12]. Quando dopado com Mn^{2+}, proporciona intensa emissão verde (~515 nm), enquanto a dopagem com Eu^{3+} apresenta emissão vermelha (~702 nm), ambas associadas a elevadas eficiências quânticas e boa estabilidade térmica [10–12]. Contudo, os estudos disponíveis geralmente se limitam à caracterização espectral e não esclarecem em detalhe qual sítio cristalográfico é ocupado pelos íons dopantes, nem como a presença de defeitos intrínsecos pode modificar o ambiente local do Eu^{3+} ou do Mn^{2+}. Essa falta de consenso dificulta a compreensão dos mecanismos de luminescência e a correlação entre estrutura e propriedades ópticas. Nesse sentido, a presente tese busca contribuir para essa discussão, fornecendo evidências teóricas sobre os sítios preferenciais de dopagem e os efeitos de defeitos pontuais no campo cristalino, aspectos que são pouco explorados na literatura e que podem impactar diretamente a eficiência luminescente e a estabilidade do material.

Além disso, o Na_2ZnSiO_4 foi explorado como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel, mostrando elevada eficiência na transesterificação de óleo de soja, com conversões superiores a 99% em condições otimizadas. Contudo, a estabilidade do catalisador permanece um desafio importante [5]. Dessa forma, o Na_2ZnSiO_4 se apresenta como um material multifuncional, combinando propriedades estruturais, luminescentes e catalíticas que o tornam atrativo para aplicações em energia, optoeletrônica e catálise sustentável. Ao mesmo tempo, a ausência de consenso sobre o papel dos defeitos estruturais, sobre os sítios preferenciais de dopagem e sobre a influência desses fatores nas propriedades mecânicas e termodinâmicas evidencia lacunas que este trabalho busca preencher, ampliando a compreensão das relações entre estrutura, defeitos e propriedades em Na_2ZnSiO_4 [3,21,23,27].

2.4 Íons de európio

O íon de európio destaca-se como um dos mais relevantes ativadores utilizados em ortofosfatos para aplicações em LEDs [75–78]. Pertencente à família dos elementos de terras raras, o európio foi identificado no século XIX [77]. O termo "terra rara" originou-se da dificuldade inicial na extração desses elementos de minerais, em função da limitação tecnológica da época. Atualmente, sabe-se que, embora o nome sugira escassez, os elementos dessa família, como o escândio [79], ítrio [80] e a série dos

lantanídeos (Ln), que inclui o Eu [81], são mais abundantes na crosta terrestre do que muitos metais preciosos e industriais [82].

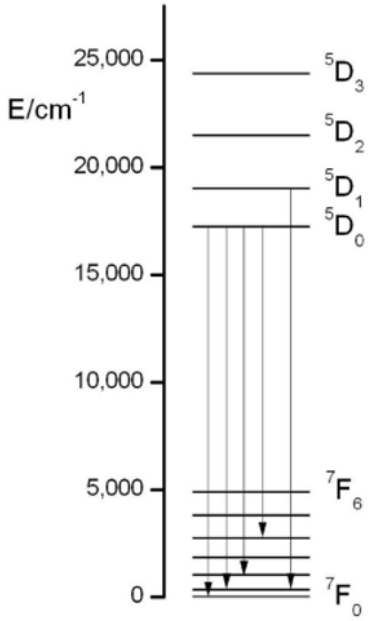
O európio, com número atômico 63, possui configuração eletrônica de menor energia [Eu^{3+}] = [*Xe*]$4f^7 6s^2$, onde [*Xe*] representa a configuração do gás nobre xenônio. Esse elemento forma compostos iônicos com calcogênios, conhecidos como calcogenetos de európio (EuX), nos quais X é um elemento calcogênio [83]. Embora o estado de oxidação mais comum seja +3, o estado +2 também é observado, especialmente em compostos onde atua como ativador de fluorescência azul brilhante, com configuração eletrônica [Eu^{2+}] = [*Xe*]$4f^7$ [84,85].

Os íons Eu^{3+} exibem propriedades ópticas notáveis devido ao preenchimento parcial da camada 4*f*, protegida pelos orbitais 5*s* e 5*p*. Essa proteção reduz a interação com o ambiente químico, resultando em transições ópticas finas e faixas de absorção estreitas [86]. Por outro lado, as transições 4*f*→5*d* produzem bandas mais amplas e intensas, fortemente influenciadas pelo campo cristalino nos orbitais 5*d* [87].

As transições tipo *f–f* são descritas pelos multipletos $^{2S+1}L_J$, nos quais $\vec{S}$ representa o momento angular de spin, e $\vec{L}$ o momento angular [88]. Conforme a regra de Hund [89], o estado de menor energia depende do preenchimento do subnível: para um subnível preenchido até a metade, o estado mais estável terá o menor valor de J; caso contrário, será o de maior J. Com base nessas propriedades, o Eu^{3+} é amplamente utilizado como sonda espectroscópica para caracterizar sítios em matrizes hospedeiras:

1. O nível fundamental ($^7F_0$) não apresenta degeneração (como ilustrado na **Figura 3**), permitindo que a presença de uma transição 1–0 no espectro forneça informações sobre a simetria do sítio do Eu.
2. Níveis $^{2S+1}L_J$ com baixos valores de J são claramente observáveis no espectro.
3. Os espaçamentos definidos nas transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ fornecem informações sobre o campo cristalino local.

Figura 3 – Esquema dos níveis de energia do Eu^{3+} [90].



Fonte: PORTELA, I. M. C (2013).

A análise de íons Eu^{3+} é essencial para compreender o comportamento estrutural dos elementos de terras raras em matrizes hospedeiras, incluindo sua simetria e número de coordenação. Essas análises são relevantes tanto para matrizes orgânicas [55,91] quanto inorgânicas [51,55], contribuindo para estudos teóricos do campo cristalino. Além disso, o Eu^{3+} desempenha um papel central no desenvolvimento de dispositivos luminescentes, sendo o principal componente responsável pela emissão de luz vermelha nesses dispositivos [92].

3. Fundamentação teórica

3.1 Simulação computacional

Nas últimas décadas, as simulações computacionais têm se consolidado como ferramentas fundamentais na Física do Estado Sólido, permitindo investigar propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas de materiais. Além disso, constituem um recurso valioso para o estudo do impacto de defeitos em redes cristalinas e para a avaliação das energias associadas à sua formação e mobilidade [93]. Dessa forma, desempenham um papel central na compreensão dos mecanismos que governam o comportamento intrínseco de diferentes materiais.

Os métodos de simulação computacional podem ser divididos em duas categorias principais: quânticos e clássicos. No contexto quântico, as propriedades eletrônicas dos átomos são descritas por meio da resolução da equação de Schrödinger, utilizando abordagens *ab initio* ou semiempíricas [94]. Por outro lado, as metodologias fundamentadas na mecânica clássica, concentram-se nas interações entre os núcleos atômicos, sem incluir explicitamente os detalhes da estrutura eletrônica. Essas metodologias podem, por sua vez, ser subdivididas em estáticas, quando o objetivo é encontrar configurações de equilíbrio energético da rede, e dinâmicas, quando se busca descrever a evolução temporal do sistema e suas propriedades em função da temperatura [94].

Nos tópicos seguintes, serão discutidas as bases teóricas que sustentam a modelagem computacional adotada neste trabalho. Serão apresentados os fundamentos dos métodos clássicos e de primeiros princípios empregados na descrição das propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas dos compostos Na_2MSiO_4 (M = Mg e Zn), incluindo a determinação dos potenciais interatômicos e o estudo de defeitos cristalinos. Também serão abordados os fundamentos da teoria do campo cristalino, bem como dos modelos de Sobreposição Simples (*Simple Overlap Model* – SOM) e do Método Equivalente de Vizinhos Mais Próximos (*Method of Equivalent Nearest Neighbors* – MENN), utilizados para investigar a simetria local dos íons dopantes e correlacionar alterações estruturais com as propriedades ópticas dos materiais.

3.2 Interação de Coulomb e de curto alcance

As interações coulombianas, também chamadas de interações de longo alcance, desempenham um papel crucial na determinação da energia total de materiais com caráter iônico. Essas interações, descritas pela Lei de Coulomb (Equação 3.1), têm sua energia potencial eletrostática proporcional ao inverso da distância entre dois íons.

$$U_{ij}^{Coulomb} = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \tag{3.1}$$

aqui, q_i e q_j são as cargas dos íons, ε_0 representa a permissividade do vácuo, e r_{ij} é a distância de separação entre os íons. O número de interações aumenta com o crescimento da área superficial de uma esfera imaginária [49]. Contudo, quando aplicadas a sistemas periódicos, essas interações apresentam uma soma infinita que não converge, o que complica sua utilização na obtenção da energia total da rede cristalina.

Para contornar o problema de não convergência, Ewald [95] desenvolveu um método que divide a energia de Coulomb em duas séries convergentes: uma no espaço real e outra no espaço recíproco. Esse método utiliza distribuições de carga gaussianas com magnitudes iguais e sinais opostos, promovendo o cancelamento das contribuições de longo alcance no espaço real, resultando em uma energia U_{ij}^{real}. Adicionalmente, outros dois termos são calculados para reconstruir a energia eletrostática original: U_{ij}^{recip} , referente à soma no espaço recíproco, e U_{ij}^{self}, à autoenergia gerada pela interação de uma carga gaussiana com ela mesma. A expressão completa para a energia de Coulomb é dada por:

$$U_{ij}^{Coulomb} = U_{ij}^{real} + U_{ij}^{recip} + U_{ij}^{self}. \tag{3.2}$$

Os termos são descritos matematicamente como:

$$U^{real} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{q_i q_j}{r_{ij}} erfc\left(\eta^{\frac{1}{2}} r_{ij}\right). \tag{3.3}$$

$$U^{recip} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\sum_{\boldsymbol{G}}\frac{4\pi}{V^2} q_i q_j e^{i\boldsymbol{G}.r_{ij}}\frac{e^{-\boldsymbol{G}^2/4\eta}}{\boldsymbol{G}^2}. \tag{3.4}$$

$$U_{ij}^{self} = -\sum_{i=1}^{N} q_i^2 \left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.5}$$

aqui, *erfc* é uma função de erro complementar, $\boldsymbol{G}$ é um vetor de rede recíproca, V é o volume da célula unitária e η é um parâmetro que controla a separação das energias dos espaços real e recíproco.

Embora eficaz, as interações coulombianas, mesmo quando tratadas pelo método de Ewald [95], são insuficientes para descrever situações de curto alcance, como a proximidade extrema entre íons carregados. Para isso, adicionam-se potenciais que incorporam tanto interações atrativas quanto repulsivas.

A interação atrativa, associada às forças de van der Waals [48], é descrita por:

$$U_{ij}^{van\ der\ Waals} = -\frac{C}{r_{ij}^6}, \tag{3.6}$$

onde *C* é um parâmetro ajustável que reflete a intensidade da dispersão.

A interação repulsiva de curto alcance, introduzida por Born e Mayer [96], considera a repulsão nuclear gerada pela sobreposição das nuvens eletrônicas, dada por:

$$U_{ij}^{Born-Mayer} = A_{ij} exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) \tag{3.7}$$

aqui, A_{ij} e ρ_{ij} são parâmetros ajustáveis que representam, respectivamente, a intensidade da repulsão e a "rigidez" dos íons.

Ao combinar termos atrativos e repulsivos de curto alcance, diferentes funções de potenciais podem ser formuladas. Entre elas, destaca-se o potencial de Buckingham, expresso como:

$$U^{Buckingham} = A_{ij} exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6}. \tag{3.8}$$

Os parâmetros A, ρ e C precisam ser determinados para cada material específico. Esse potencial tem se mostrado altamente eficaz no estudo de sólidos iônicos, como óxidos e fluoretos [28,30,31,97], devido à sua capacidade de descrever adequadamente interações de curto alcance.

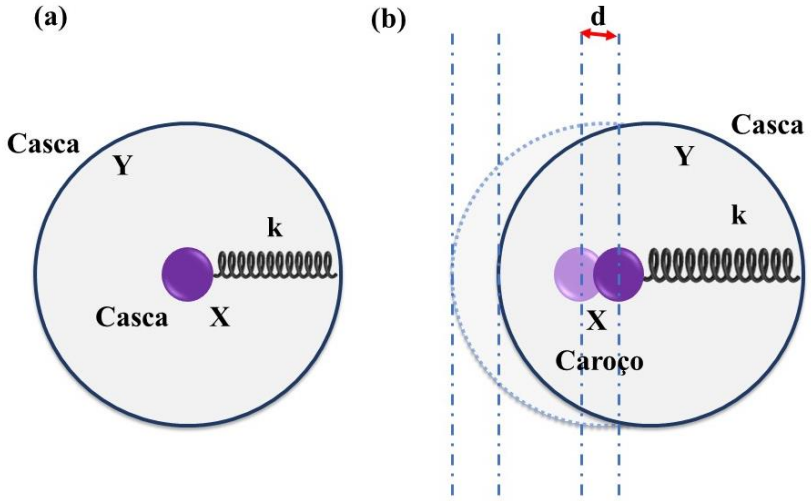
3.3 Polarizabilidade eletrônica (Shell-Model)

Até o momento, a discussão abordou os íons como esferas rígidas sob a influência de um campo elétrico externo. Contudo, essa simplificação não é adequada para

representar computacionalmente os resultados experimentais, pois desconsidera a alteração do campo de forças entre os íons causada pelo momento de dipolo gerado por campos elétricos externos [49,98]. Ignorar a polarizabilidade iônica na estrutura estudada pode levar a discrepâncias significativas entre os resultados experimentais e os calculados.

Para incorporar o efeito da polarizabilidade, este trabalho adota o modelo casca-caroço (*Shell Model*), desenvolvido por Dick e Overhauser [99]. Nesse modelo, os íons são tratados como sistemas mecânicos simplificados, nos quais a carga total do íon é dividida entre a casca e o caroço, conforme ilustrado na **Figura 4**. O caroço representa o núcleo e os elétrons internos, além de concentrar toda a massa do íon, enquanto a casca representa a densidade eletrônica dos elétrons de valência, que são mais suscetíveis a variações no campo elétrico local.

Figura 4 – Representação esquemática do modelo casca-caroço de Dick e Overhauser [99]. X e Y indicam as cargas do caroço e da casca, respectivamente, enquanto k representa a constante elástica da mola. (a) Íon em estado não polarizado. (b) Íon em estado polariza.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Nesse modelo, a casca e o caroço estão conectados por uma mola de constante elástica *k*. A polarização do íon é descrita analiticamente pela seguinte equação:

$$\alpha = \frac{Y^2}{k}, \tag{3.9}$$

onde *Y* e *k* são parâmetros determinados empiricamente, geralmente ajustados com base nas constantes elásticas do material.

Esse modelo simplificado é amplamente aplicado em materiais que apresentam algum grau de caráter covalente nas ligações [98,100]. Ele permite representar de forma mais realista o comportamento dos íons em resposta a campos elétricos externos, reduzindo discrepâncias entre os resultados das simulações e os dados experimentais.

3.4 Minimização da energia da rede cristalina

No estudo das estruturas cristalinas por simulações computacionais, a minimização da energia da rede é um procedimento fundamental. Esse processo é crucial para determinar as propriedades físicas associadas aos parâmetros da rede e calcular a energia de formação e de solução dos defeitos estruturais em materiais. Através dessa metodologia, busca-se garantir uma correspondência mais precisa entre os resultados computacionais e experimentais.

Para realizar essa minimização, é utilizado o método de Newton-Raphson [101], que se baseia em técnicas de segunda derivada. Esse método envolve a expansão da energia da rede em uma série de Taylor, considerando os termos até a segunda ordem, isto é:

$$U(x+\delta x) = U(x) + \frac{\partial U}{\partial x}\delta x + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\,(\delta x)^2 + \cdots \tag{3.10}$$

Nesse contexto, a primeira derivada da energia é representada pelo vetor gradiente $\boldsymbol{g}$, enquanto a segunda derivada é expressa pela matriz Hessiana *H*, também conhecida como matriz das constantes de força [102,103]. Usando a expansão até a segunda ordem e o método de Newton-Raphson [101], a estimativa para o vetor de deslocamento δx é dada por:

$$\delta x = -\boldsymbol{g}.H^{-1}, \tag{3.11}$$

onde $\boldsymbol{g} = \frac{\partial U(x)}{\partial x}$ é o vetor gradiente e $H = \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2}$ é a matriz Hessiana, cuja inversa H^{-1} é calculada para resolver o sistema.

A minimização da energia é alcançada por meio de iterações sucessivas, nas quais as forças médias que atuam sobre os íons são gradualmente reduzidas até se aproximarem de zero. Quando esse equilíbrio harmônico é atingido, o sistema atinge um estado de equilíbrio energético, representando a configuração otimizada para a rede cristalina. Uma descrição detalhada da formulação matemática relacionada a esse tema está disponível em [104].

3.5 Defeitos em sólidos

3.5.1 Introdução

O estudo de defeitos em sólidos é essencial, pois essas imperfeições estruturais estão diretamente relacionadas ao controle e à modulação de diversas propriedades dos materiais. Por exemplo, a presença de defeitos pode influenciar a condutividade elétrica e iônica, alterar o transporte de fônons e, consequentemente, a condutividade térmica, modificar parâmetros de rede e até afetar as propriedades ópticas. Tais efeitos são decisivos para aplicações em semicondutores, baterias de estado sólido, lasers, LEDs e outros dispositivos tecnológicos [28,47,105,106].

É amplamente conhecido que a estrutura cristalina ideal raramente corresponde à realidade [107]. De modo geral, os defeitos podem ser classificados em defeitos pontuais, de natureza atômica, envolvendo a ausência, inserção ou troca de posição de espécies químicas, e defeitos de maior extensão, associados a desarranjos estruturais distribuídos ao longo de linhas ou superfícies [108]. Entre estes últimos, incluem-se as discordâncias (defeitos lineares) e as falhas de empilhamento ou contornos de grão (defeitos de superfície).

No caso dos defeitos pontuais, podem-se distinguir duas categorias principais: defeitos intrínsecos, que envolvem apenas os átomos ou íons constituintes do próprio material, e defeitos extrínsecos, que decorrem da presença de espécies químicas diferentes daquelas originalmente presentes na rede cristalina [109]. Ambos os tipos podem ser classificados em três formas principais: vacâncias, quando íons estão ausentes de seus sítios regulares; intersticiais, quando íons ocupam posições normalmente desocupadas; e anti-sítios, quando um íon ocupa o sítio destinado a outra espécie química.

Para representar os defeitos de maneira sistemática, é adotada a notação de Kröger-Vink [110]. Nessa notação, a espécie química do defeito é indicada por uma letra que representa o elemento químico da tabela periódica, por exemplo X = Na, Mg e Zn. Quando se trata de uma vacância, utiliza-se a letra *V* seguida do elemento do sítio ausente. O subscrito indica o tipo de sítio ocupado (regular ou intersticial) e o sobrescrito representa a carga efetiva do defeito em relação ao sítio que ele substitui. Caso a carga seja neutra, utiliza-se o símbolo × (ou nenhuma marcação); para cargas positivas, usa-se

•, e para cargas negativas, usa-se ′. Por exemplo, uma vacância de sódio é representada como V'_{Na}.

Os defeitos considerados neste trabalho incluem exemplos como vacâncias de sódio (V'_{Na}), magnésio (V''_{Mg}), e oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$); interstícios de sódio ($Na_i^{\bullet}$) e zinco ($Zn_i^{\bullet\bullet}$); e anti-sítios como sódio ocupando o sítio de zinco (Na'_{Zn}) ou silício ocupando o sítio de sódio ($Si_{Na}^{\bullet\bullet\bullet}$). A **Tabela 1** resume essa notação para os defeitos analisados.

Tabela 1 – Exemplos de defeitos pontuais X_Y^q representados pela notação de Kröger-Vink, onde X indica a espécie química (ou V para vacâncias), Y corresponde ao sítio cristalográfico ocupado e q representa a carga efetiva do defeito em relação ao sítio.

Defeito	**Símbolo**
Vacância de sódio	V'_{Na}
Vacância de magnésio	V''_{Mg}
Vacância de zinco	V''''_{Zn}
Vacância de silício	V''''_{Si}
Vacância de oxigênio	$V_O^{\bullet\bullet}$
Interstício de sódio	$Na_i^{\bullet}$
Interstício de magnésio	$Mg_i^{\bullet\bullet}$
Interstício de zinco	$Zn_i^{\bullet\bullet}$
Interstício de silício	$Si_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$
Interstício de oxigênio	O_i''
Antisitio Na, Mg (Na ocupando o sítio de Mg)	Na'_{Mg}
Antisitio Na, Zn (Na ocupando o sítio de Zn)	Na'_{Zn}
Antisitio Na, Si (Na ocupando o sítio de Si)	Na'''_{Si}
Antisitio Mg, Na (Mg ocupando o sítio de Na)	$Mg_{Na}^{\bullet}$
Antisitio Mg, Si (Mg ocupando o sítio de Si)	Mg''_{Si}
Antisitio Zn, Na (Zn ocupando o sítio de Na)	$Zn_{Na}^{\bullet}$
Antisitio Zn, Si (Zn ocupando o sítio de Si)	Zn''_{Si}
Antisitio Si, Na (Si ocupando o sítio de Na)	$Si_{Na}^{\bullet\bullet\bullet}$
Antisitio Si, Mg (Si ocupando o sítio de Mg)	$Si_{Mg}^{\bullet\bullet}$
Antisitio Si, Zn (Si ocupando o sítio de Zn)	$Si_{Zn}^{\bullet\bullet}$

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A formação de defeitos deve respeitar duas condições fundamentais: (i) conservação da estequiometria global, garantindo que a composição química média do cristal permaneça inalterada, mesmo quando vacâncias ou intersticiais forem criados em pares compensados; (ii) eletroneutralidade, que exige que a soma de todas as cargas efetivas no cristal seja nula. Essas condições asseguram que, embora haja desequilíbrios locais de carga e distorções estruturais em torno dos defeitos, o cristal como um todo mantenha neutralidade elétrica e composição química consistente [109].

3.5.2 Defeitos intrínsecos tipo Schottky e Frenkel

Defeitos pontuais do tipo Schottky e Frenkel estão entre os mais frequentes em sólidos iônicos.

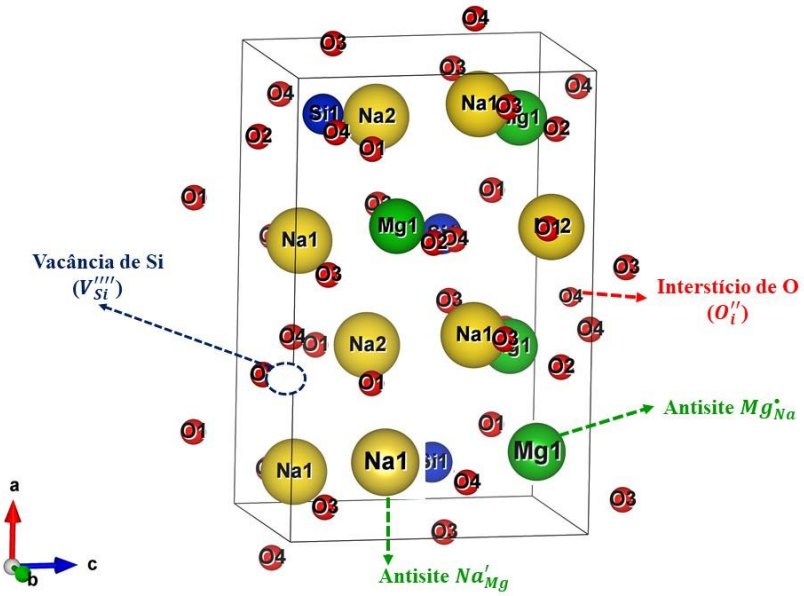
i. Frenkel: Este defeito ocorre quando um átomo se move de sua posição original na rede cristalina para uma posição intersticial, deixando um vazio em sua posição original.
ii. Schottky: As vacâncias são criadas em um cristal quando os íons deixam sua posição na rede cristalina e se movem para uma posição na superfície.

Esses defeitos desempenham um papel crucial no transporte de carga e na mobilidade de íons dentro da rede cristalina, já que criam novas posições acessíveis para o movimento atômico e iônico [105,109]. Além desses dois mecanismos clássicos, outros defeitos pontuais também podem ocorrer em sólidos iônicos e semi-iônicos [111]:

1. Pseudo-Schottky: Este defeito é causado por vacância de espécies iônicas originadas de compostos iniciais como Na_2O, MgO e SiO_2.
2. Anti-Schottky: ocorre quando espécies iônicas, como cátions e ânions, se movem para sítios intersticiais. Essas espécies deixam a superfície do cristal e se deslocam para o interior da estrutura.
3. Anti-sítio: envolve a troca de posições entre dois íons de espécies diferentes, como o caso de um íon de sódio ocupando o sítio de vanádio e um íon de vanádio ocupando o sítio de sódio.

A **Figura 5** apresenta um esquema ilustrativo de uma rede cristalina, destacando os diferentes tipos de defeitos pontuais mencionados.

Figura 5 – Representação esquemática dos interstícios, vacâncias e antissítios na estrutura do Na_2MgSiO_4 gerada pelo programa VESTA [112].



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

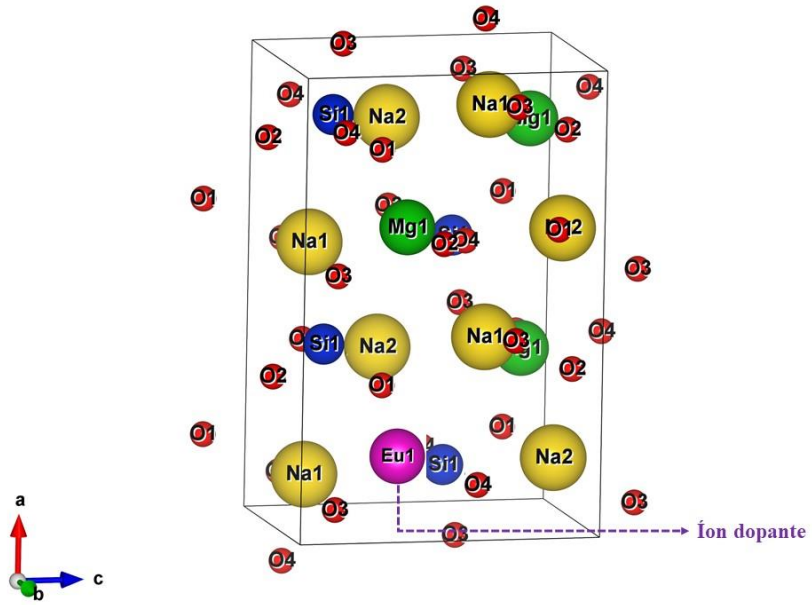
3.5.3 Defeitos extrínsecos

Os defeitos extrínsecos ocorrem quando são incorporados elementos químicos diferentes daqueles que constituem a matriz da rede cristalina do composto [111]. Quando adicionados intencionalmente, esses elementos são chamados de dopantes; ou impurezas, quando sua inserção ocorre de maneira involuntária [108]. Na maioria das situações, os dopantes substituem elementos na rede cristalina, gerando perturbações estruturais [108]. Essas perturbações são mais significativas quando há diferença nas cargas elétricas entre o íon dopante e o íon substituído, bem como quando os raios dos íons envolvidos no processo são significativamente diferentes [109].

A introdução de defeitos extrínsecos na estrutura do material pode ocorrer por dois mecanismos principais. O primeiro é o mecanismo isovalente, em que o íon dopante possui a mesma carga elétrica que o íon substituído, preservando naturalmente o equilíbrio de cargas e a estequiometria da rede cristalina [109]. O segundo é o mecanismo aliovalente, caracterizado por uma diferença de carga elétrica entre o íon dopante e o íon substituído. Nesse caso, ainda que surja um desequilíbrio local de cargas, a rede compensa essa diferença por meio de mecanismos como a criação de vacâncias, intersticiais ou rearranjos de íons, de modo a manter a neutralidade global do cristal [109].

A **Figura 6** apresenta um esquema que exemplifica um defeito extrínseco incorporado no sítio ocupado por íon de carga diferente na matriz do silicato de sódio e magnésio, Na_2MgSiO_4 [74].

Figura 6 – Representação esquemática para os pares de defeitos estruturais, contendo um defeito extrínseco, para o caso da estrutura ortorrômbica do silicato de sódio e magnésio (Na_2MgSiO_4), gerada pelo programa VESTA [112].



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

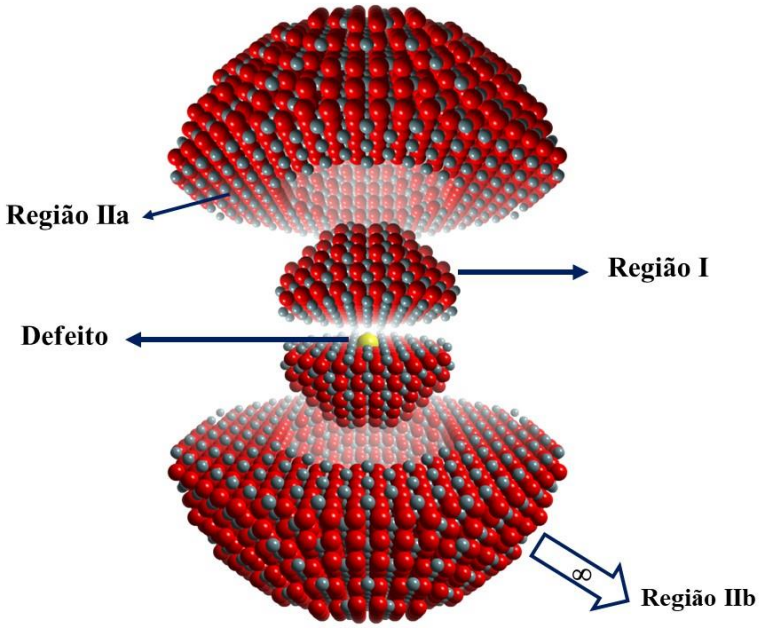
3.5.4 Cálculos das energias dos defeitos

Em um cristal periódico ideal, a célula unitária se repete por todo o espaço, e as propriedades do sistema podem ser obtidas a partir dessa unidade representativa, levando em conta suas interações com as imagens periódicas. Nesse contexto, a aproximação de Ewald [95] para o potencial coulombiano facilita a soma das contribuições de *N* células unitárias. No entanto, em cristais com defeitos, essa abordagem não é aplicável, pois a periodicidade da rede é interrompida pela presença do defeito. Em sólidos iônicos, os defeitos criam entidades carregadas que causam desequilíbrios significativos no potencial local, além de forças intensas sobre os íons vizinhos ao defeito.

Para calcular a energia da rede contendo defeitos, utiliza-se o método Mott-Littleton [113] e Norgett [114]. Esse método minimiza a energia total do sistema considerando a relaxação da rede ao redor do defeito, uma vez que os íons próximos a ele são submetidos a forças intensas. A magnitude dessa relaxação diminui gradualmente à medida que os íons se afastam do defeito.

Na **Figura 7** ilustrado o método Mott-Littleton [113], também conhecido como a estratégia das duas regiões, fundamenta-se na definição do centro do defeito como o ponto de referência principal para os cálculos. No caso de haver múltiplos defeitos na rede cristalina, o ponto central é estabelecido como o ponto médio entre todos eles. Nesse método, a rede ao redor do defeito é dividida em duas regiões esféricas, cada uma com características específicas.

Figura 7 – Método de aproximação de Mott-Littleton [113], aplicado para a matriz do Na_2MgSiO_4, contendo a região do defeito (região I), a região IIa que é a interface entre a região do defeito e a região mais externa IIb.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A Região I corresponde à esfera mais interna, onde se localiza o defeito e os íons mais próximos a ele. Esses íons estão sujeitos a relaxações significativas em resposta às forças geradas pela presença do defeito. Por outro lado, a Região II compreende as áreas externas e é subdividida em duas partes. A primeira, chamada de Região IIa, corresponde à interface entre a Região I e a parte mais externa da rede. Nessa interface, os deslocamentos dos íons são determinados com base nas alterações provocadas pelo defeito na Região I. A segunda, denominada Região IIb, é a região mais distante do defeito, onde os íons são tratados de forma simplificada, como se constituíssem um dielétrico contínuo, devido à baixa intensidade das interações nessa área. Esse esquema permite modelar de maneira eficiente as interações e relaxações causadas pelos defeitos, mantendo um equilíbrio entre precisão e simplificação nos cálculos.

As dimensões das esferas são determinadas pelo número de íons contidos ou por um raio específico, sendo que o raio da Região I é escolhido de forma que a interação do defeito com os íons da Região II seja desprezível. A introdução da Região IIa é necessária para lidar com as interações de curto alcance entre a Região I e a Região IIb.

A energia total do sistema é expressa como a soma das contribuições das diferentes regiões [101]:

$$E_D = E_I(x) + E_{IIa}(x, \xi) + E_{IIb}(\xi), \tag{3.12}$$

onde x representa as coordenadas independentes dos íons na Região I, ξ descreve os deslocamentos na Região II, $E_I(x)$ é a energia da Região I, $E_{IIb}(\xi)$ é a energia da Região IIb e $E_{IIa}(x, \xi)$ é a energia de interação entre as Regiões I e IIb. Como os deslocamentos ξ na Região IIb são induzidos pelo defeito e pelas deformações na Região I, considera-se ξ como uma função de x.

Na Região IIb, as forças são pequenas, permitindo tratar os deslocamentos harmonicamente:

$$E_{IIb}(\xi) = \frac{1}{2}\xi^T . H_{IIb} . \xi, \tag{3.13}$$

onde H_{IIb} é a matriz Hessiana da região IIb. Ao adotar essa aproximação, assume-se que a Região IIb pode ser tratada como um dielétrico contínuo sujeito à influência de um campo elétrico gerado por um defeito carregado localizado no centro da região. Nesse contexto, é aplicada a condição de equilíbrio para os deslocamentos na Região IIa, o que permite expressar a relação entre a energia e os deslocamentos de forma matemática.

A condição de equilíbrio é descrita pela seguinte equação:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \xi}\right) = \frac{\partial E_{IIa}(x, \xi)}{\partial \xi}\Big|_{\xi=\xi_e} + H_{IIb} . \xi \tag{3.14}$$

aqui, ξ_e representa os valores de equilíbrio para ξ, que são determinados com base em valores arbitrários de x. A partir dessa relação, torna-se possível formular uma expressão para a energia total do sistema, que considera as contribuições das diferentes regiões:

$$E_D = E_I(x) + E_{IIa}(x, \xi_e) - \frac{1}{2}\frac{\partial E_{IIa}(x, \xi)}{\partial \xi}\Big|_{\xi=\xi_e} . \xi_e . \tag{3.15}$$

Essa abordagem reduz o cálculo da energia da Região I ao incorporar a interação com a Região IIa, sem a necessidade de calcular diretamente a energia da Região IIb. Finalmente, a energia de formação do defeito (E_F) é obtida pela diferença entre a energia da rede defeituosa (E_D) e a da rede perfeita (E_L):

$$E_F = E_D - E_L. \tag{3.16}$$

3.6 Teoria do campo cristalino

3.6.1 Níveis de energia dos íons terras raras trivalentes

Para formular um Hamiltoniano capaz de descrever os lantanídeos, que são os principais ativadores dos materiais luminescentes [115–117], em termos de campo cristalino, é necessário considerar a solução da equação de Schrödinger para átomos multieletrônicos [86]. Nessa abordagem, utiliza-se a técnica de aproximação de campo central, onde os elétrons são tratados como desemparelhados e movendo-se sob a influência de um potencial esférico. Isso ocorre devido à blindagem proporcionada pelos orbitais completamente preenchidos, que reduzem a interação direta com o núcleo. Assim, a solução para átomos multieletrônicos é dada pelo Hamiltoniano [118]:

$$H_0 = \sum_i^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right]. \tag{3.17}$$

Adicionalmente, é necessário incluir correções ao Hamiltoniano por meio de termos perturbativos que representam as partes não-esféricas das interações eletrônicas. Esses termos incluem a interação coulombiana repulsiva entre pares de elétrons (H_C) e a interação spin-órbita (H_{SO}). Além disso, devido à fraca interação dos orbitais 4*f*, causada pelas blindagens, é incorporado o Hamiltoniano de Campo Cristalino (H_{CC}), fundamentado no *Point Charge Electrostatic Model* (PCEM) [51,119]:

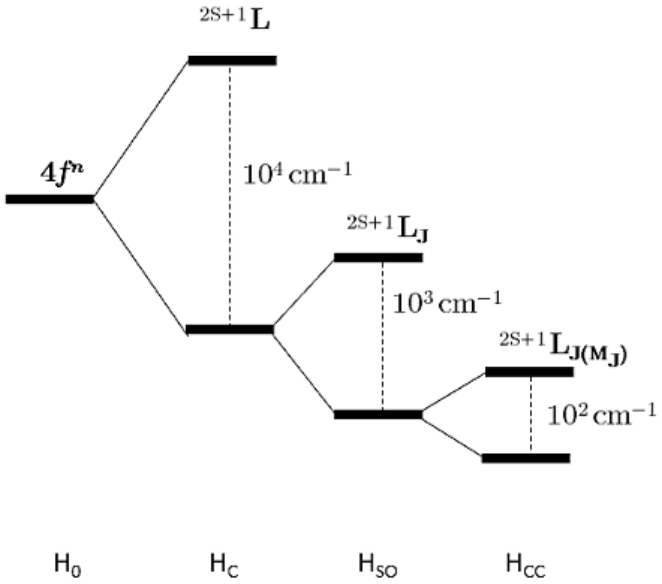
$$H_{CC} = \sum_{i,j} -g_j \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{R}_l|}. \tag{3.18}$$

Esse termo é responsável pelo deslocamento dos níveis $^{2S+1}L_J$, onde *i* refere-se aos elétrons dos orbitais *4f*, $\boldsymbol{r}_l$ é a posição do elétron em relação ao íon central, *j* representa os primeiros vizinhos, e $\boldsymbol{R}_l$ é a posição dos vizinhos mais próximos. O fator g_j está relacionado à carga efetiva dos vizinhos, que pode ser aproximada pela valência deles, e *e* é a carga elementar. Assim, o Hamiltoniano pode ser expresso como:

$$H = H_0 + H_C + H_{SO} + H_{CC}. \tag{3.19}$$

Os termos perturbativos presentes na equação acima, representados na **Figura 8**, são responsáveis pela quebra da degenerescência nos níveis *2J+1* dos estados dos íons Ln, dependendo da simetria do ambiente químico. Essa quebra, conhecida como efeito Stark, é geralmente da ordem de 10^2 cm^{-1} nos íons Ln^{3+}, removendo parcial ou totalmente a degenerescência dos níveis de energia em função da simetria local [120].

Figura 8 – Representação esquemática e estimativa da ordem de magnitude dos efeitos das interações intra-atômicas e do campo ligante em uma configuração $4f^N$ [55].



Fonte: MALTA, O. L. (2003).

Para detalhar o Hamiltoniano de Campo Cristalino (H_{CC}), o termo $|\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{R}_l|$ no denominador pode ser expandido em uma série de Taylor:

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{R}_l|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_i^k}{R_j^{k+i}} P_k(cos\omega), \tag{3.20}$$

onde $P_k(cos\omega)$ são polinômios de Legendre relacionados aos harmônicos esféricos.

Definindo Ω como referência a um ângulo sólido, baseado nos números quânticos l, m_l, s, m_s. Dessa forma, é possível separar as contribuições do íon central e dos primeiros vizinhos:

$$H_{CC} = \sum_{i,j} \sum_{k,q} q_j e^2 \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right) \left(\frac{r_i^k}{R_j^{k+i}}\right) Y_{kq}^*(\Omega_j) \mathrm{Y_{kq}}(\Omega_i). \tag{3.21}$$

Considerando os termos radiais e angulares dos primeiros vizinhos como γ_q^k, e o tensor de Racah C_q^k representando as coordenadas angulares dos elétrons 4f para um índice k ($0 \leq k \leq 7$) e q variando em $k \leq q \leq k$, o tensor de Racah depende apenas do íon central [121]. Assim, pode-se expressar o hamiltoniano do campo cristalino como:

$$H_{CC} = \sum_i \sum_{k,q} r_i^k \, \gamma_q^k C_q^k(i). \tag{3.22}$$

Com:

$$\gamma_q^k = \sum_j g_j e^2 \left(\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}\right)\frac{Y_{kq}^*(\Omega_j)}{R_j^{k+i}} \quad e \quad C_q^k = \left(\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}\right)Y_{kq}(\Omega_i). \tag{3.23}$$

As autofunções $|\Psi_{4f}\rangle$, que descrevem os orbitais *4f*, podem ser dissociadas em bases radiais $|r_i\rangle$e angulares $|\Omega_j\rangle$

$$|\Psi_{4f}\rangle = |r_i\rangle|\Omega_j\rangle. \tag{3.24}$$

Substituindo as equações (3.22) e (3.24) e utilizando as bases da equação (3.24), os elementos da matriz de H_{CC} são dados por:

$$\langle\Omega_i|\langle r_i|H_{CC}|r_i\rangle|\Omega_i\rangle =$$

$$= \left\langle \Omega_i \middle| \left\langle r_i \middle| \sum_{i,j}\sum_{k,q} q_j e^2 \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)\left(\frac{r_i^k}{R_j^{k+i}}\right) Y_{kq}^*(\Omega_\mathrm{j})\mathrm{Y}_{\mathrm{kq}}(\Omega_\mathrm{i}) \middle| r_i \right\rangle \middle| \Omega_i \right\rangle$$

$$= \sum_{k,q} \langle r_i|r_i^k|r_i\rangle \gamma_q^k \langle\Omega_i|C_q^k(i)|\Omega_i\rangle$$

$$\langle\Omega_i|\langle r_i|H_{CC}|r_i\rangle|\Omega_i\rangle = \sum_{k,q} B_q^k \langle\Omega_i|C_q^k(i)|\Omega_i\rangle \tag{3.25}$$

com $B_q^k = \sum_{k.q}\langle r^k\rangle\gamma_q^k$ representando o parâmetro de campo cristalino. Como os elétrons *4f* possuem números quânticos idênticos e distribuição uniforme, r_i^k pode ser substituído por r^k.

O segundo termo da equação (3.25) é desenvolvido usando o operador tensorial irredutível unitário U_q^k e o elemento de matriz reduzido, determinado pelos coeficientes de Clebsch-Gordan [122] e pelos símbolos 3-*j* de Wigner-Eckart [86,118,123,124]:

$$\langle\Omega_i|C_q^k(i)|\Omega_i\rangle = \sum_{k,q}\langle\Omega_i|U_q^k|\Omega_i\rangle\langle l|C^k|l'\rangle, \tag{3.26}$$

$$\langle l|C^k|l'\rangle = (-1)^{-1+k-M_j}\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}\begin{pmatrix} l & k & l' \\ -M_j & q & M_j' \end{pmatrix}. \tag{3.27}$$

Aplicando as regras de seleção para os símbolos 3-*j* não nulos, tem-se:

$$\begin{cases} -M_j + q + M_j' = 0 \\ |l-k| \le |l+k| \rightarrow (l = l') \rightarrow k \le 2l. \end{cases} \tag{3.28}$$

Como o momento angular dos elétrons $4f$ é considerado, então $l = l' = 3l$. Assim, o elemento de matriz é expresso como:

$$\langle 3|C^k|3\rangle = (-1)^3[(2\cdot 3+1)(2\cdot 3+1)^{0,5}\begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \tag{3.29}$$

$$\langle 3|C^k|3\rangle = -7\begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{3.30}$$

Com base na equação (3.25), as funções de onda que operam sobre H_{CC} possuem a mesma paridade. Consequentemente, os elementos de matriz com *k* ímpares são nulos. Assim, a contribuição para o desdobramento dos níveis espectroscópicos decorre apenas dos termos com *k* pares (*k* = 2, 4, 6), exceto o termo B_0^0, que desloca o baricentro devido ao acoplamento spin-órbita.

Como discutido por Judd e Ofelt, os termos ímpares influenciam a intensidade das transições [51,125]. Segundo as regras de seleção para os símbolos *3j*, tem-se $k \leq 2j$. No desdobramento dos subníveis de energia do múltiplo $^7F_1$ do Eu^{3+}, apenas os parâmetros B_0^2 e B_2^2 são relevantes. Assim, apenas três valores de $\langle l|C^k|l'\rangle$ são necessários para os cálculos [126]:

$$\begin{aligned} \langle 3|C^2|3\rangle &= -\frac{14}{\sqrt{105}} \approx -1{,}36, \\ \langle 3|C^4|3'\rangle &= \frac{\sqrt{14}}{\sqrt{11}} \approx 1{,}13, \\ \langle 3|C^6|3'\rangle &= -\frac{70}{\sqrt{303}} \approx -1{,}27. \end{aligned} \tag{3.31}$$

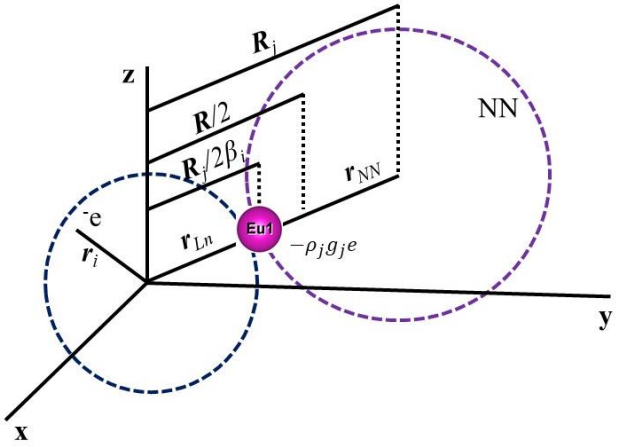
O H_{CC} depende exclusivamente das coordenadas espaciais dos primeiros vizinhos em relação ao íon central. Isso implica que o desdobramento dos níveis e os potenciais do campo cristalino estão diretamente relacionados à simetria local do íon de terra rara. Usando o formalismo de Wybourne [127,128], o hamiltoniano do campo cristalino é dado por:

$$H_{CC} = \sum_{i,k,q} B_q^k C_q^k(i). \tag{3.32}$$

3.6.2 Modelo de Recobrimento Simples (SOM)

O Modelo de Recobrimento Simples (*Simple Overlap Model* – SOM) é uma abordagem teórica fundamentada no Hamiltoniano de campo cristalino do PCEM. Sua característica principal é considerar as interações do íon Ln com seu ambiente químico, assumindo que estas são predominantemente eletrostáticas, embora com um componente covalente relevante [51,54,129], conforme discutido na seção anterior. Diferentemente do PCEM, que posiciona a carga efetiva diretamente no íon ligante, o SOM considera a carga efetiva localizada em uma região intermediária entre o íon Ln e seus primeiros vizinhos. A **Figura 9** ilustra essa configuração, proposta por Malta [51].

Figura 9 – Representação da interação do íon central com seus primeiros vizinhos conforme descrito pelo SOM.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Nesse contexto, o íon lantanídeo (ou íon central) é modelado como uma carga pontual positiva, enquanto os ligantes ao seu redor são representados como cargas pontuais negativas. Os ligantes negativos geram um campo cristalino que quebra a simetria esférica do íon central. Assim, a carga efetiva é expressa por $-\rho_j g_j e$, onde g_j é o fator de carga do j-ésimo vizinho e ρ_j corresponde à integral de recobrimento entre os orbitais $4f$ dos íons terras-raras e os orbitais de valência dos primeiros vizinhos.

De acordo com o SOM, o hamiltoniano de campo cristalino é definido por [130]:

$$H_{CC} = \sum_{i,j} -\rho_j g_j e \left(\frac{1}{|r_l - \left(\frac{R_J}{2\beta_j}\right)|} \right). \tag{3.33}$$

Na equação acima, diferente do PCEM, a carga do íon central é tratada como se estivesse localizada a uma distância média entre ele e os primeiros vizinhos, representada por $R_J/2\beta_j$, onde β_j é um fator de correção. Tal como no PCEM, o potencial (3.33) pode ser resolvido separadamente utilizando o teorema da adição para harmônicos esféricos. No entanto, aqui, além das funções de onda dos elétrons $4f$ (Ψ_{4f}), é necessário incluir as funções de onda dos elétrons dos primeiros vizinhos (Ψ_{PV}) para calcular os elementos de matriz.

Os elementos de matriz são representados por:

$$\langle \Psi_{4f} \mid H_{CC} \mid \Psi_{PV} \rangle \tag{3.34}$$

$$= e^2 \sum\nolimits_{k,q,j} g_j \rho_j \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{\frac{1}{2}} \left\langle \Psi_{4f} \left| \frac{r_i^k}{R_j^{k+1}} \right| \Psi_{PV} \right\rangle Y_{kq}^*(\Omega j) C_q^k(i).$$

Neste caso, a separação entre as partes angular e radial resulta na expressão:

$$\left\langle \Psi_{4f} \left| \frac{r_i^k}{R_j^{k+1}} \right| \Psi_{PV} \right\rangle = \frac{1}{r_0^{k+1}} \int_{r_0}^{r} r^k \phi_{4f} \phi_{PV} r^2 dr + \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r^{k+1}} \phi_{4f} \phi_{PV} r^2 dr. \tag{3.35}$$

Na equação considerada, $r_0 = R_j/2\beta_j$, e ϕ representa todas as funções de onda dos elétrons 4*f* dos lantanídeos e dos elétrons dos primeiros vizinhos. O segundo termo à direita da igualdade na equação (3.35) pode ser desprezado, já que a parte radial da função de onda dos elétrons 4*f* decai rapidamente com o aumento de *r* [90]. Assim, tem-se:

$$\left\langle \Psi_{4f} \left| \frac{r_i^k}{R_j^{k+1}} \right| \Psi_{PV} \right\rangle \cong \frac{1}{r_0^{k+1}} \int_{r_0}^{r} r^k \phi_{4f} \phi_{PV} r^2 dr = \frac{2\beta_j^{k+1}}{R_j^{k+i}} \langle r^k \rangle. \tag{3.36}$$

Substituindo na equação (3.34), obtém-se:

$$\langle \Psi_{4f} \mid H_{CC} \mid \Psi_{PV} \rangle = e^2 \sum\nolimits_{k,q,j} g_j \rho_j \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{2\beta_j^{k+1}}{R_j^{k+i}} \langle r^k \rangle Y_{kq}^*(\Omega j) C_q^k(i). \tag{3.37}$$

Para o SOM, o hamiltoniano do campo cristalino torna-se:

$$H_{CC} = e^2 \sum\nolimits_{i,k,q,j} \rho_j \left(2\beta_j\right)^{k+1} \gamma_q^k \langle r^k \rangle C_q^k(i), \tag{3.38}$$

onde:

$$B_q^k(SOM; j) = \rho_j \left(2\beta_j\right)^{k+1} \gamma_q^k \langle r^k \rangle = \rho_j \left(2\beta_j\right)^{k+1} B_q^k(CEM; j). \tag{3.39}$$

O fator β_j é dado por:

$$\beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_j}. \tag{3.40}$$

O sinal em ρ_j é escolhido conforme a localização do fator de carga: o sinal + indica que a carga efetiva está mais próxima do íon de primeiros vizinhos (PV), enquanto o sinal – se aplica ao caso oposto.

O recobrimento ρ entre as nuvens eletrônicas do íon central e dos primeiros vizinhos é determinado por:

$$\rho_j = \rho_0 \left(\frac{R_{min}}{R_j}\right)^n, \tag{3.41}$$

onde $\rho_0 = 0{,}05$ representa o recobrimento máximo entre os orbitais 4*f* dos íons lantanídeos com os elétrons *s* ou *p* dos PV [131]. O valor R_{min} corresponde à menor distância entre os primeiros vizinhos e o íon central, enquanto R_j é a distância para o j-ésimo primeiro

vizinho e o íon central. Experimentalmente, a potência *n* = 3,5 é frequentemente utilizada [132]. No entanto, o trabalho de Lima *et al.* [133] sugere n = 0,5 sendo este o valor adotado no presente estudo.

3.6.3 Parâmetro de forças e desdobramento máximo do campo cristalino

Para caracterizar quantitativamente a intensidade do campo cristalino em qualquer simetria, introduz-se uma grandeza que permita caracterizar a intensidade desse campo para qualquer tipo de simetria [126]. Essa grandeza é denominada parâmetro de força do campo cristalino (N_v), definido como uma métrica no espaço dos harmônicos esféricos, em termos dos parâmetros B_q^k [134]:

$$N_v = \left[\sum_{k,q} \left(B_q^k\right)^2 \left(\frac{4\pi^2}{2k+1}\right)\right]^{\frac{1}{2}}. \tag{3.42}$$

Com relação aos subníveis de energia que possuem espaçamento uniforme, algumas aproximações são necessárias para estabelecer a relação entre N_v e o desdobramento máximo do campo cristalino (ΔE) nos multipletos $^{2S+1}L_j$ [126]. Isso leva à seguinte equação:

$$\Delta E = \left[\frac{3g_a^2}{g(g_a+2)(g_a+1)\pi}\right]^{\frac{1}{2}} \left[\prod_k \left|\left\langle J \left| \sum_i C_q^k \right| J \right\rangle\right|\right]^{\frac{1}{3}} N_v. \tag{3.43}$$

Nessa expressão, g representa a degenerescência total dos multipletos $^{2S+1}L_j$, enquanto g_a corresponde à degenerescência efetivamente reduzida devido aos efeitos do campo cristalino, ou seja, o número de subníveis resultantes do desdobramento. *J* indica o momento angular total associado ao nível em análise, e a soma sobre i abrange todos os elétrons do íon Ln^{3+}. Dependendo da simetria local do sítio luminescente, temos $g = g_a$ para *J* par, e $g = 2g_a$ para *J* ímpar.

Para o caso específico de $J = 1$ no múltiplo $^7F_1$ dos íons Eu^{3+}, a equação (3.43) é reduzida a:

$$\Delta E = \left[\frac{ga}{g} \frac{\langle\, 7F_1 \mid C_2 \mid 7F_1 \,\rangle}{\pi(2+a^2)}\right]^{\frac{1}{2}} N_v. \tag{3.44}$$

Aqui, o parâmetro α quantifica o grau de desdobramento desses múltiplos, variando de 0 a 1, conforme descrito por [55]:

$$\alpha = \pm\sqrt{6}\left[\frac{E_b - \left(\frac{\Delta E}{2} + E_<\right)}{\frac{\Delta E}{2}}\right], \tag{3.45}$$

onde E_b é a energia correspondente ao baricentro do nível espectroscópico, $E_<$ é a energia do nível imediatamente inferior ao $^7F_1$, e ΔE refere-se ao desdobramento experimental do múltiplo $^7F_1$.

3.6.4 Método dos Primeiros Vizinhos Equivalentes

Embora o SOM tenha demonstrado bom desempenho na obtenção de parâmetros de campo cristalino para $k = 2$ e na reprodução do desdobramento experimental do nível de energia para $J = 1$, o modelo apresenta limitações em determinadas situações. Por esse motivo, é necessário recorrer ao Método dos Primeiros Vizinhos equivalentes (*Method of Equivalent Nearest Neighbors* – MENN), proposto por Santos [55], que é capaz de estimar a valência efetiva do íon central (g_j). Esse método estabelece algumas condições para o uso do SOM, buscando aprimorar a previsão das estruturas de níveis de energia e considerar o equilíbrio eletrostático no sítio luminescente do íon ativo. As condições são as seguintes:

i. Identificação dos primeiros vizinhos: Deve-se garantir que o sítio luminescente esteja em equilíbrio eletrostático. Isso requer a análise da simetria e do ambiente químico dos primeiros vizinhos, utilizando conceitos de equivalência derivados da teoria de grupos para refinar essa identificação.

ii. Previsão do desdobramento máximo (ΔE): O valor deve ser estimado com base em uma série de parâmetros fenomenológicos para g_j.

iii. Soma das valências dos vizinhos: A soma das valências (g_j) deve ser equivalente à valência do íon central ($\sum g_j = g_{Eu}$).

Além disso, é relevante destacar que a carga efetiva nas interações entre o íon európio e seus primeiros vizinhos não é, obrigatoriamente, igual a 3+. De acordo com o modelo Batista-Longo *Improve Model* (BLIM) [134], essa carga depende da distância entre Eu^{3+} e seus vizinhos mais próximos. A relação é descrita pela função gaussiana:

$$g_{Eu} = 3 + 14e^{-Ar^2}. \tag{3.46}$$

Nessa equação, $A = 0{,}5a_0^{-2}$, com *r* representando a distância em unidades de Bohr (a_0). Isso significa que a carga efetiva pode ser maior que 3+, o que torna a condição (*iii*) do MENN dependente do valor de g_{Eu} estimado pelo BLIM.

Um dos pontos fortes do SOM é que os parâmetros B_q^k podem ser obtidos de forma analítica, diferentemente de modelos como o de superposição [135,136], que exigem cálculos computacionais para determinar B_q^k. É importante destacar que o grande avanço do SOM é a inclusão, no PCEM de Bethe e Van Vleck, da sobreposição do integral $\langle 4f \mid NN \rangle$ (denotado como ρ_j), que reflete o caráter covalente das interações químicas entre terras raras e seus vizinhos imediatos.

O MENN se destaca ao aplicar o SOM definindo, de maneira otimizada, os melhores valores para as cargas efetivas (g_j) em cada interação entre o íon Ln e seus primeiros vizinhos. Entretanto, essas cargas ainda não possuem uma definição bem estabelecida de forma analítica. Por isso, o MENN recomenda que sejam escolhidas de acordo com a simetria e o equilíbrio eletrostático do sítio do Ln.

Outro modelo frequentemente usado é o de superposição de Newman [137], que utiliza parâmetros empíricos para obter informações sobre o ambiente local de íons de impureza em cristais a partir de dados experimentais. Ainda assim, o SOM é mais eficaz na incorporação direta de dados experimentais, o que o caracteriza como um método essencialmente fenomenológico.

3.7 Operações de simetria

Os desdobramentos dos níveis de energia dos íons Ln^{3+} revelam operações de simetria pontuais associadas ao íon central. Para compreendê-las de forma mais detalhada, é fundamental compreender os conceitos da teoria de grupos. Os grupos de simetria podem ser definidos por meio de um conjunto de operações específicas [83], que incluem:

a. C_n: Refere-se à rotação de 360° ao redor de um eixo fixo, conhecido como eixo de simetria principal. A operação C_1, que é uma rotação de 360°, é comum a todos os objetos e é denominada operação identidade (E).
b. σ_n: Representa a reflexão de uma estrutura sobre um plano. O índice *n* indica a orientação do plano de reflexão:

1. h: Quando o plano de reflexão é perpendicular ao eixo principal de simetria.
2. v: Quando o plano de reflexão está alinhado com o eixo de simetria principal.
3. d: Quando o plano de reflexão coincide com o eixo de simetria principal e serve como a bissetriz de dois eixos C_2, que são perpendiculares ao eixo principal.

c. i: Representa a operação de inversão através de um centro de simetria.

d. S_n: Refere-se a uma rotação de 360° ao redor de um eixo fixo, seguida de uma reflexão sobre um plano perpendicular ao eixo. Apenas valores pares de *n* são permitidos para essa operação.

Além disso, a notação de Schoenflies [138] possibilita a classificação dos grupos pontuais de simetria. Na **Tabela 2**, estão listados os grupos de simetria correspondentes aos sistemas cristalinos. Cada grupo é caracterizado por uma operação de simetria distinta. Importante notar que, à medida que a simetria de um grupo espacial diminui, mais parâmetros B_q^k e C_q^k são necessários para descrevê-lo, uma vez que surgem restrições nos valores de q no H_{CC}. Essas restrições são detalhadas na **Tabela 3**.

Tabela 2 – Classificação dos 32 grupos simétricos dos sistemas cristalográficos [123].

Grupos pontuais	Sistema Cristalino
C_i, C_1	Triclínico
C_{2h}, C_s, C_2	Monoclínico
D_{2h}, C_{2v}, D_2	Ortorrômbico
$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4$	Tetragonal
$D_{3d}, D_3, C_{3v}, C_3, S_6$	Trigonal
$D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C_6$	Hexagonal
O_h, T_d, O, T_h, T	Isométrico

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Walrand e Binnemans, 1996.

Tabela 3 – Restrições dos elementos de simetria sobre o número de valores de q permitidos na expansão do potencial do campo cristalino [123].

Elemento de simetria	**Restrição sobre q**
C_n (paralelo ao eixo principal)	q deve ser um múltiplo inteiro do número de rotação n, com a condição $q \leq k$.
σ_n (plano xy)	Não são permitidos termos com q par ou $q = 0$ para valores ímpares de k; termos com q ímpar não são permitidos para k par
σ_v (plano xz)	Termos imaginários são proibidos
i (centro de inversão)	Não há valores ímpares de k, o que implica ausência de intensidade de dipolo elétrico induzido por mistura de estados de paridade oposta
C_2' (paralelo ao eixo x ou ao eixo y)	Não são permitidos termos com $q = 0$ para valores ímpares de k; não há termos reais se $k + \|q\|$ for ímpar; não há termos imaginários se $k + \|q\|$ for par
S_n (paralelo ao eixo principal do cristal)	Não são permitidos termos com $q = 0$ para valores ímpares de k; não há termos com $q = n - dobro$ e $k + \|q\|$ ímpar; não há termos com $q = (2x + 1)n/2$ (onde x=0, 1, 2, ...) e $k + \|q\|$ par.

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Walrand e Binnemans, 1996.

3.8 Propriedades elásticas

O comportamento de um cristal sob a aplicação de uma carga externa é descrito por constantes elásticas, que representam propriedades fundamentais. Essas grandezas estão diretamente relacionadas à estabilidade mecânica e estrutural do sólido, além de fornecerem informações relevantes sobre as características das ligações químicas no material. Ademais, as constantes elásticas estão intimamente ligadas às equações de estado e aos espectros de fônons, influenciando propriedades termodinâmicas dos sólidos, como o calor específico, a condutividade térmica, o parâmetro de Grüneisen e a temperatura de Debye [35]. Para sistemas de simetria ortorrômbica, há nove constantes elásticas independentes na matriz de rigidez elástica C_{ij} que é obtida por [37]:

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix}. \tag{3.47}$$

Para determinar os elementos c_{ij}, utiliza-se o tensor adimensional de segunda ordem da deformação, ϵ_{ij}, para um corpo elástico em três dimensões, e o tensor de segunda ordem da tensão σ_{ij}, com dimensões de pressão, onde $i, j = 1, 2, 3$ representam

as três dimensões espaciais em um sistema de coordenadas convenientemente escolhido. A relação entre a tensão e a deformação é dada pelo tensor de quarta ordem C_{ijkl}, descrito como $\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl}$, adotando a convenção de Einstein de soma sobre índices repetidos $k, l = 1, 2, 3$ [36]. A notação matricial substitui a notação tensorial para simplificar os cálculos envolvidos. Portanto, o tensor C_{ijkl} é substituído por uma matriz C_{ij}, enquanto os tensores de tensão e deformação são representados por vetores, seguindo a prescrição de Voigt [38].

A estabilidade dos cristais é avaliada verificando as constantes elásticas. Para estruturas ortorrômbicas, as constantes elásticas são verificadas a partir de um conjunto específico de critérios de estabilidade baseados nas condições de energia de deformação positiva, dado por [37]:

$$\begin{gathered} c_{11} >, c_{22} > 0, c_{33} > 0, c_{44} > 0, c_{55} > 0, c_{66} > 0, \\ c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23}) > 0, \\ c_{11} + c_{22} - 2c_{12} > 0, c_{11} + c_{33} - 2c_{13} > 0, c_{22} + c_{33} - 2c_{23} > 0. \end{gathered} \tag{3.48}$$

As constantes elásticas c_{ij}, sugeridas por Voigt *et al*. [38], podem ser utilizadas para definir os valores dos módulos elásticos de um cristal. O módulo volumétrico de Voigt (K_V) e o módulo de cisalhamento de Voigt (G_V) são definidos pelas expressões:

$$K_V = \frac{1}{9}[c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23})]\,, \tag{3.49}$$

$$G_V = \frac{1}{15}[c_{11} + c_{22} + c_{33} - c_{12} - c_{23} - c_{13} + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66})], \tag{3.50}$$

De forma análoga, utilizam-se os elementos da matriz de conformidade S_{ij}, definida como o inverso da matriz de rigidez C_{ij}, para definir o módulo volumétrico (K_R) e o módulo de cisalhamento (G_R) derivados por Reuss [39] para cristais ortorrômbicos, determinados por:

$$\frac{1}{K_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{23} + S_{31} + S_{12}), \tag{3.51}$$

$$\frac{15}{G_R} = 4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{23} + S_{31} + S_{12}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}). \tag{3.52}$$

Hill demonstrou que as aproximações de Voigt e Reuss representam, respectivamente, os limites superior e inferior das propriedades elásticas de qualquer estrutura cristalina [40]. Logo, é utilizado a média aritmética dessas duas aproximações, denominada Voigt–Reuss–Hill (VRH), para determinar os módulos volumétrico (K_H) e de cisalhamento (G_H):

$$K = K_H = \frac{K_V + K_R}{2}, \tag{3.53}$$

$$G = G_H = \frac{G_V + G_R}{2}. \tag{3.54}$$

Finalmente, podemos obter o módulo de Young *E* e a razão de Poisson *v*, essenciais para caracterizar as propriedades mecânicas dos materiais e prever seu comportamento sob diferentes condições de carga e deformação, usando as seguintes relações de Hill [40]:

$$E = \frac{9KG}{3K + G}, \tag{3.55}$$

$$v = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)}. \tag{3.56}$$

3.9 Propriedades termodinâmicas

Próximo ao zero absoluto, um sólido pode ser descrito com alta precisão pelo modelo contínuo de Debye [34], que apresenta excelente concordância com os valores determinados experimentalmente via medidas de calor específico [44]. A determinação de θ_0(D), a temperatura característica de Debye no zero absoluto, é baseada nas constantes elásticas do material, estabelecendo relações com a temperatura de fusão, a capacidade calorifica e a força das ligações químicas [35]. No modelo de Debye, a expressão de θ_0(D) é expressa como [34]:

$$\theta_0(D) = \frac{h}{k_B}\left(\frac{9N}{4\pi V^2}\right)^{\frac{1}{3}} v_m, \tag{3.57}$$

onde *h* é a constante de Planck, k_B é a constante de Boltzmann, *N* é o número de Avogadro, *V* é o volume atômico, e v_m é a velocidade média do som. A velocidades média do som é determinada com base nas velocidades das ondas longitudinais (v_l) e transversais (v_t), utilizando as seguintes equações [45]:

$$v_m = \left(\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}\right)\right)^{-1/3}, \tag{3.58}$$

$$v_l = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}}, \tag{3.59}$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \tag{3.60}$$

onde ρ é a densidade do sólido, K é o módulo volumétrico (ou módulo de compressibilidade) e G é o módulo de cisalhamento. Os módulos K e G dependem exclusivamente das constantes elásticas.

A condutividade térmica tende a um valor mínimo, conhecido como condutividade térmica mínimo (κ_{min}), para temperaturas acima de θ_0(D), cujo cálculo pode ser realizado utilizando a seguinte relação demostrada por Clarke [46]:

$$\kappa_{min} \to 0.87 k_B N_A^{2/3} n^{1/3} E^{1/2} M^{1/3} \rho^{1/6} \to k_B \nu_m \left(\frac{M}{n\rho NA}\right)^{-2/3}, \tag{3.61}$$

onde n é o número de átomos por unidade de fórmula e E é o módulo de Young.

Para correlacionar o coeficiente de expansão térmica, o módulo de compressibilidade e o calor específico, utiliza-se o parâmetro de Grüneisen (γ), uma grandeza adimensional. Este parâmetro é essencial para descrever a expansão térmica de sólidos, resultante da anarmonicidade das forças interatômicas, e fornece um vínculo quantitativo entre propriedades térmicas e mecânicas [35]. Belomestnykh e Tesleva [139] propuseram uma expressão simplificada para γ em função da razão de Poisson (ν):

$$\gamma = \frac{3}{2}\frac{1+\nu}{2-3\nu}. \tag{3.62}$$

Essas relações destacam a relevância de θ_0(D) e γ no estudo das propriedades dos sólidos e suas implicações nas interações interatômicas e na estabilidade estrutural.

Diversos métodos podem ser empregados para determinar a capacidade calorífica, como o cálculo de fônos utilizando DFT [140] ou a análise de potenciais interatômicos com técnicas de aprendizado de máquina [141]. Entretanto, em condições de baixas temperaturas, é possível calcular a capacidade calorífica, C_v, com base no modelo de Debye [35], expresso pela seguinte equação [142]:

$$C_v = 3nk_B \left[4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{3\left(\frac{\theta_D}{T}\right)}{exp\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - 1}\right], \tag{3.63}$$

onde T representa a temperatura, e a função de Debye, $D(x)$, é dada por:

$$D(x) = \frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{t^3}{e^t - 1}\, dt. \tag{3.64}$$

3.10 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* – DFT) constitui uma das abordagens mais utilizadas no estudo das propriedades eletrônicas de sistemas condensados, especialmente em sólidos cristalinos. Seu desenvolvimento formal teve início com os trabalhos fundamentais de Hohenberg e Kohn [62], em 1964, e foi posteriormente aprimorado por Kohn e Sham [62], em 1965, estabelecendo as bases para o tratamento de sistemas multieletrônicos a partir de princípios mecânico quânticos.

Diferentemente da formulação tradicional da Mecânica Quântica, na qual o sistema é descrito por uma função de onda dependente das coordenadas de todos os elétrons, a DFT adota a densidade eletrônica como variável fundamental. Essa mudança de perspectiva implica uma simplificação significativa do problema, uma vez que a densidade eletrônica depende apenas de três coordenadas espaciais, independentemente do número de partículas do sistema [143]. Como consequência, há uma redução expressiva na complexidade computacional associada à descrição de sistemas com muitos elétrons.

A densidade eletrônica no estado fundamental pode ser obtida a partir da função de onda do sistema por meio de uma integração sobre as coordenadas de todos os elétrons, exceto uma, sendo expressa como:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = N \int |\Psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, \dots, \boldsymbol{r}_N|^2 d\boldsymbol{r}_2 d\boldsymbol{r}_3 \dots d\boldsymbol{r}_N, \tag{3.65}$$

onde *N* representa o número total de elétrons. Essa grandeza contém, em princípio, toda a informação necessária para descrever as propriedades do sistema no estado fundamental.

As ideias que fundamentam a DFT possuem raízes em modelos anteriores, como o desenvolvido por Thomas e Fermi no final da década de 1920, que já utilizava a densidade eletrônica como variável central [144]. No entanto, foi apenas com os teoremas de Hohenberg e Kohn que se estabeleceu rigorosamente que a energia total de um sistema eletrônico é um funcional único da densidade eletrônica, o que consolidou a DFT como um dos pilares da física da matéria condensada e da química computacional moderna [61].

3.10.1 O problema quântico de muitos corpos

A descrição teórica de sistemas formados por um grande número de partículas interagentes constitui um dos problemas centrais da Mecânica Quântica [145]. Em particular, no estudo de sólidos e sistemas multieletrônicos, o objetivo fundamental consiste em determinar as propriedades eletrônicas a partir de uma formulação microscópica baseada nas interações entre elétrons e núcleos atômicos.

Nesse contexto, o ponto de partida é a equação de Schrödinger independente do tempo, que descreve o estado quântico do sistema como:

$$\hat{H}\Psi(\{\boldsymbol{r}_i\},(\boldsymbol{R}_j\}) = E\Psi(\{\boldsymbol{r}_i\},\{\boldsymbol{R}_j\}), \tag{3.66}$$

onde $\hat{H}$ representa o operador hamiltoniano total, E é a energia do sistema e Ψ é a função de onda, a qual depende simultaneamente das coordenadas espaciais dos N elétrons $\{r_i\}$ e dos M núcleos $\{R_j\}$, além das variáveis de spin associadas aos elétrons.

O hamiltoniano não relativístico de um sistema de muitos corpos pode ser expresso como a soma das contribuições cinéticas e potenciais associadas às partículas do sistema:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\boldsymbol{\nabla}^2_{\boldsymbol{R}_i}}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\boldsymbol{\nabla}^2_{\boldsymbol{r}_i}}{m_i} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}\frac{e^2 Z_i}{|\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2 Z_i Z_j}{|\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j|}. \tag{3.67}$$

Os dois primeiros termos correspondem às energias cinéticas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente. Os três termos restantes representam as interações coulombianas: atração elétron-núcleo, repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo.

De forma compacta, o hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \tag{3.68}$$

onde cada termo representa, respectivamente, as energias cinéticas dos núcleos e dos elétrons e as contribuições potenciais associadas às interações do sistema.

Apesar de sua forma relativamente simples, a equação de Schrödinger associada a esse hamiltoniano não pode ser resolvida analiticamente para sistemas reais. A principal dificuldade reside no fato de que a função de onda depende simultaneamente de todas as coordenadas eletrônicas e nucleares, caracterizando um problema com *3(N+M)* graus de liberdade acoplados. Além disso, as interações elétron-elétron introduzem efeitos de

correlação que impedem a separação da função de onda em termos independentes de uma única partícula.

Como consequência, a resolução exata desse problema torna-se inviável para sistemas contendo muitos elétrons, sendo necessário recorrer a diferentes níveis de aproximação. Essas aproximações têm como objetivo reduzir a complexidade do problema original, preservando, ao mesmo tempo, os aspectos físicos mais relevantes.

Entre as simplificações mais importantes, destaca-se a aproximação de Born-Oppenheimer [146], que permite separar o movimento dos núcleos e dos elétrons, reduzindo significativamente a complexidade do problema quântico de muitos corpos. A partir dessa aproximação, torna-se possível tratar a dinâmica eletrônica em um potencial efetivo gerado pelos núcleos, constituindo um passo fundamental para o desenvolvimento de métodos de cálculos de estrutura eletrônica baseados em DFT.

3.10.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A complexidade do problema quântico de muitos corpos pode ser significativamente reduzida por meio da aproximação de Born-Oppenheimer, a qual se baseia na grande diferença de massa entre elétrons e núcleos atômicos [146]. Como os núcleos são muito mais massivos, seu movimento ocorre em uma escala de tempo muito mais lenta quando comparado ao movimento eletrônico. Dessa forma, pode-se considerar que os elétrons se ajustam quase instantaneamente às posições dos núcleos.

Sob essa hipótese, os graus de liberdade eletrônicos e nucleares podem ser tratados separadamente. Em particular, assume-se que, para o cálculo da estrutura eletrônica, os núcleos permanecem fixos em posições bem definidas. Como consequência direta dessa aproximação, o termo de energia cinética nuclear pode ser desprezado, enquanto a interação núcleo-núcleo passa a contribuir apenas como uma constante para uma dada configuração nuclear.

Aplicando essa aproximação ao hamiltoniano completo apresentado na seção anterior, obtém-se um hamiltoniano efetivo para os elétrons da forma:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla_{\boldsymbol{r}_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}\frac{e^2 Z_i}{|\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|}, \tag{3.69}$$

onde as posições nucleares $\{R_j\}$ são tratadas como parâmetros fixos. De forma simplificada, esse hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}. \quad (3.70)$$

Com essa separação, a equação de Schrödinger passa a ser resolvida apenas para o sistema eletrônico, considerando os núcleos como fontes de um potencial externo estático. A energia total do sistema pode então ser obtida como a soma da energia eletrônica e da energia de repulsão entre os núcleos, esta última dependendo apenas da geometria da estrutura [146].

Apesar da simplificação introduzida, o problema eletrônico ainda envolve interações de muitos corpos devido ao termo de repulsão elétron-elétron, o que impede sua solução exata para sistemas reais. Nesse contexto, métodos de cálculos de estrutura eletrônica baseados em DFT, surgem como ferramentas fundamentais para tratar esse problema de forma aproximada, mantendo uma descrição quântica consistente e computacionalmente viável [147].

3.10.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A base formal da DFT é estabelecida pelos teoremas de Hohenberg e Kohn, os quais demonstram que a densidade eletrônica é suficiente para descrever completamente o estado fundamental de um sistema quântico de muitos corpos [61].

O primeiro teorema estabelece que a densidade eletrônica no estado fundamental, $\rho(\boldsymbol{r})$, determina unicamente o potencial externo $v_{ext}(\boldsymbol{r})$, exceto por uma constante aditiva. Como o potencial externo define completamente o hamiltoniano do sistema, conclui-se que todas as propriedades físicas são funcionais únicos da densidade eletrônica.

O segundo teorema introduz um princípio variacional, segundo o qual a densidade eletrônica correta do estado fundamental é aquela que minimiza o funcional de energia total. Dessa forma, qualquer densidade leva a uma energia maior ou igual à energia do estado fundamental, ou seja,

$$E[\rho] \geq E_0. \quad (3.71)$$

A energia total do sistema pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica na forma geral

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho], \quad (3.72)$$

onde $T[\rho]$ representa a energia cinética dos elétrons, $V_{ee}[\rho]$ a interação elétron-elétron e $V_{ext}[\rho]$ o potencial externo, que descreve a interação dos elétrons com os núcleos e eventuais campos aplicados. Esse termo pode ser expresso como

$$V_{ext}[\rho] = \int v_{ext}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}. \tag{3.73}$$

A energia cinética eletrônica pode ser decomposta em uma contribuição associada a um sistema de partículas não interagentes e um termo corretivo que incorpora os efeitos de troca e correlação, isto é,

$$T[\rho] = T_s[\rho] + \Delta T[\rho]. \tag{3.74}$$

De forma análoga, a interação elétron-elétron pode ser separada em uma contribuição clássica, conhecida como termo de Hartree, e um termo adicional que contém os efeitos quânticos de troca e correlação:

$$V_{ee}[\rho] = V_H[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]. \tag{3.75}$$

Substituindo essas decomposições na expressão da energia total, obtém-se

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + \int v_{ext}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]. \tag{3.76}$$

Os termos adicionais $\Delta T[\rho]$ e $\Delta V_{ee}[\rho]$ são, então, reunidos em um único funcional, denominado energia de troca e correlação,

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]. \tag{3.77}$$

Dessa forma, a energia total do sistema pode ser escrita na forma final

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v_{ext}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}. \tag{3.78}$$

Os termos $T_s[\rho]$, $V_H[\rho]$ e $E_{xc}[\rho]$ compõem o chamado funcional universal de Hohenberg-Kohn, uma vez que não dependem explicitamente do potencial externo. Assim, o funcional energia total pode ser expressa como

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int v_{ext}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}, \tag{3.79}$$

em que $F_{HK}[\rho]$ representa o funcional universal. Apesar da generalidade dessa formulação, a forma exata do funcional de troca e correlação não é conhecida, o que torna necessária a introdução de aproximações.

3.10.4 Formalismo de Kohn-Sham

Apesar da importância dos teoremas de Hohenberg e Kohn, eles não fornecem uma forma explícita para o funcional da energia total, o que limita sua aplicação prática. Para contornar essa dificuldade, Kohn e Sham propuseram um formalismo que permite tratar o problema de muitos corpos de maneira mais acessível, substituindo o sistema real de partículas interagentes por um sistema fictício de partículas não interagentes [62].

Nesse formalismo, considera-se um conjunto de elétrons independentes que se movem sob a ação de um potencial efetivo, construído de modo que a densidade eletrônica desse sistema auxiliar seja idêntica à densidade do estado fundamental do sistema real. Essa abordagem constitui uma das principais vantagens da DFT, pois transforma um problema de muitos corpos em um problema efetivo de uma única partícula.

O funcional energia total do sistema, no formalismo de Kohn-Sham, pode ser escrita como:

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v_{ext}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}, \tag{3.80}$$

onde $T_s[\rho]$ representa a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes, $V_H[\rho]$ é o termo de Hartree associado à interação coulombiana clássica, $E_{xc}[\rho]$ corresponde à energia de troca e correlação e o último termo descreve a interação dos elétrons com o potencial externo.

O potencial efetivo, responsável por governar o movimento dos elétrons no sistema auxiliar, é definido como:

$$V_{eff}(\boldsymbol{r}) = V_H(\boldsymbol{r}) + V_{ext}(\boldsymbol{r}) + V_{xc}(\boldsymbol{r}), \tag{3.81}$$

em que o potencial de troca e correlação é obtido a partir da derivada funcional da energia de troca e correlação em relação à densidade eletrônica:

$$V_{xc}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})}. \tag{3.82}$$

Com essa definição, o problema é reduzido à resolução de um conjunto de equações de uma partícula, conhecidas como equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(\boldsymbol{r})\right]\phi_i^{KS}(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\phi_i^{KS}(\boldsymbol{r}), \tag{3.83}$$

onde $\phi_i^{Ks}(\boldsymbol{r})$ são os orbitais de Kohn-Sham e ε_i os respectivos autovalores de energia.

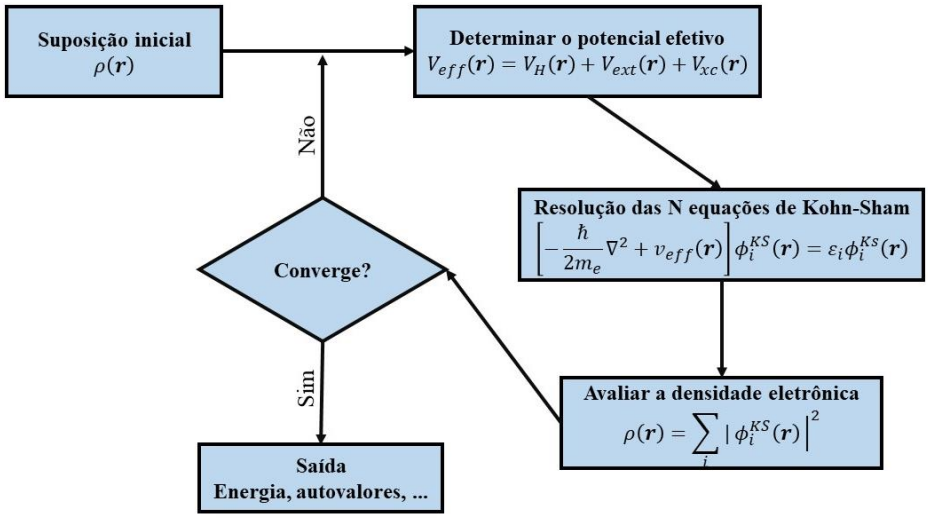
A densidade eletrônica do sistema é então construída a partir desses orbitais, sendo dada por:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i |\,\phi_i^{KS}(\boldsymbol{r})|^2. \tag{3.84}$$

As equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de forma autoconsistente, uma vez que o potencial efetivo depende da densidade eletrônica, que por sua vez depende dos orbitais obtidos a partir desse mesmo potencial. Esse processo iterativo, conhecido como ciclo autoconsistente (*Self-Consistent Field* – SCF), inicia-se com uma densidade

eletrônica inicial, a partir da qual é construído o potencial efetivo. Em seguida, resolvem-se as equações de Kohn-Sham para obtenção dos orbitais eletrônicos e, consequentemente, de uma nova densidade eletrônica. Essa nova densidade é então comparada com a anterior e, caso não satisfaça um critério de convergência previamente estabelecido, é utilizada para reconstruir o potencial efetivo, reiniciando o ciclo. De forma esquemática, esse processo iterativo pode ser representado por meio de um fluxograma, conforme ilustrado na **Figura 10**, no qual são destacadas as etapas de construção do potencial efetivo, resolução das equações de Kohn-Sham, atualização da densidade eletrônica e verificação do critério de convergência. Esse procedimento é repetido até que a densidade eletrônica de entrada e a densidade obtida ao final do ciclo coincidam dentro de um critério de tolerância, caracterizando a autoconsistência do problema.

Figura 10 – Diagrama do ciclo auto-consistente utilizado na obtenção das soluções das equações de Kohn–Sham.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

3.10.5 Aproximações para a energia de troca e correlação

Apesar dos avanços introduzidos pelo formalismo de Kohn-Sham [62], a aplicabilidade prática da DFT depende do conhecimento do funcional de troca e correlação, $E_{xc}[\rho]$, o qual incorpora os efeitos quânticos associados à interação entre os elétrons que não são descritos pelo termo clássico de Hartree [148]. No entanto, a forma exata desse funcional permanece desconhecida, constituindo a principal limitação da DFT. Dessa forma, torna-se necessário recorrer a aproximações para a energia de troca e

correlação, sendo essa escolha um fator determinante para a exatidão dos resultados obtidos.

Ao longo dos anos, diversas aproximações foram desenvolvidas com o objetivo de descrever, de maneira cada vez mais realista, os efeitos de troca e correlação em diferentes sistemas físicos. Entre as aproximações mais utilizadas, destacam-se a Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation* – LDA) [149] e a Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation* – GGA) [150,151], amplamente empregadas em cálculos de primeiros princípios. Essas abordagens diferem principalmente na forma como a densidade eletrônica e suas variações espaciais são incorporadas na construção do funcional de troca e correlação. Além dessas, outras estratégias mais sofisticadas vêm sendo propostas, como funcionais híbridos [152] e métodos que introduzem correções adicionais para sistemas fortemente correlacionados. No entanto, neste trabalho, serão abordadas principalmente as aproximações LDA e GGA, devido à sua ampla aplicação e relevância no estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de materiais.

3.10.6 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A LDA, proposta por Kohn e Sham [62], constitui a forma mais simples de aproximação para o funcional de troca e correlação. A ideia central dessa abordagem consiste em assumir que um sistema eletrônico não homogêneo pode ser descrito localmente como um gás homogêneo de elétrons [145]. Nesse contexto, considera-se que a densidade eletrônica varia lentamente no espaço, de modo que, em cada ponto $\boldsymbol{r}$, a energia de troca e correlação pode ser aproximada pela energia de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade local. Dessa forma, o funcional energia de troca e correlação na aproximação LDA pode ser escrito como

$$E_{sc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\boldsymbol{r})\varepsilon_{xc}\big(\rho(\boldsymbol{r})\big)d\boldsymbol{r}, \tag{3.85}$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ representa a energia de troca e correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons de densidade ρ. Esse termo pode ser decomposto em contribuições de troca e de correlação, isto é,

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho), \tag{3.86}$$

sendo a energia de troca conhecida analiticamente para o gás homogêneo de elétrons, enquanto a energia de correlação é geralmente obtida por meio de métodos numéricos, como simulações de Monte Carlo quântico [153].

A LDA pode ser estendida para sistemas spin-polarizados, dando origem à chamada Aproximação da Densidade de Spin Local (*Local Spin Density Approximation* – LSDA), na qual a densidade eletrônica é tratada separadamente para os spins ↑ e ↓ [154].

Em termos de desempenho, a LDA apresenta bons resultados na descrição de propriedades estruturais e eletrônicas de sistemas nos quais a densidade eletrônica varia de forma suave, como em metais e sólidos cristalinos [145]. No entanto, essa aproximação tende a superestimar a interação entre os elétrons, resultando, por exemplo, em valores subestimados para parâmetros de rede e em uma descrição inadequada de sistemas com elétrons fortemente localizados, como aqueles envolvendo orbitais *d* e *f* [155].

3.10.7 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Uma melhoria natural em relação à LDA consiste em levar em consideração a não uniformidade da densidade eletrônica. Nesse contexto, surge a GGA, na qual o funcional de troca e correlação passa a depender não apenas da densidade eletrônica local, mas também do seu gradiente espacial [150].

O funcional de troca e correlação na aproximação GGA pode ser escrito, de forma geral, como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\boldsymbol{r})\varepsilon_{xc}\big(\rho(\boldsymbol{r}), \nabla\rho(\boldsymbol{r})\big)d\boldsymbol{r}, \tag{3.87}$$

onde ε_{xc} depende explicitamente da densidade eletrônica e de seu gradiente $\nabla\rho(\boldsymbol{r})$.

Diversas parametrizações do funcional GGA foram propostas ao longo dos anos, podendo ser classificadas, de maneira geral, em abordagens empíricas [156] e não empíricas [150]. Entre os funcionais mais utilizados, destacam-se aqueles desenvolvidos por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE), amplamente empregados em cálculos baseados em DFT [57–59].

Uma modificação importante dessa parametrização é o funcional Perdew-Burke-Ernzerhof revisado para sólidos (PBEsol), desenvolvido com o objetivo de melhorar a descrição de propriedades estruturais em sistemas condensados [151]. O PBEsol restaura, de forma mais adequada, o comportamento do limite de densidade lentamente variável,

resultando em uma melhor estimativa de parâmetros de rede, volumes de equilíbrio e propriedades elásticas quando comparado ao PBE padrão.

3.10.8 Funções de base: Ondas planas

No formalismo de Kohn-Sham, a solução das equações eletrônicas requer a escolha de um conjunto de funções de base adequado para a expansão dos orbitais eletrônicos. Os orbitais de Kohn-Sham são representados como uma combinação linear de ondas planas, que constituem uma base natural para sistemas periódicos [60,157].

Dessa forma, cada orbital de Kohn-Sham pode ser escrito como:

$$\varphi_i(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{G}} C_{i,\boldsymbol{G}} e^{i\boldsymbol{G}.\boldsymbol{r}} \tag{3.88}$$

onde $C_{i,\boldsymbol{G}}$ são os coeficientes de expansão e $\boldsymbol{G}$ representa os vetores da rede recíproca associados à periodicidade do cristal [157].

A escolha de ondas planas como conjunto de base apresenta vantagens importantes, especialmente para sólidos cristalinos, uma vez que essas funções são ortogonais, completas e independentes da posição dos átomos, o que simplifica significativamente o tratamento matemático do problema. Além disso, essa representação permite uma descrição sistematicamente convergente da função de onda, controlada por um único parâmetro conhecido como energia de corte (*cutoff*) [157]. Na prática, a expansão em ondas planas é truncada, incluindo apenas os termos que satisfazem a condição

$$\frac{\hbar^2|\boldsymbol{G}|^2}{2m} \leq E_{cut}, \tag{3.89}$$

onde E_{cut} é a energia de corte, que determina o número de ondas planas utilizadas na expansão. Valores maiores de *Ecut* resultam em maior precisão na descrição dos orbitais eletrônicos, porém com aumento do custo computacional [157,158].

Apesar de suas vantagens, a representação das funções de onda por meio de ondas planas pode exigir um número elevado de funções de base para descrever adequadamente as rápidas variações da função de onda na região próxima aos núcleos atômicos. Para tornar essa representação computacionalmente mais eficiente, são utilizados pseudopotenciais, que substituem a interação entre os elétrons de valência e o núcleo, incluindo os efeitos dos elétrons de caroço, por um potencial efetivo mais suave. Dessa

forma, torna-se possível representar as funções de onda dos elétrons de valência com um número finito e computacionalmente tratável de ondas planas [60].

3.10.9 Pseudopotenciais

No âmbito da DFT, a utilização de pseudopotenciais constitui uma aproximação fundamental para a descrição eficiente de sistemas multieletrônicos. Nessa abordagem, apenas os elétrons de valência são tratados explicitamente, enquanto os elétrons de caroço são incorporados em um potencial efetivo que atua sobre os elétrons de valência [60].

Dessa forma, o potencial efetivo que atua no sistema pode ser expresso como:

$$V_{eff}(\boldsymbol{r}) = V_{ps}(\boldsymbol{r}) + V_H(\boldsymbol{r}) + V_{xc}(\boldsymbol{r}), \tag{3.90}$$

onde $V_{ps}(\mathbf{r})$ representa o pseudopotencial associado à interação elétron-núcleo, $V_H(\mathbf{r})$ é o potencial de Hartree e $V_{xc}(\mathbf{r})$ corresponde ao potencial de troca e correlação.

A construção de pseudopotenciais consiste em substituir a interação entre os elétrons de valência e o núcleo, incluindo os efeitos dos elétrons de caroço, por um potencial efetivo mais suave. Associada a esse potencial, a função de onda dos elétrons de valência é substituída por uma pseudo-função de onda suavizada na região próxima ao núcleo, que reproduz a função de onda de referência fora de um determinado raio de corte. Essa abordagem reduz o custo computacional associado à descrição dos elétrons de valência, mantendo uma descrição adequada das propriedades eletrônicas relevantes [157].

Diferentes tipos de pseudopotenciais podem ser empregados, sendo os mais comuns os pseudopotenciais de norma conservada (*norm-conserving*) e os pseudopotenciais *ultrasoft*. Os pseudopotenciais de norma conservada impõem a conservação da norma da função de onda na região interna ao raio de corte, garantindo maior rigor formal e boa transferibilidade entre diferentes ambientes químicos. No entanto, essa restrição geralmente implica na necessidade de utilizar energias de corte mais elevadas.

Por outro lado, os pseudopotenciais *ultrasoft* relaxam a condição de conservação da norma, permitindo uma descrição mais flexível da função de onda eletrônica. Como consequência, é possível utilizar um número menor de funções de base, reduzindo significativamente o custo computacional sem perda substancial de precisão [60].

Uma abordagem amplamente empregada em códigos modernos consiste na geração dinâmica de pseudopotenciais, conhecida como *On-The-Fly Generated* (OTFG)

[60]. Nesse método, os pseudopotenciais são construídos diretamente a partir das configurações eletrônicas dos átomos no início do processo de cálculo, podendo ser formulados tanto na forma de norma conservada quanto *ultrasoft* [60]. Essa estratégia proporciona maior flexibilidade e consistência na descrição dos sistemas estudados, sendo particularmente útil em cálculos de primeiros princípios.

3.10.10 Estrutura de bandas e densidade de estados

Uma vez definidos o conjunto de base em ondas planas e os pseudopotenciais empregados na descrição do sistema, a solução das equações de Kohn–Sham fornece diretamente os autovalores eletrônicos $E_n(\boldsymbol{k})$, que representam as energias dos estados eletrônicos distribuídos no espaço recíproco [62]. A representação dessas energias ao longo de direções de alta simetria da zona de Brillouin define a estrutura de bandas eletrônicas [159], a qual constitui a base para a análise das propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais.

A partir da estrutura de bandas, é possível identificar as regiões ocupadas (banda de valência) e desocupadas (banda de condução), bem como determinar o gap de energia E_g, que corresponde à diferença entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução. Esse parâmetro desempenha papel fundamental na determinação do comportamento dielétrico e óptico do material, uma vez que define a energia mínima necessária para a ocorrência de transições eletrônicas interbanda.

Os autovalores $E_v^{\boldsymbol{k}}$ e $E_c^{\boldsymbol{k}}$, associados aos estados de valência e condução, respectivamente, são utilizados diretamente na descrição das transições eletrônicas induzidas por radiação eletromagnética. Em particular, a diferença $E_c^{\boldsymbol{k}} - E_v^{\boldsymbol{k}}$ define a energia dos fótons capazes de promover excitações eletrônicas, sendo essa grandeza central para a interpretação da resposta óptica apresentada na seção seguinte.

De forma complementar, a densidade de estados (DOS) descreve a distribuição dos níveis eletrônicos em função da energia, sendo definida como:

$$D(E) = \sum_{n,\boldsymbol{k}} \delta(E - E_n(\boldsymbol{k})). \tag{3.91}$$

Na prática, essa função é obtida numericamente com o uso de técnicas de alargamento, permitindo uma representação contínua da distribuição eletrônica. A decomposição da DOS em contribuições atômicas e orbitais, denominada densidade de

estados projetada (PDOS), possibilita identificar a natureza dos estados eletrônicos em diferentes regiões de energia, especialmente próximos às bordas de banda.

Essa análise é particularmente importante para a interpretação das propriedades ópticas, pois permite associar os processos de absorção e as transições interbanda a orbitais específicos. Em sistemas contendo elementos com orbitais parcialmente ocupados, como estados *d*, a hibridização com orbitais de outros átomos pode modificar significativamente a posição das bandas e o valor do gap de energia, influenciando diretamente a resposta dielétrica e espectral do material.

3.10.11 Propriedades ópticas

A interação entre a radiação eletromagnética e a estrutura eletrônica de sólidos pode ser descrita, no âmbito da DFT, a partir da resposta dielétrica dependente da frequência. As propriedades ópticas lineares são obtidas a partir da função dielétrica complexa:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \tag{3.92}$$

onde $\varepsilon_1(\omega)$ e $\varepsilon_2(\omega)$ representam, respectivamente, as partes real e imaginária da função dielétrica [160–162].

A parte imaginária $\varepsilon_2(\omega)$ está diretamente associada às transições eletrônicas interbanda e pode ser calculada a partir da teoria de perturbação dependente do tempo, considerando transições entre estados ocupados e desocupados:

$$\varepsilon_2(\omega) \propto \sum_{v,c,\boldsymbol{k}} \left|\langle \psi_c^{\boldsymbol{k}} | \hat{e}.\boldsymbol{r} | \psi_v^{\boldsymbol{k}} \rangle\right|^2 \delta\left(E_c^{\boldsymbol{k}} - E_v^{\boldsymbol{k}} - \hbar\omega\right), \tag{3.93}$$

onde *v* e *c* denotam estados de valência e condução, respectivamente, $\boldsymbol{k}$ é o vetor de onda na zona de Brillouin e $\hat{e}$ é o vetor de polarização da luz incidente [161,163].

A parte real da função dielétrica, $\varepsilon_1(\omega)$, é obtida a partir da relação de Kramers–Kronig:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{\infty} \frac{\omega'\varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \tag{3.94}$$

onde $\mathcal{P}$ indica o valor principal da integral [160,162].

A partir da função dielétrica complexa, é possível determinar diversas grandezas ópticas relevantes. O índice de refração complexo é definido como:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega), \tag{3.95}$$

sendo relacionado à função dielétrica por:

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}, \tag{3.96}$$

onde $n(\omega)$ é o índice de refração e $k(\omega)$ o coeficiente de extinção [162].

O coeficiente de absorção óptica, $\alpha(\omega)$, pode ser expresso como:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega), \tag{3.97}$$

o qual descreve a capacidade do material em absorver fótons incidentes [161,164].

A refletividade, $R(\omega)$, que representa a fração da radiação incidente refletida pela superfície do material, é dada por:

$$R(\omega) = \left| \frac{\tilde{n}(\omega) - 1}{\tilde{n}(\omega) + 1} \right|^2, \tag{3.98}$$

enquanto a condutividade óptica $\sigma(\omega)$ pode ser obtida a partir da função dielétrica por:

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2(\omega) \tag{3.99}$$

em unidades apropriadas [163,165].

Outra grandeza importante é a função de perda de energia, $L(\omega)$, que descreve a energia dissipada por elétrons rápidos ao atravessar o material:

$$L(\omega) = Im\left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)}\right). \tag{3.100}$$

Essa função está associada a excitações coletivas, como plásmons, sendo caracterizada por picos em frequências onde $\varepsilon_1(\omega) \approx 0$ e $\varepsilon_2(\omega)$ é pequena [162,165].

4. Metodologia

4.1 Simulação dos parâmetros estruturais dos silicatos Na_2MSiO_4 (M = Mg e Zn)

Este trabalho tem como ponto inicial o ajuste dos parâmetros de potenciais de interação a 0 K, visando calcular as propriedades da rede cristalina e as energias da rede e de solução para defeitos intrínsecos e extrínsecos. Essa etapa envolve o desenvolvimento de um novo conjunto de potenciais interatômicos de curto alcance para simular as estruturas dos óxidos precursores dos silicatos Na_2MSiO_3 (M = Mg e Zn). O programa GULP [48] foi empregado para ajustar os conjuntos de potenciais, buscando reproduzir as estruturas cristalinas de cada matriz com base em suas características específicas, de forma a alcançar valores próximos aos resultados experimentais.

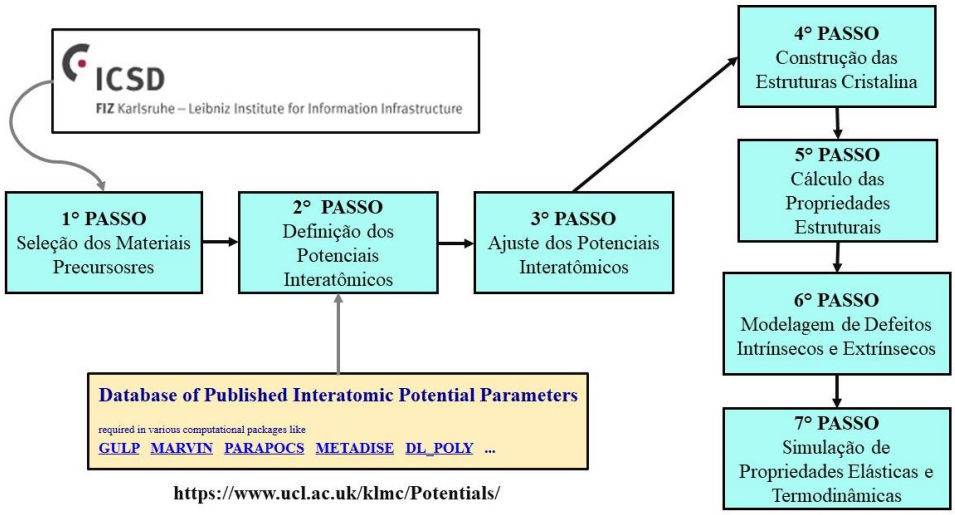
Embora a literatura apresente uma variedade de potenciais interatômicos para simulação de compostos cristalinos [166–168], neste estudo optou-se pela aplicação do potencial de Buckingham [169] para modelar as interações Na–O, Mg–O, Zn–O, Si–O e O–O, tomando como base os potenciais relatados e disponíveis no *Database of Published Interatomic Potential Parameters* [170]. A escolha desse potencial fundamenta-se em sua adequação às propriedades estruturais das matrizes de silicatos Na_2MSiO_4, considerando seu caráter predominantemente iônico. Além disso, foram simuladas as interações entre os pares európio-oxigênio (Eu^{2+}–O e Eu^{3+}–O). As simulações estruturais foram realizadas de forma iterativa, utilizando parâmetros de rede e grupos espaciais específicos, até que as propriedades calculadas apresentassem erros mínimos em relação aos dados experimentais.

Os potenciais de curto alcance desenvolvidos para os óxidos precursores e para os silicatos Na_2MSiO_4 (M = Mg e Zn) basearam-se na metodologia de ajuste empírico de parâmetros. Esta abordagem inicia-se com uma estimativa inicial dos potenciais, que são refinados iterativamente para alinhar os dados simulados com os valores experimentais disponíveis no *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD): Na_2MgSiO_4 – ICSD: 84563 [74] e Na_2ZnSiO_4 – ICSD: 83312 [27].

As etapas para a parametrização dos potenciais interatômicos foram organizadas em um fluxograma, apresentado na **Figura 11**, que detalha o processo completo de simulação atomística. Este fluxograma abrange desde a seleção dos óxidos precursores

até a modelagem das matrizes de silicatos Na_2MSiO_4 (M = Mg e Zn), englobando passos como a definição inicial e o ajuste dos potenciais interatômicos, a construção da estrutura cristalina, o cálculo de propriedades estruturais, elásticas e termodinâmicas, e a análise de defeitos intrínsecos e extrínsecos. A metodologia adotada fundamenta-se na estratégia de Mott e Littleton [113], implementada por meio do programa GULP [48].

Figura 11– Fluxograma representando as etapas realizadas no processo de simulação atomística.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Com os potenciais de curto alcance ajustados, foram calculadas as propriedades elásticas e termodinâmicas, bem como os defeitos intrínsecos e extrínsecos nos sítios cristalográficos das matrizes. A partir desses resultados, foram descritos os mecanismos de compensação de carga associados à incorporação de íons de európio nos sítios das matrizes hospedeiras, detalhando as reações de defeitos para cada estrutura simulada.

4.2 Estudo do campo cristalino em Na_2MSiO_4 (M = Mg e Zn)

A segunda etapa deste estudo envolveu a análise do espectro de emissão da estrutura $Na_2MSiO_4:Eu^{3+}$, com base nos dados de fotoluminescência disponíveis na literatura [7,11]. Esses dados foram comparados com os resultados obtidos por simulações atomísticas, visando identificar o sítio cristalográfico mais energeticamente favorável para a acomodação do dopante. Nesse contexto, foi realizada uma análise espectroscópica que incluiu a verificação das operações de simetria utilizando a teoria de grupos, com o objetivo de determinar a simetria local mais provável para o lantanídeo.

Essa indicação foi feita considerando a quantidade de parâmetros de campo cristalino não-nulos associados a cada simetria.

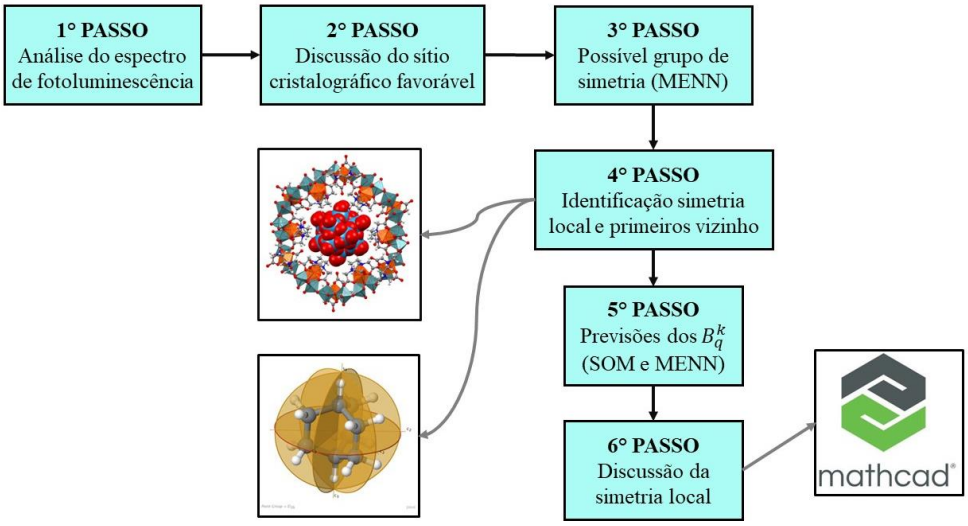
Com base nas premissas do MENN, um conjunto de fatores de carga foi utilizado para reproduzir, com alta precisão, os subníveis de energia dos multipletos do Eu^{3+} e seus desdobramentos espectrais. Ao comparar esses dados teóricos com os experimentais, o modelo se mostrou eficaz em indicar a simetria local e em aprimorar a compreensão do comportamento espectral do lantanídeo inserido na matriz hospedeira. Além disso, os parâmetros de campo cristalino foram analisados e a simetria local da estrutura foi discutida em detalhe.

Esta etapa do estudo foi realizada seguindo os passos resumidos na **Figura 12**, conforme detalhado a seguir:

i. Análise do espectro de fotoluminescência do Na_2MSiO_4 (M = Mg e Zn) dopados com Eu^{3+} disponíveis na literatura.
ii. Discussão sobre o sítio cristalográfico mais favorável para o Eu^{3+}, com base nos resultados das simulações atomísticas do Na_2MSiO_4:Eu^{3+}.
iii. Determinação do grupo de simetria mais provável para o íon Eu^{3+} inserido na matriz hospedeira, visando a previsão dos parâmetros de campo cristalino com o uso do MENN.
iv. Identificação do eixo com maior número de operações de simetria no sítio mais provável, utilizando o programa *Mercury*^{TM} [171] e arquivos de dados gerados pelo GULP.
v. Listagem das posições espaciais e dos ângulos de distorção relacionados aos primeiros vizinhos do Eu^{3+}.
vi. Cálculo do número de vizinhos (N_v) e previsão dos parâmetros B_q^k, com base no modelo de soma de operadores múltiplos (SOM), complementado pelo MENN, utilizando o programa *MathCad*^{TM} [172].
vii. Previsão dos desdobramentos completos dos subníveis de energia do $^7F_1$.
viii. Discussão detalhada sobre a simetria local do Na_2MSiO_4:Eu^{3+}.

Este processo forneceu informações importantes para a interpretação dos dados espectrais e para a caracterização da interação entre o dopante e a matriz hospedeira, contribuindo para o entendimento dos fenômenos luminescentes observados.

Figura 12 – Fluxograma detalhado das etapas para a análise espectroscópica do $Na_2MSiO_4:Eu^{3+}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

.

4.3 Metodologia dos cálculos *Ab Initio*

Os cálculos de primeiros princípios realizados neste trabalho foram conduzidos no âmbito da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com o objetivo de investigar as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e ópticas dos compostos Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn). As estruturas iniciais foram construídas a partir de dados cristalográficos previamente reportados para esses materiais, preservando a conectividade das unidades tetraédricas SiO_4 e os ambientes de coordenação dos cátions presentes na rede cristalina.

Os efeitos de troca e correlação eletrônica foram tratados utilizando a LDA [149], na parametrização de Perdew–Zunger, bem como a GGA, nas formas PBE [150] e PBEsol [151], permitindo avaliar a influência do funcional na descrição estrutural dos sistemas [151]. A interação elétron-núcleo foi descrita por meio de pseudopotenciais do tipo OTFG de norma conservada, considerando explicitamente os elétrons de valência dos átomos constituintes: Na ($2s^2 2p^6 3s^1$), Mg ($3s^2$), Zn ($3d^{10} 4s^2$), Si ($3s^2 3p^2$) e O ($2s^2 2p^4$). Os orbitais eletrônicos foram expandidos em uma base de ondas planas, com energia de corte de 900 eV, determinada a partir de testes de convergência.

A integração na zona de Brillouin foi realizada utilizando uma malha de pontos *k* do tipo Monkhorst-Pack de 4×8×6, garantindo a convergência da energia total e das propriedades eletrônicas [173]. As otimizações estruturais foram conduzidas utilizando o algoritmo BFGS [174], adotando critérios de convergência rigorosos para energia total, forças, tensões e deslocamentos atômicos.

A estabilidade estrutural foi analisada por meio de cálculos da energia total em função do volume da célula unitária, considerando variações entre −10% e +10% em torno do volume de equilíbrio. Após a obtenção das estruturas otimizadas, foram calculadas as estruturas de bandas eletrônicas e as densidades de estados total e projetada, visando compreender a natureza eletrônica dos materiais. O acoplamento spin-órbita foi negligenciado devido à ausência de contribuições relativísticas significativas próximas ao nível de Fermi. As propriedades vibracionais foram investigadas pelo método dos deslocamentos finitos. As propriedades ópticas foram obtidas a partir da função dielétrica dependente da frequência, no âmbito da aproximação de partículas independentes.

4.4 Código computacional GULP

O programa *General Utility Lattice Program* (GULP) é amplamente empregado em simulações computacionais de materiais, abrangendo diferentes condições de contorno: 0-D (moléculas), 1-D (polímeros), 2-D (superfícies) e 3-D (sólidos periódicos). Este *software*, desenvolvido por Julian D. Gale [48,49,98,175,176], é disponibilizado gratuitamente para uso acadêmico por meio do site http://gulp.curtin.edu.au/gulp/. Sua principal abordagem está na aplicação de métodos analíticos, utilizando dinâmica de rede em detrimento de dinâmica molecular, o que o torna especialmente adequado para o cálculo de propriedades estruturais e dinâmicas em sistemas cristalinos. O GULP opera através de ciclos iterativos, permitindo a realização de cálculos voltados para uma ampla gama de propriedades físicas de materiais, com destaque para processos de minimização da energia de rede em estruturas cristalinas [101].

Recentemente, este programa tem sido aplicado em diversas áreas de pesquisa, incluindo estudos de forças reativas em sistemas de carbonato de cálcio aquoso [175], matrizes de fósforos iônicos com dopagem e redução de íons [177], funções de distribuição de pares baseadas em modelos de potenciais interatômicos [178], espectroscopia de óxidos de aluminatos [179], além de investigações envolvendo moléculas, polímeros e difusão de íons [180].

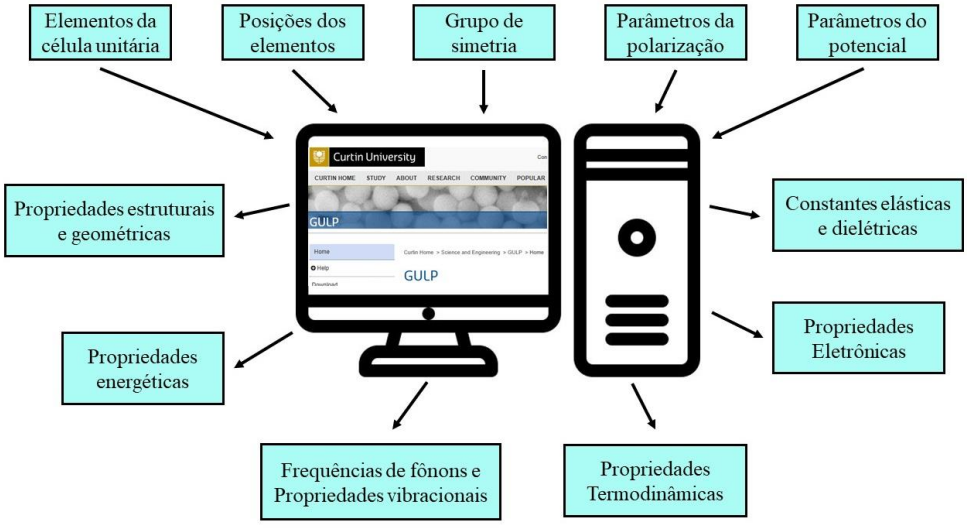
O GULP também suporta funcionalidades avançadas como cálculo de fônons em diferentes pontos da zona de Brillouin, análise de modos vibracionais, propriedades ópticas dependentes de frequência e constantes dielétricas. Esses recursos são particularmente úteis para estudos de estabilidade estrutural, comportamento térmico e propriedades espectroscópicas.

No presente estudo, o GULP [48] foi utilizado para ajustar empiricamente os potenciais interatômicos, permitindo o cálculo das energias de formação de defeitos estruturais (intrínsecos e extrínsecos) [113] nas matrizes dos silicatos Na_2MSiO_4 (M = Mg e Zn). Para realizar esses cálculos, é essencial configurar corretamente o arquivo de entrada do programa, inserindo parâmetros fundamentais da rede cristalina, como: cargas efetivas das espécies iônicas, volume e parâmetros da célula unitária (a, b, c), grupo espacial, posições atômicas, comprimentos das ligações iônicas, potenciais interatômicos e constantes elásticas.

Entre os resultados obtidos com o uso do GULP, destacam-se as posições relaxadas dos íons na rede cristalina, as constantes elásticas e dielétricas, as energias de formação dos defeitos e as frequências de fônons. Além disso, o programa permite calcular propriedades térmicas, como condutividade térmica e calor específico, a partir das frequências de fônons, utilizando abordagens como a formulação de Allen e Feldman para materiais desordenados. Esses parâmetros podem ser calculados para uma variedade de estruturas [177,181–183].

A **Figura 13** apresenta um esquema que detalha os dados inseridos no arquivo de entrada (*input*) e os resultados obtidos no arquivo de saída (*output*), destacando as informações essenciais para a execução e interpretação das simulações.

Figura 13 – Esquema ilustrativo dos dados inseridos no arquivo de entrada (input) e dos resultados obtidos no arquivo de saída (output) gerados pelo programa GULP.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

4.5 Código computacional CASTEP

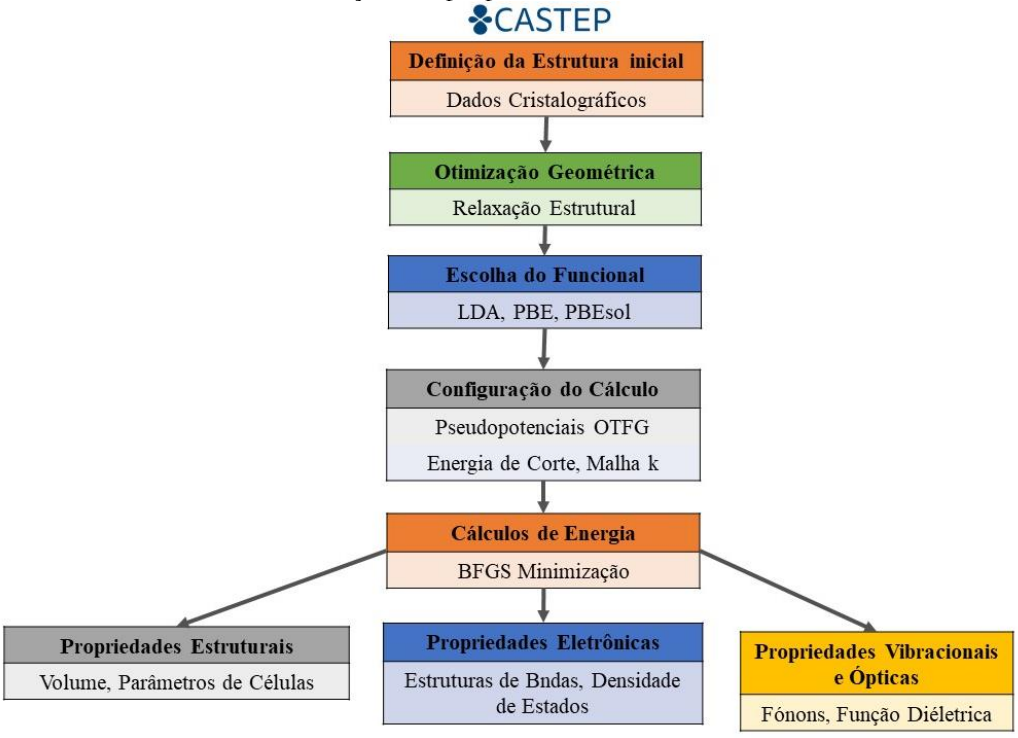
O *Cambridge Sequential Total Energy Package* (CASTEP) é um código computacional de primeiros princípios amplamente utilizado para a investigação de propriedades físicas de materiais cristalinos periódicos no âmbito da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [58,59]. Desenvolvido por Clark *et al.* [60], o programa emprega uma base de ondas planas em conjunto com pseudopotenciais, permitindo descrever de forma eficiente sistemas multieletrônicos sujeitos a condições periódicas de contorno.

O CASTEP resolve iterativamente as equações de Kohn-Sham por meio de procedimentos autoconsistentes, possibilitando a determinação da estrutura eletrônica de equilíbrio e de diversas propriedades físicas dos materiais. Além disso, o código incorpora algoritmos avançados de otimização estrutural, incluindo o método Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), amplamente empregado na busca das geometrias de mínima energia [174].

Entre as principais funcionalidades do CASTEP destacam-se a otimização de estruturas cristalinas, o cálculo de propriedades eletrônicas, a obtenção de espectros vibracionais por meio de métodos de perturbação ou deslocamentos finitos e a determinação de propriedades ópticas dependentes da frequência. Em virtude de sua robustez, precisão e ampla validação na literatura, o CASTEP tem sido extensivamente aplicado em estudos de Física do Estado Sólido e Ciência dos Materiais envolvendo propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e ópticas de sólidos cristalinos.

A **Figura 14** apresenta um esquema ilustrativo do fluxo de cálculo empregado no CASTEP, desde a definição da estrutura inicial até a obtenção das propriedades físicas do sistema.

Figura 14 – Fluxograma do procedimento de cálculo no CASTEP, desde a definição da estrutura até a obtenção das propriedades físicas do sistema.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

5. Resultados e discussões

5.1 Estudo do Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) puro e dopado com Európio

As propriedades estruturais foram reproduzidas utilizando um conjunto de parâmetros de potenciais ajustados de forma empírico. Para os cristais Na_2MSiO_4 (M = Mg e Zn), os parâmetros estruturais mostraram boa concordância com os dados experimentais disponíveis na literatura [27,74]. Os parâmetros das interações $M^{2+}_{casca} - O^{2-}_{caroço}$ foram derivados e calibrados com base nas referências [184,185]. Analogamente, os potenciais para as interações $Si^{4+}_{casca} - O^{2-}_{caroço}$ e $Eu^{3+}_{casca} - O^{2-}_{caroço}$ foram ajustados empiricamente de acordo com a Ref. [186]. Já os potenciais relacionados às interações $Na^{+}_{casca} - O^{2-}_{caroço}$ e $O^{2-}_{caroço} - O^{2-}_{caroço}$ foram descritos adequadamente em estudos anteriores [28,186]. A **Tabela 4** apresenta os parâmetros do modelo de casca e dos potenciais interatômicos que permitem a reprodução precisa do volume da célula unitária e dos parâmetros de rede.

Tabela 4 – Parâmetros potenciais para os compostos Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn): interação de curto alcance e parâmetros do modelo de caroço.

Potencial Coulombic-Buckingham			
Interação	$A_{ij}(eV)$	$\rho_{ij}(Å)$	$C_{ij}(eV\,Å^6)$
$Na^{+}_{casca} - O^{2-}_{caroço}$	6050,101	0,2477	0,00
$Mg^{2+}_{casca} - O^{2-}_{caroço}$	4620,101	0,2477	0,00
$Zn^{2+}_{casca} - O^{2-}_{caroço}$	539,101	0,3577	0,00
$Si^{4+}_{casca} - O^{2-}_{caroço}$	1086,800	0,3177	0,00
$Eu^{3+}_{casca} - O^{2-}_{caroço}$	1619,400	0,3471	0,00
$O^{2-}_{caroço} - O^{2-}_{caroço}$	22764,010	0,1790	30,88
Constante de mola	$k\,(eV\,Å^{-2})$		
$O^{2-}_{caroço} - O^{2-}_{caroço}$	98,67		
Species	$Y(e)$	Species	$Y(e)$
Na^{+}_{casca}	1,00	Eu^{3+}_{casca}	3,00
Mg^{2+}_{casca}	2,00	O^{2-}_{casca}	0,86
Zn^{2+}_{casca}	2,00	$O^{2-}_{caroço}$	-2,00
Si^{4+}_{casca}	4,00		

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

As interações envolvendo $Na^{+}_{casca} - O^{2-}_{caroço}$, $Si^{4+}_{casca} - O^{2-}_{caroço}$, $Eu^{3+}_{casca} - O^{2-}_{caroço}$ e $O^{2-}_{caroço} - O^{2-}_{caroço}$ foram consistentes tanto na estrutura do Na_2MgSiO_4 quanto na do Na_2ZnSiO_4, indicando que essas interações se mantêm estáveis em ambos os compostos. As propriedades estruturais calculadas apresentam excelentes concordância com os dados

experimentais, com um desvio inferior a 2,0%. As discrepâncias entre os valores calculados e os experimentais estão detalhados na **Tabela 5**. Como as estruturas Na_2MSiO_4 possuem simetria ortorrômbica, com grupo espacial $Pna2_1$ e parâmetros de rede $a = b = c$ formando ângulo de 90° entre si (ver **Figura 1** e **Figura 2**), as energias de rede são semelhantes. A robustez dos parâmetros interatômicos desenvolvidos, associada à excelente concordância entre os dados obtidos com os dados experimentais, oferecem uma base confiável para estudos envolvendo cálculos de dopagem.

Tabela 5 – Comparação dos parâmetros estruturais calculados e experimentais, incluindo os parâmetros de rede e os comprimentos de ligação selecionados, para a estrutura ortorrômbica de Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn).

(a) Na_2MgSiO_4					
	Parâmetros de rede				
	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	$\alpha = \beta = \gamma(°)$	*V* (Å^3)
Calc.	10,892	5,314	7,097	90,000	410,851
Exp. [74]	10,835	5,279	7,068	90,000	404,275
|Δ|(%)	0,53	0,67	0,41	0,00	1,63
	Comprimento de ligação (Å)				
Par de átomos	Na1-O1	Na1-O2	Na1-O3	Na1-O4	Si-O1
Calc.	2,653	2,103	2,594	2,233	1,595
Exp. [74]	2,683	2,143	2,584	2,263	1,635
|Δ|(%)	1,11	1,86	0,38	1,32	2,44
	Comprimento de ligação (Å)				
Par de átomos	Na2-O1	Na2-O2	Na2-O3	Na2-O4	Si-O2
Calc.	2,353	2,344	2,154	2,374	1,593
Exp. [74]	2,353	2,284	2,154	2,354	1,633
|Δ|(%)	0,00	2,62	0,00	0,84	2,44
	Comprimento de ligação (Å)				
Par de átomos	Mg-O1	Mg-O2	Mg-O3	Mg-O4	Si-O3
Calc.	1,923	2,043	1,913	2,033	1,744
Exp. [74]	1,863	2,013	1,943	1,993	1,639
|Δ|(%)	3,22	1,49	1,54	2,00	6,40
(b) Na_2ZnSiO_4					
	Comprimento de ligação				
	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	$\alpha = \beta = \gamma(°)$	*V* (Å^3)
Calc.	10,915	5,320	7,069	90,00	410,547
Exp. [27]	10,759	5,313	7,211	90,00	412,199
|Δ|(%)	1,45	0,14	1,97	0,00	0,40
	Comprimento de ligação (Å)				
Par de átomos	Na1-O1	Na1-O2	Na1-O3	Na1-O4	Si-O1
Calc.	2,396	2,444	2,196	2,644	1,565
Exp. [27]	2,426	2,484	2,206	2,654	1,595
|Δ|(%)	1,23	1,61	0,45	0,37	1,88
	Comprimento de ligação (Å)				
Par de átomos	Na2-O1	Na2-O2	Na2-O3	Na2-O4	Si-O2
Calc.	2,484	2,017	2,234	2,327	1,554
Exp. [27]	2,394	2,057	2,234	2,327	1,544
|Δ|(%)	3,76	1,95	0,00	0,00	0,64
	Comprimento de ligação (Å)				
Par de átomos	Zn-O1	Zn-O2	Zn-O3	Zn-O4	Si-O3
Calc.	2,053	2,094	2,123	1,974	1,735
Exp. [27]	2,043	2,134	2,063	1,964	1,756
|Δ|(%)	0,49	1,87	2,91	0,51	1,14

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

5.1.1 Estudo de defeitos intrínsecos e extrínsecos no Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn)

Uma investigação detalhada sobre as propriedades de defeitos no Na_2MSiO_4 (M = Mg e Zn) é fundamental para compreender as características luminescentes associadas à incorporação de dopantes. As energias de formação dos principais defeitos intrínsecos,

como Frenkel, Schottky e anti-sítio, foram calculadas para todos os sítios iônicos não equivalentes. Diferentes configurações de vacâncias, anti-sítios e posições intersticiais foram analisadas para identificar as geometrias mais estáveis com base na menor energia associada aos defeitos pontuais, conforme resumido na **Tabela 6**. As reações envolvendo esses defeitos nas estruturas do Na_2MSiO_4 foram representadas utilizando a notação de Kröger-Vink [110] e estão listadas na **Tabela 7**, que apresenta a soma dos defeitos pontuais calculados de forma independente.

Tabela 6 – Energia de formação de defeitos para a estrutura Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn).

(a) Na_2MgSiO_4								
Defeito	Energia (eV)	Defeito	Posições (Å)			Energia (eV)	Defeito	Energia (eV)
Vacância		Interstício					Antisitio	
			x	y	z			
V'_{Na}	5,56	$Na_i^{\bullet}$	0,3830	0,4720	0,5250	-2,57	Na'_{Mg}	18,88
V''_{Mg}	25,31	$Mg_i^{\bullet\bullet}$	0,3830	0,4720	0,5250	-17,61	Na'''_{Si}	103,49
V''''_{Si}	111,00	$Si_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	0,8830	0,5280	0,5250	-79,41	Mg''_{Si}	80,23
$V_O^{\bullet\bullet}$	26,95	O_i''	0,2550	0,4715	0,6380	-15,82	$Mg_{Na}^{\bullet}$	-15,80
							$Si_{Na}^{\bullet\bullet\bullet}$	-80,07
							$Si_{Mg}^{\bullet\bullet}$	-68,53
(b) Na_2ZnSiO_4								
Defeito	Energia (eV)	Defeito	Posições (Å)			Energia (eV)	Defeito	Energia (eV)
Vacância		Interstício					Antisitio	
			x	y	z			
V'_{Na}	5,50	$Na_i^{\bullet}$	0,2320	0,2235	0,3825	-2,71	Na'_{Zn}	16,47
V''_{Zn}	22,81	$Zn_i^{\bullet\bullet}$	0,6270	0,5265	0,6325	-15,92	Na'''_{Si}	101,62
V''''_{Si}	108,41	$Si_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	0,2560	0,4615	0,5070	-75,86	Zn''_{Si}	81,20
$V_O^{\bullet\bullet}$	24,94	O_i''	0,6270	0,5265	0,6325	-15,20	$Zn_{Na}^{\bullet}$	-13,74
							$Si_{Na}^{\bullet\bullet\bullet}$	-82,16
							$Si_{Zn}^{\bullet\bullet}$	-71,34

Estrutura	Energia de rede [eV]	Estrutura	Energia de rede [eV]
Na_2MgSiO_4	-206,47	ZnO	-39,25
Na_2ZnSiO_4	-204,05	SiO_2	-133,10
Na_2O	-27,06	Eu_2O_3	-131,87
MgO	-42,21		

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

As análises dos defeitos intrínsecos revelaram que, no Na_2MgSiO_4, o defeito de Frenkel associado ao Na (energia de formação de 1,49 eV/defeito) é o mais favorável, seguido pelo defeito de anti-sítio Na/Mg (1,54 eV/defeito). Já no caso do Na_2ZnSiO_4, o defeito de anti-sítio Na/Zn (1,35 eV/defeito) é o predominante, seguido pelo defeito de Frenkel do Na (1,39 eV), conforme ilustrado na **Figura 15**. A proximidade entre os

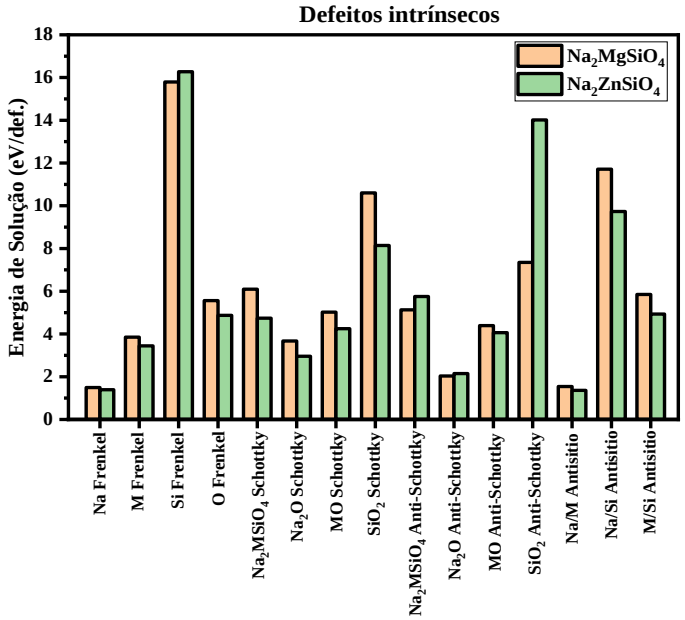
valores de energia de formação indica que esses defeitos podem coexistir nas estruturas do Na_2MSiO_4. Por outro lado, defeitos envolvendo o íon Si^{4+} apresentaram energias de formação significativamente altas, o que reflete a forte covalência das ligações Si–O.

Tabela 7– Reações dos defeitos intrínsecos no composto Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn).

Tipo de defeito	Reação de defeito
Na Frenkel	$Na_{Na} \rightarrow Na_i^{\bullet} + V'_{Na}$
M Frenkel	$M_M \rightarrow M_i^{\bullet\bullet} + V''_M$
Si Frenkel	$Si_{Si} \rightarrow Si_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + V''''_{Si}$
O Frenkel	$O_O \rightarrow O''_i + V_O^{\bullet\bullet}$
Na_2MSiO_4 Schottky	$2Na_{Na} + M_M + Si_{Si} + 4O_O \rightarrow 2V'_{Na} + V''_M + V''''_{Si} + 4V_O^{\bullet\bullet} + Na_2MSiO_4$
Na_2O Schottky	$2Na_{Na} + O_O \rightarrow 2V'_{Na} + V_O^{\bullet\bullet} + Na_2O$
MO Schottky	$M_M + O_O \rightarrow V''_M + V_o^{\bullet\bullet} + MO$
SiO_2 Schottky	$Si_{Si} + 2O_O \rightarrow V''''_{Si} + 2V_o^{\bullet\bullet} + SiO_2$
Na_2MSiO_4 Anti-Schottky	$Na_2MSiO_4 \rightarrow 2Na_i^{\bullet} + M_i^{\bullet\bullet} + Si_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 4O''_i$
Na_2O Anti-Schottky	$Na_2O \rightarrow 2Na_i^{\bullet} + O''_i$
MO Anti-Schottky	$MO \rightarrow M_{Oi}^{\bullet\bullet} + O''_i$
SiO_2 Anti-Schottky	$SiO_2 \rightarrow Si_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 2O''_i$
Na/M Antisitio	$Na_{Na} + M_M \rightarrow M_{Na}^{\bullet} + Na'_M$
Na/Si Antisitio	$Na_{Na} + Si_{Si} \rightarrow Si_{Na}^{\bullet\bullet\bullet} + Na'''_{Si}$
M/Si Antisitio	$Si_{Si} + Zn_{Zn} \rightarrow Si_M^{\bullet\bullet} + M''_{Si}$

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura 15 – Energia de solução por defeito dos mecanismos de defeitos intrínsecos na fase Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn).



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Defeitos do tipo Frenkel podem estar associados a possíveis alterações nas propriedades de condução de sódio na matriz do Na_2MSiO_4, podendo interferir ou bloquear a difusão de Na nos canais específicos [28,187–189]. Adicionalmente, as energias de formação dos defeitos de anti-sítio são comparáveis às energias térmicas em temperaturas típicas de crescimento cristalino [109], tornando-os particularmente relevantes para a maioria dos semicondutores compostos [187]. Consequentemente, esses defeitos podem conferir propriedades semicondutoras aos materiais em baixas temperaturas, conforme observado em estudos anteriores [2,21,50,188].

Trabalhos experimentais mostram que a dopagem com íons Eu^{3+} impacta significativamente as propriedades fotoluminescentes de Na_2MSiO_4 [7,8,11]. A introdução do lantanídeo trivalente na estrutura cristalina leva a distorções e alterações de simetria. Esses defeitos requerem mecanismos de compensação de carga para manter a neutralidade elétrica do material, influenciando diretamente suas propriedades ópticas [31,190,191]. Com base nos raios iônicos de Na^+ (1,02 Å, [192]), Mg^{2+} (0,72 Å, [192]), Zn^{2+} (0,74 Å, [192]), Si^{4+} (0,40 Å, [192]) e Eu3+ (0,94 Å, [192]), estudos experimentais anteriores [7,8,11] indicaram que o Eu^{3+} tende a substituir os sítios de Na^+. No entanto, os mecanismos de compensação de carga nas estruturas do Na_2MSiO_4, que mantêm alta simetria cristalina após a dopagem, ainda não foram amplamente explorados.

Os íons Eu^{3+} e Na^+ possuem diferenças significativas em raio iônico, valência e configuração eletrônica [30]. Além disso, outros sítios catiônicos na rede cristalina do Na_2MSiO_4, como Mg^{2+}, Zn^{2+} e Si^{4+}, também podem ser substituídos. Neste trabalho, avaliou-se a substituição de Eu^{3+} em todos esses sítios, considerando diferentes mecanismos de compensação de carga, como vacâncias de sódio, interstícios de oxigênio e defeitos anti-sítio, para identificar as opções mais prováveis e energeticamente viáveis.

A **Tabela 8** apresenta os esquemas de defeitos considerados para a incorporação do Eu^{3+} na estrutura do Na_2MSiO_4 (M = Mg e Zn). Esses esquemas foram analisados utilizando a notação de Kröger-Vink [110]. A **Figura 16** mostra as energias de soluções normalizadas por defeito para as estruturas Na_2MSiO_4, calculadas com base em procedimentos descritos na literatura [30,50,193]. Os resultados indicam que os íons Eu^{3+} preferem ocupar os sítios M^{2+} (M = Mg, Zn), com compensação de carga por defeitos do tipo ani-sítio (Na'_M), devido à elevada simetria ortorrômbica das estruturas Na_2MSiO_4.

Os cálculos revelam que, ao incorporar o Eu^{3+} no Na_2MgSiO_4, o sítio mais energeticamente favorável é o Mg^{2+}, com compensação de carga por defeitos anti-sítio (Na'_{Mg}), apresentando uma energia de 0,84 eV/defeito. Em segundo lugar, encontra-se o

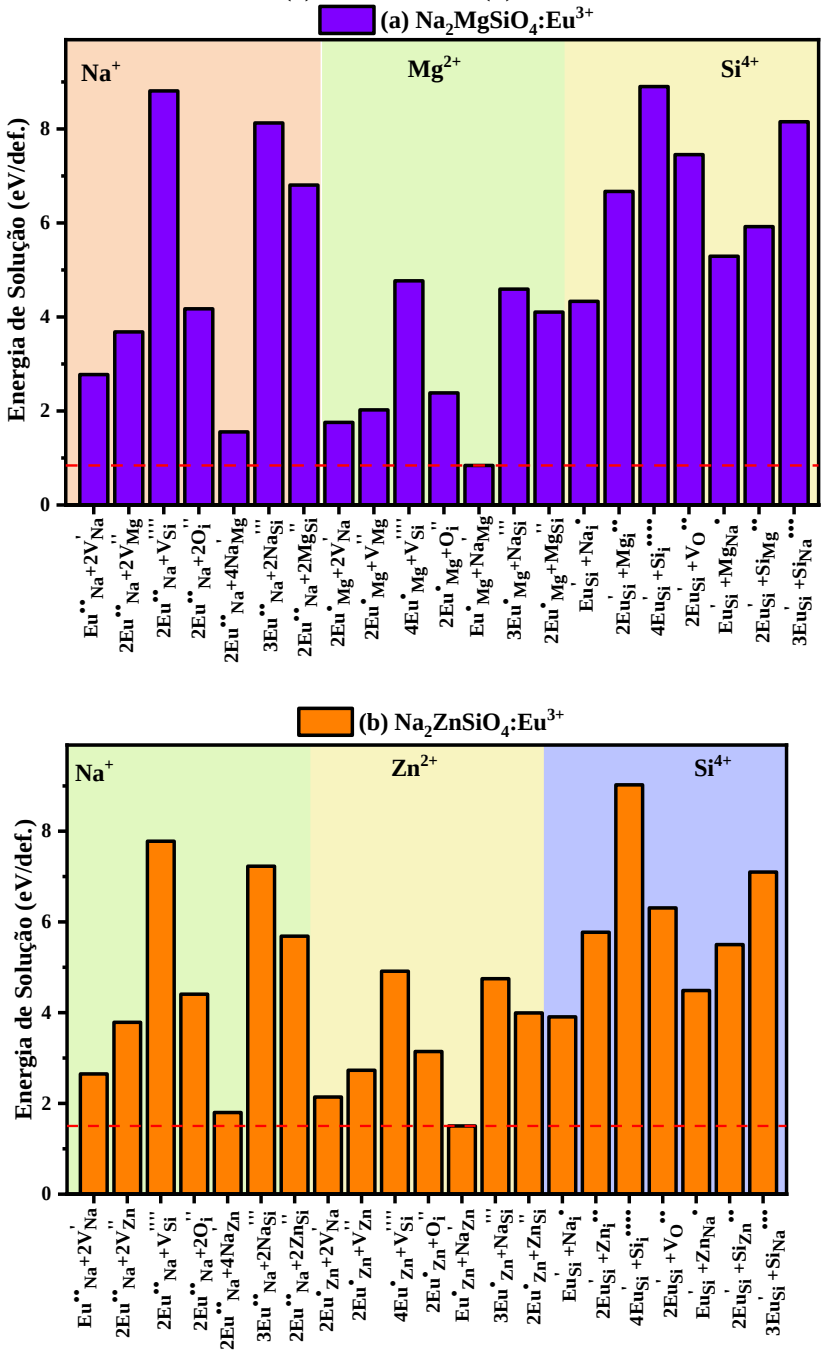
sítio de Na^+, com compensação de carga por defeitos anti-sítio ($4Na'_{Mg}$), cuja energia de solução é 1,55 eV/defeito. Para incorporar o Eu^{3+} no Na_2ZnSiO_4, o sítio mais energeticamente favorável é o Zn^{2+}, com compensação de carga por defeitos anti-sítio (Na'_{Zn}), apresentando energia de solução de 1,50 eV/defeito. Em seguida, aparece o sítio de Na^+, com compensação de carga por defeitos anti-sítio ($4Na'_{Zn}$), com energia de solução de 1,79 eV.

Tabela 8 – Tipos de defeitos considerados devido à incorporação de Eu^{3+} na estrutura Na_2MSiO_4 (M =Mg, Zn).

Sítio	Compensação de carga	Mecanismo de reação
Na^+	Na Vacância	$0{,}5Eu_2O_3 + 3Na_{Na} \rightarrow Eu_{Na}^{\bullet\bullet} + 2V_{Na}' + 1{,}5Na_2O$
	M Vacância	$Eu_2O_3 + 2Na_{Na} + 2M_M \rightarrow 2Eu_{Na}^{\bullet\bullet} + 2V_M'' + Na_2O + 2MO$
	Si Vacância	$Eu_2O_3 + 2Na_{Na} + Si_{Si} \rightarrow 2Eu_{Na}^{\bullet\bullet} + V_{Si}'''' + Na_2O + SiO_2$
	O intersticial	$Eu_2O_3 + 2Na_{Na} \rightarrow 2Eu_{Na}^{\bullet\bullet} + 2O_i'' + Na_2O$
	Anti-sítio $Na_M^{'}$	$Eu_2O_3 + 2Na_{Na} + Na_2O + 4M_M \rightarrow 2Eu_{Na}^{\bullet\bullet} + 4Na_M' + 4MO$
	Anti- sítio $Na_{Si}^{'''}$	$1{,}5Eu_2O_3 + 3Na_{Na} + 2Si_{Si} \rightarrow 3Eu_{Na}^{\bullet\bullet} + 2Na_{Si}''' + 0.5Na_2O + 2SiO_2$
	Anti- sítio $M_{Si}^{''}$	$Eu_2O_3 + 2Na_{Na} + 2MO + 2Si_{Si} \rightarrow 2Eu_{Na}^{\bullet\bullet} + 2M_{Si}'' + Na_2O + 2SiO_2$
M^{2+}	Na Vacância	$Eu_2O_3 + 2Na_{Na} + 2M_M \rightarrow 2Eu_M^{\bullet} + 2V_{Na}' + Na_2O + 2MO$
	M Vacância	$Eu_2O_3 + 3M_M \rightarrow 2Eu_M^{\bullet} + V_M'' + 3MO$
	Si Vacância	$2Eu_2O_3 + Si_{Si} + 4M_M \rightarrow 4Eu_M^{\bullet} + V_{Si}'''' + SiO_2 + 4MO$
	O intersticial	$Eu_2O_3 + 2M_M \rightarrow 2Eu_M^{\bullet} + O_i'' + 2MO$
	Anti- sítio $Na_M^{'}$	$0{,}5Eu_2O_3 + 0{,}5Na_2O + 2M_M \rightarrow Eu_M^{\bullet} + Na_M' + 2MO$
	Anti-sítio $Na_{Si}^{'''}$	$1{,}5Eu_2O_3 + Si_{Si} + 3M_M + 0{,}5Na_2O \rightarrow 3Eu_M^{\bullet} + Na_{Si}''' + SiO_2 + 3MO$
	Anti- sítio $M_{Si}^{''}$	$Eu_2O_3 + 2M_M + Si_{Si} \rightarrow 2Eu_M^{\bullet} + M_{Si}'' + SiO_2 + MO$
Si^{4+}	Na intersticial	$0{,}5Eu_2O_3 + Si_{Si} + 0{,}5Na_2O \rightarrow Eu_{Si}' + Na_i^{\bullet} + SiO_2$
	M intersticial	$Eu_2O_3 + 2Si_{Si} + MO \rightarrow 2Eu_{Si}' + M_i^{\bullet\bullet} + 2SiO_2$
	Si intersticial	$2Eu_2O_3 + 4Si_{Si} \rightarrow 4Eu_{Si}' + Si_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3SiO_2$
	O Vacância	$Eu_2O_3 + O_O + 2Si_{Si} \rightarrow 2Eu_{Si}' + V_O^{\bullet\bullet} + 2SiO_2$
	Antisitio $M_{Na}^{\bullet}$	$0{,}5Eu_2O_3 + Na_{Na} + Si_{Si} + MO \rightarrow Eu_{Si}' + M_{Na}^{\bullet} + 0{,}5Na_2O + SiO_2$
	Antisitio $Si_M^{\bullet\bullet}$	$Eu_2O_3 + 2Si_{Si} + Zn_{Zn} \rightarrow 2Eu_{Si}' + Si_{Zn}^{\bullet\bullet} + SiO_2 + MO$
	Antisitio $Si_{Na}^{\bullet\bullet\bullet}$	$1{,}5Eu_2O_3 + Na_{Na} + 3Si_{Si} \rightarrow 3Eu_{Si}' + Si_{Na}^{\bullet\bullet\bullet} + 0{,}5Na_2O + 2SiO_2$

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura 16 – Energia de solução por defeito para Eu^{3+} incorporado nas estruturas de Na_2MgSiO_4 (a) e Na_2ZnSiO_4 (b).

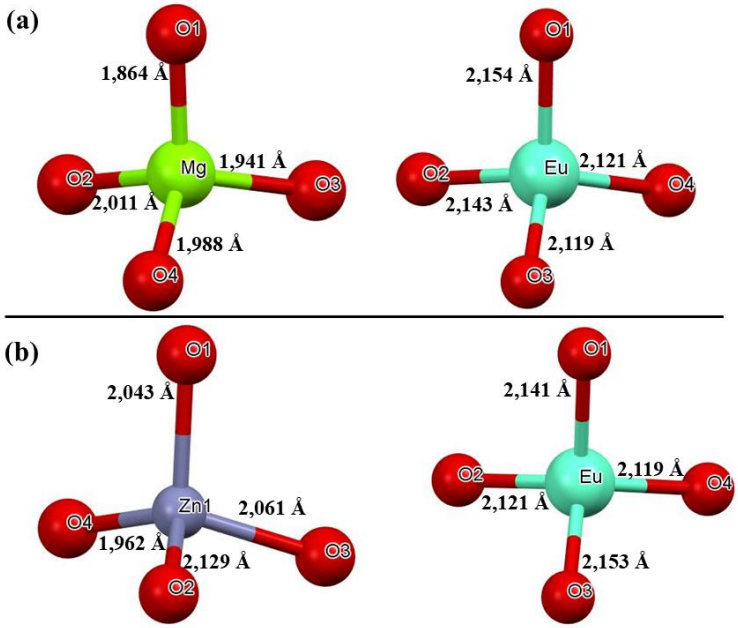


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Observe que, teoricamente, a substituição de Mg^{2+} ou Zn^{2+} por Eu^{3+} exige menor compensação de carga e apresenta uma energia de solução inferior em comparação à substituição no sítio de Na^+. No entanto, a substituição de Na^+ também é favorecida devido à compatibilidade do tamanho do raio iônico, o que levou Liu *et al.* [11], Tang *et al.* [7] e Zhu [8] a considerarem, experimentalmente, a inserção do Eu nesse sítio. Contudo, a compensação mais energeticamente favorável para a inserção desse dopante

no sítio de Na^+ será a de $4Na'_M$, diferente da compensação por oxigênios intersticiais sugeridas por Zhu [8]. Essas substituições geram distorções nas estruturas locais, causando um alongamento significativo das ligações Eu-O em comparação com as ligações Mg-O e Zn-O originais (ver **Figura 17**), criando ambientes químicos altamente polarizáveis que favorecem transições anômalas, como $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, resultando em maior intensidade das emissões associadas [7,11]. A substituição em Si^{4+} é improvável devido à grande diferença de raio iônico e valência.

Figura 17 – Representação das posições relaxadas locais da estrutura Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) com a substituição de Mg^{2+} por Eu^{3+} em (a) e de Zn^{2+} por Eu^{3+} em (b).



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

5.1.2 Estudo do Campo Cristalino

Modelos de campo cristalino têm se destacado por sua importância no estudo das propriedades luminescentes em compostos contendo lantanídeos trivalentes. Este trabalho foca exclusivamente no Eu^{3+} como dopante lantanídio. Para esse lantanídeo no composto Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn), os espectros de emissão experimentais das referências [7,11] mostrou que a razão de intensidade $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é elevada, em concordância com relatos da literatura que adotam essa notação e também identificam as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ [194–196]. Esse comportamento indica que o Eu^{3+} ocupa um sítio com simetria não centro-simétrica e levemente distorcido. Essa

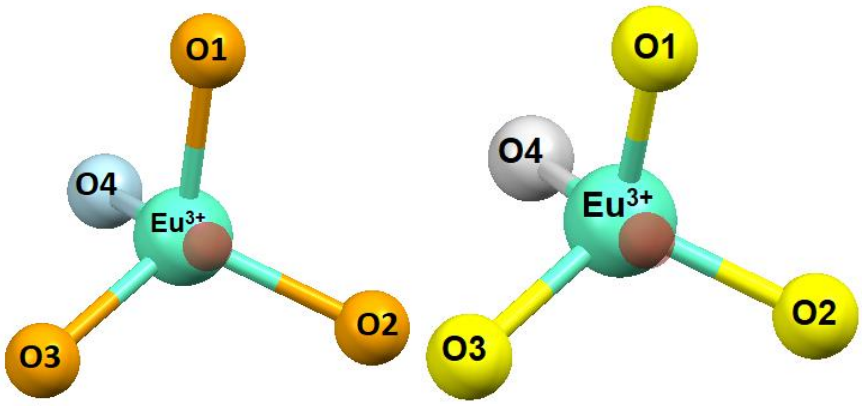
distorção decorre da substituição do dopante em um sítio originalmente ocupado por um cátion divalente, alterando a distribuição eletrônica e a simetria local.

Além das razões de intensidade, tal distorção no ambiente de coordenação do Eu^{3+} também pode afetar o estado excitado $^5D_0$, levando a variações nos tempos de vida de emissão e nas probabilidades radiativas. Estudos têm mostrado que uma menor simetria local aumenta o caráter de dipolo elétrico das transições, elevando as taxas radiativas e, tipicamente, encurtando os tempos de vida, enquanto ambientes de alta simetria favorecem transições de dipolo magnético e maiores tempos de decaimento [197]. Assim, a distorção local observada no sítio do Eu^{3+} em Na_2MSiO_4 pode não apenas modular o perfil de intensidade espectral, mas também o comportamento dinâmico do processo de emissão.

A **Figura 18** apresenta as estruturas locais dos sítios dopados obtidas por simulação computacional atomística, destacando o sítio luminescente, as novas distâncias interatômicas e a distribuição angular, considerando a distorção causada pela incorporação do dopante na rede hospedeira. Outros fatores que contribuem para essa distorção incluem diferenças na distribuição da nuvem eletrônica, valência química e raios iônicos dos átomos envolvidos [192]. As diferentes cores na estrutura representam regiões de ambientes químicos equivalentes, um dos princípios fundamentais do MENN [55,56].

A **Tabela 9** apresenta os valores dos fatores de carga e a soma total.

Figura 18 – Simetrias locais do Eu^{3+} nas estruturas Na_2ZnSiO_4 (a) e Na_2MgSiO_4 (b).



(a) (b)

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 9 – Coordenadas esféricas do Eu^{3+} em relação aos íons oxigênio da **Figura 18** com os fatores de carga.

	Sítio 1 - Na_2ZnSiO_4			Sítio 2 - Na_2MgSiO_4		
	R(Å)	θ(º)	φ(º)	R(Å)	θ(º)	φ(º)
O1/g_2	1.891	68.75	0	2.154	69.34	0
O2/g_2	1.924	70.17	116.41	2.121	72.04	-119
O3/g_2	1.981	71.85	120.59	2.119	75.04	120.45
O4/g_1	1.923	176.39	70.88	2.143	176.77	-6.21

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A **Tabela 10** exibe as coordenadas cristalográficas esféricas obtidas para a estrutura cristalina dopada com Eu^{3+}, considerando as posições relaxadas e mecanismos de compensação de carga, de acordo com as simulações computacionais atomísticas.

A **Tabela 11** apresenta os parâmetros de campo cristalino não-nulos, que caracterizam a interação entre o íon lantanídeo e sua vizinhança química. Esses parâmetros são essenciais para determinar a nova simetria no sítio luminescente após a incorporação do Eu^{3+} na rede.

Tabela 10 – Parâmetro de Campo Cristalino (CFP (cm^{-1})) não nulos dos sítios de Eu^{3+} nas estruturas Na_2MSiO_4 (M = Mg^{2+}, Zn^{2+}).

B_q^k	Sítio 1 – Na_2ZnSiO_4	Sítio 2 – Na_2MgSiO_4
B_0^2	-366	-528
B_1^2	204 - 246i	-18-62i
B_2^2	89 + 62i	-129-46i
B_0^4	867	708
B_1^4	-208 + 1i	-47+31i
B_2^4	54 + 32i	108+60i
B_3^4	1475 + 105i	950+24i
B_4^4	153 – 102i	-50+3i
B_0^6	2377	1051
B_1^6	11 - 348i	-232+37i
B_2^6	-235 – 99i	-94-94i
B_3^6	-1620 - 117i	-978-26i
B_4^6	-211 - 105i	127-86i
B_5^6	143 + 42i	-50+4i
B_6^6	1683 + 245i	1063+58i

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Tabela 11 – Fatores de carga para o sítio luminescente do ambiente químico.

	g_1	g_2	Σg_j
Na_2ZnSiO_4 (Sítio 1)	0.668	0.905	3.400
Na_2MgSiO_4 (Sítio 2)	0.702	0.974	3.600

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Com base nas operações de simetria, o Eu^{3+} no composto Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) ocupa um sítio com simetria aproximada do tipo C_3, porém com uma leve distorção. Essa distorção é evidenciada pelos valores não-nulos dos parâmetros de campo cristalino $B_q^k s$, que seriam nulas para uma simetria C_3 perfeita. Em uma simetria C_3 ideal, os parâmetros permitidos são $B_0^2, B_0^4, B_3^4, B_3^4 i, B_0^6, B_3^6, B_3^6 i, B_6^6$ e $B_6^6 i$. A manutenção do sinal de B_0^2 neste composto dopado é uma forte indicação da simetria observada, estando diretamente relacionada ao desdobramento dos níveis de energia devido à interação com o campo cristalino. Além disso, a relação entre os valores de B_0^4 em diferentes sítios luminescentes reforça essa previsão de simetria.

A **Tabela 12** apresenta os subníveis de energia $^7F_1$ e $^7F_2$ calculados, obtidos utilizando a equação de Azuel-Malta para o multipleto $^7F_1$. Com base nos valores de $B_q^k s$ e nos fatores de carga, foi possível reproduzir satisfatoriamente os desdobramentos de energia em concordância com os dados experimentais. Essa concordância entre os subníveis calculados e os dados experimentais reforça a identificação de uma simetria C_3 levemente distorcida para o sítio ocupado pelo Eu^{3+}.

Tabela 12 – Subníveis de energia (cm^{-1}) experimentais e calculados do Na_2MSiO_4: Eu^{3+} (M= Mg, Zn).

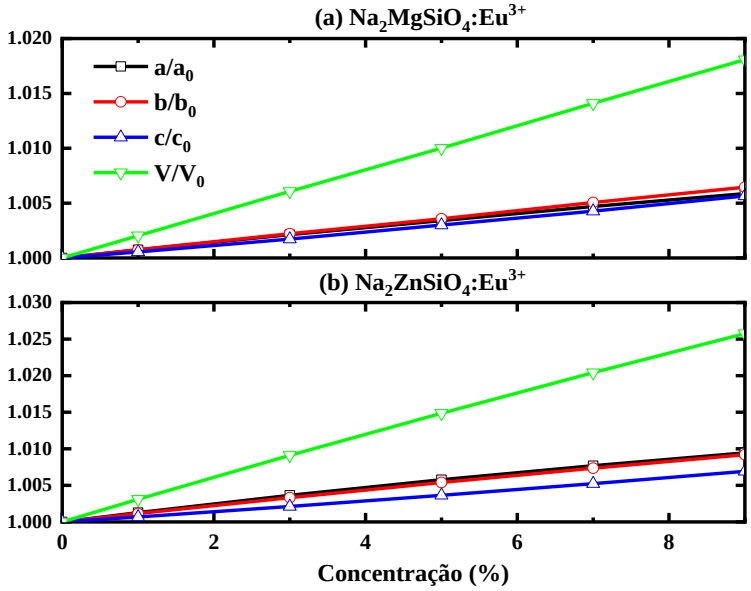
Desdobramento	Na_2ZnSiO_4		Na_2MgSiO_4	
	Exp. [10]	Calc.	Exp. [7]	Calc.
	291	278	266	273
$^7F_1$	468	336	433	367
	-	434	-	490
$^7F_2$	986	957	1052	956
	1061	1069	1170	1033
	1243	1071	1270	1107
	1315	1119	1336	1120
ΔE ($^7F_1$)	177	177	167	167

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

5.1.3 Propriedades estruturais do Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) dopada com Európio

A razão entre os parâmetros de rede e o volume das estruturas dopadas em relação às estruturas puras foi calculada para avaliar a expansão da rede cristalina. Conforme ilustrado na **Figura 19**, o volume da estrutura aumenta linearmente com a concentração de Eu^{3+}, um comportamento atribuído às diferenças nos raios iônicos entre os íons da matriz (Mg^{2+}: 0,72 Å; Zn^{2+}: 0,74 Å) e o dopante (Eu^{3+}: 0,947 Å) [192]. Essa tendência linear sugere que a saturação estrutural ocorre de forma significativa apenas acima de 9,0% de dopagem, em concordância com estudos experimentais anteriores [11]. Um padrão semelhante é observado para os parâmetros de rede individuais (a, b, c), indicando uma expansão isotrópica da estrutura.

Figura 19 – Parâmetros de rede, a/a_0, b/b_0 e c/c_0, e volume relativo, V/V_0, em função da concentração de dopagem em (a) Na_2MgSiO_4 e (b) Na_2ZnSiO_4.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O processo de dopagem ocorre por substituição na estrutura hospedeira, onde íons Eu^{3+} substituem íons M^{2+}, com compensação de carga realizada por $2V'_{Na}$. A dopagem foi realizada nas proporções utilizadas em estudos experimentais [9,11,20]. A relaxação iônica das estruturas dopadas, apresentadas na **Tabela 13**, indica uma maior alteração no sítio de Zn^{2+} na estrutura Na_2ZnSiO_4 em comparação ao sítio Mg^{2+} no Na_2MgSiO_4. Essa maior alteração no sítio de Zn em relação ao Mg pode ser explicada pela menor rigidez ao redor de Zn, tornando-o mais suscetível a distorções induzidas pelo dopante.

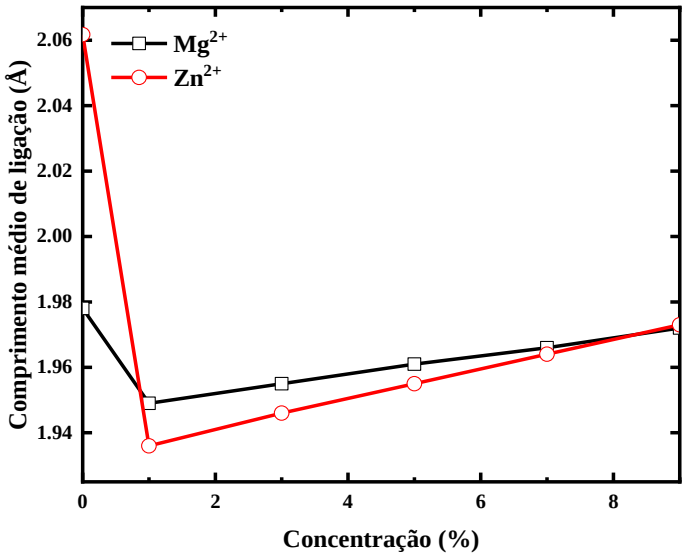
As análises foram conduzidas para concentrações de 1,0%, 3,0%, 5,0%, 7,0% e 9,0%, que são comumente abordadas em estudos experimentais [7,9,11,20]. A **Tabela 13** compara os comprimentos médios de ligação em diferentes concentrações, revelando um aumento inicial nesses comprimentos médios. Esse aumento inicial está associado a um leve alongamento nos sítios de Mg e Zn. A **Figura 20** apresenta os comprimentos médios de ligação ao redor das posições de dopagem, Mg e Zn, para as diferentes concentrações. Em ambos os sítios da matriz, observa-se uma redução inicial considerável nos comprimentos médios de ligação em comparação ao cristal puro, levando a uma contração local da rede cristalina. No entanto, o volume total da célula unitária aumenta com a inserção do dopante, como indicado na **Figura 20**, refletindo a expansão global da estrutura cristalina.

Tabela 13 – Valores do comprimento médio de ligação no sítio (M = Mg, Zn) em função da concentração de Eu^{3+}: 1,0%, 3,0%, 5,0%, 7,0% e 9,0%.

(a) Na_2MgSiO_4					
	Comprimento de Ligação (Å)				
Ligação	1,0(%)	3,0(%)	5,0(%)	7,0(%)	9,0(%)
Eu-O1	1.963	1.969	1.975	1.980	1.986
Eu-O2	1.952	1.958	1.964	1.969	1.975
Eu-O3	1.945	1.951	1.957	1.962	1.968
Eu-O4	1.935	1.941	1.947	1.953	1.959
Média	1.949	1.955	1.961	1.966	1.972
(b) Na_2ZnSiO_4					
	Comprimento de Ligação (Å)				
Ligação	1,0(%)	3,0(%)	5,0(%)	7,0(%)	9,0(%)
Eu-O1	1.939	1.949	1.958	1.967	1.979
Eu-O2	1.907	1.918	1.928	1.939	1.948
Eu-O3	1.962	1.971	1.979	1.987	1.995
Eu-O4	1.935	1.945	1.954	1.962	1.971
Média	1.936	1.946	1.955	1.964	1.973

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura 20 – Variação do comprimento médio de ligação nos sítios de dopagem Mg e Zn em função da concentração de dopagem.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A redução inicial nos comprimentos médios de ligação observada na **Figura 20** pode ser explicada por um efeito de relaxação estrutural. Em baixas concentrações de Eu^{3+}, a substituição de íons M^{2+} por Eu^{3+} leva a uma contração local da rede cristalina, uma vez que a reorganização das ligações químicas visa minimizar a energia do sistema. Contudo, à medida que a concentração do dopante aumenta, a estrutura gradualmente se acomoda, resultando em um aumento global dos comprimentos médios de ligação. Esse efeito de distorção local seguido por expansão estrutural global é consistente com observações experimentais relatadas por Liu *et al.* [11].

Para altas concentrações de dopagem (>8%), observações experimentais indicam a saturação dos sítios do dopante devido à relaxação estrutural, levando ao aumento dos comprimentos de ligação e à redução da intensidade de emissão – um fenômeno atribuído ao efeito de extinção por concentração, que impacta negativamente a eficiência de luminescência [9,11]. Nossos resultados computacionais estão alinhados com essas descobertas experimentais, mostrando que até 9% de dopagem, os parâmetros estruturais permanecem consistentes com os dados experimentais. Além desse limite, as simulações revelam alterações significativas nos comprimentos de ligação e distorções da rede, correlacionando-se com a observação experimental da extinção. Especificamente, o alongamento das ligações ao redor dos sítios Eu^{3+} (como mostrado na **Tabela 13** e na **Figura 20**) tende a reduzir a intensidade da interação entre o Eu^{3+} e seus ligantes, promovendo vias de relaxação não-radiativa e reduzindo a eficiência de luminescência

[198]. Essa análise computacional fornece uma base estrutural para o efeito de extinção observado experimentalmente, onde concentrações mais altas de dopante perturbam a simetria local e intensificam a dissipação de energia assistida por fônons [199].

5.1.4 Propriedades elásticas

As constantes elásticas calculadas foram obtidas a partir das segundas derivadas da energia total do sistema em relação a deformações externas [48]. Esse processo resulta em uma matriz de constantes elástica (Equação (3.47) seção **3.8 Propriedades elásticas**), que caracteriza a resposta do material a perturbações mecânicas. A **Tabela 14** apresenta os valores calculados para as constantes elásticas resultantes. Até o momento, não há registros na literatura sobre a determinação das constantes elásticas para o Na_2MSiO_4, tornando esses resultados pioneiros na compreensão das propriedades mecânicas desses materiais.

A determinação dessas constantes é essencial para avaliar a estabilidade estrutural e a aplicabilidade desses compostos em dispositivos optoeletrônicos e de armazenamento de energia [200,201]. Além disso, esses parâmetros são cruciais para prever o comportamento mecânico do material em diferentes condições de operação, contribuindo para investigações experimentais futuras e validações teóricas. A estabilidade mecânica do Na_2MSiO_4 dopado com Eu^{3+} até 9,0% em concentração sugere adequação para aplicações envolvendo ciclos de estresse térmico e mecânico, como em LEDs de fósforo convertido ou encapsulantes optoeletrônicos [202]. A robustez estrutural sob distorção é crítica para assegurar confiabilidade em longo prazo em dispositivos de comutação de alta frequência ou em ambientes com variação de temperatura.

Tabela 14 – Constantes elásticas (GPa) e módulos elásticos calculados para o Na_2MSiO_4 puro.

Constantes Elásticas									
Material	C11	C22	C33	C44	C55	C66	C12	C13	C23
Na_2MgSiO_4	155.81	174.33	180.78	69.89	67.14	27.49	54.14	116.19	104.78
Na_2ZnSiO_4	136.89	164.56	162.85	65.44	64.02	28.38	40.78	95.58	86.22

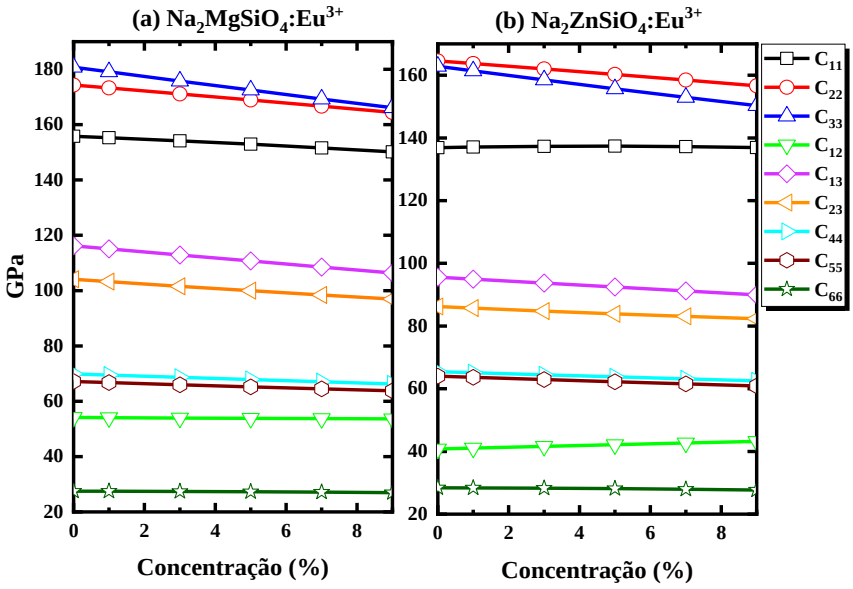
Módulos Elásticos Calculados				
Material	*K* (GPa)	*G* (GPa)	*E* (GPa)	*v*
Na_2MgSiO_4	113,47	43,30	115,26	0,3307
Na_2ZnSiO_4	97,89	43,37	113,37	0,3069

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A estabilidade estrutural foi investigada por meio dos critérios de estabilidade mecânica estabelecidos pela Equação (3.48) da seção **3.8 Propriedades elásticas**, confirmando que os critérios de estabilidade mecânica são atendidos para todas as concentrações. As estruturas de Na_2MSiO_4 permanecem mecanicamente estáveis até uma concentração de dopagem de 9,0%. A **Figura 21** apresenta os gráficos das constantes elásticas em função da concentração de dopagem. Adicionalmente, a estabilidade dinâmica foi avaliada por meio de cálculos de frequências de fônons utilizando o módulo GULP, os quais revelaram a ausência de modos imaginários no ponto Γ para todas as estruturas investigadas. Esses resultados confirmam que os sistemas de Na_2MSiO_4 dopados com Eu^{3+} são dinamicamente estáveis após a otimização geométrica, em concordância com as metodologias reportadas nas Refs. [203–207].

Na matriz descrita pela Equação (3.47), c_{11}, c_{22} e c_{33} representam os componentes relacionados à rigidez frente às deformações principais, enquanto c_{44}, c_{55} e c_{66} estão associados à resistência a deformações por cisalhantes. As alterações mais significativas ocorrem nos componentes relacionados à rigidez frente a deformações principais, enquanto as constantes associadas ao cisalhamento apresentam variações menores. A diferença nas constantes elásticas entre Na_2MgSiO_4 e Na_2ZnSiO_4 pode ser atribuída a fatores como o maior raio iônico do Zn^{2+} (0,74 Å) em comparação ao Mg^{2+} (0,72 Å), o que resulta em ligações mais longas e menos rígidas, e à menor eletronegatividade do Zn (1,6 na escala de Pauling) em comparação ao Mg (1,2), o que reduz o caráter covalente das ligações [192,203].

Figura 21 – Componentes da matriz de rigidez elástica para diferentes concentrações de dopagem em (a) Na_2MgSiO_4 e (b) Na_2ZnSiO_4.



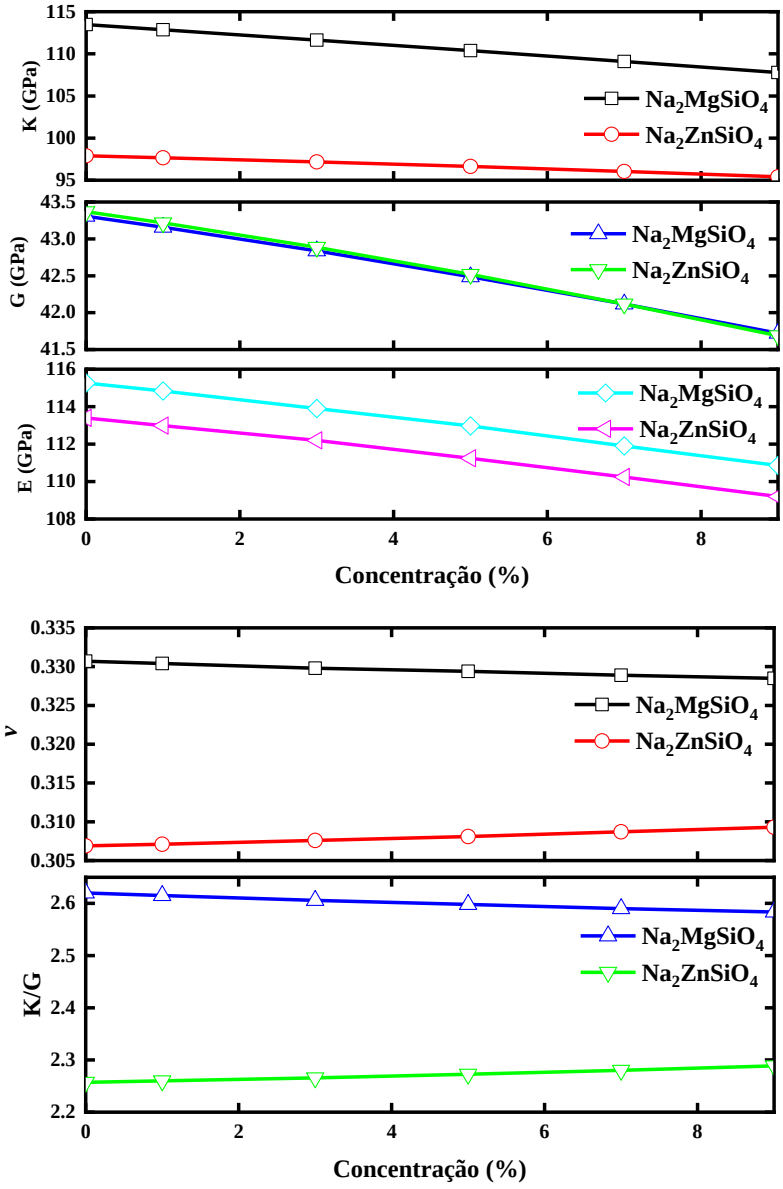
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A redução mais pronunciada na constante elástica c_{33} em Na_2MgSiO_4 (de 180,70 GPa para 166,13 GPa) e em Na_2ZnSiO_4 (de 162,85 GPa para 150,30 GPa) com a dopagem de Eu^{3+} ocorre devido à maior sensibilidade do eixo cristalográfico *c* a distorções induzidas pelo íon Eu^{3+} (raio iônico: 0,947 Å), significativamente maior que os íons da matriz Mg^{2+} (0,72 Å) e Zn^{2+} (0,74 Å) [192]. Essa direção apresenta uma menor densidade de empacotamento atômico, tornando-se mais suscetível a deformações. Em contraste, as constantes elásticas c_{12} em Na_2MgSiO_4 e c_{11} em Na_2ZnSiO_4 apresentam variação mínima (de 54,14 → 53,63 GPa e de 136,89 → 136,94 GPa, respectivamente), pois estão associadas a direções mais rígidas (*ab* para c_{12} e *a* para c_{11}), onde a rede cristalina compensa parcialmente os esforços induzidos por meio de rearranjos locais [37,40]. A diferença entre as estruturas da matriz é atribuída à natureza das ligações químicas: Mg^{2+} (mais eletronegativo) forma interações mais rígidas, amplificando o impacto da dopagem, enquanto Zn^{2+} (com características de ligação mais metálica) acomoda melhor as distorções [37,200]. Esses resultados estão alinhados com estudos anteriores que relacionam a anisotropia elástica às modificações na rede induzidas por dopantes [35].

Os módulos elásticos foram calculados utilizando as equações descritas na seção **3.8 Propriedades elásticas**. Um resumo dos valores obtidos para os cristais puros está disponível na **Tabela 14**. Esses resultados são apresentados pela primeira vez neste estudo, não havendo dados anteriores para comparação. As variações nos módulos de

compressibilidade (*K*), cisalhamento (*G*), de Young (*E*) e no coeficiente de Poisson (*v*) em função da concentração de dopante estão mostradas na **Figura 22**.

Figura 22 – Módulos elásticos e razão de Pugh da estrutura Na_2MSiO_4 (M=Mg, Zn) em função das concentrações de dopagem com Eu^{3+}.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A redução nos módulos elásticos com o aumento da concentração de dopagem pode ser explicada pela introdução de tensões locais na rede cristalina, que enfraquecem as interações interatômicas, e pelas distorções estruturais induzidas pela diferença de carga e tamanho iônico entre Eu^{3+} e M^{2+} [192]. A presença de Eu^{3+} induz distorções estruturais devido à diferença de carga e raio iônico em relação ao M^{2+}, resultando em um sistema menos rígido. A redução sistemática dos módulos elásticos com o aumento

da dopagem sugere maior flexibilidade e menor fragilidade, o que pode ser benéfico em aplicações que requerem conformidade mecânica, como filmes luminescentes flexíveis ou revestimentos termicamente adaptativos em sistemas de LEDs de alta luminosidade [202]. O módulo de cisalhamento (*G*) e o coeficiente de Poisson (*v*) são mais afetados porque estão diretamente relacionados à resistência a deformações angulares e à anisotropia estrutural [40]. Por outro lado, as reduções observadas em *K* e *E* são menos pronunciadas, indicando que a compressibilidade geral e a resistência mecânica axial do material são menos sensíveis à dopagem. Para o Na_2ZnSiO_4, a tendência é semelhante, exceto pelo coeficiente de Poisson (*v*), que aumenta com maiores concentrações de dopante. Essas observações são consistentes com os resultados relatados em estudos anteriores [35].

A razão de Pugh foi calculada e está representada na **Figura 22**, fornecendo uma análise mais detalhada das propriedades físicas dos materiais. Esse parâmetro, definido como a razão *K/G*, é utilizado para avaliar a ductilidade do material: valores mais altos indicam maior ductilidade, enquanto valores mais baixos sugerem aumento da fragilidade. Conforme ilustrado, a razão de Pugh diminui gradualmente com o aumento da concentração de dopagem para o Na_2MgSiO_4, enquanto aumenta para o Na_2ZnSiO_4. Especificamente, para o Na_2MgSiO_4, a redução total da razão entre o cristal puro e o cristal dopado a 9,0% é de 1,52%, enquanto o Na_2ZnSiO_4 apresenta um aumento de 1,33%. Embora essas variações sejam pequenas, elas indicam que o Na_2MgSiO_4 se torna ligeiramente mais frágil com o aumento da concentração de dopantes, enquanto o Na_2ZnSiO_4 adquire maior resistência mecânica.

As tendências contrastantes observadas na razão de Poisson e no módulo de Pugh indicam que o Na_2ZnSiO_4 se torna ligeiramente mais dúctil com a dopagem, enquanto o Na_2MgSiO_4 se torna mais frágil. Isso abre a possibilidade de ajustar o comportamento mecânico por meio da seleção do cátion no sítio M, tornando os sistemas à base de Zn preferíveis para aplicações que envolvem vibração mecânica ou expansão térmica, e as matrizes à base de Mg adequadas para aplicações que requerem maior rigidez ou dureza.

5.1.5 Anisotropia elástica

As propriedades anisotrópicas desempenham um papel crucial na determinação da estabilidade mecânica e do comportamento vibracional dos materiais, especialmente

em aplicações onde a birrefringência induzida e o ruído termo-mecânico podem afetar o desempenho, como em sistemas a laser dopados com Eu^{3+} [35,204]. Nesse contexto, compreender como a dopagem afeta a anisotropia cristalina é essencial para otimizar as propriedades mecânicas e optoeletrônicas.

A anisotropia do cristal foi avaliada em função da concentração de dopante. A análise dos módulos anisotrópicos foi realizada utilizando os índices propostos por Chung [205], que, em materiais policristalinos, definem o fator de anisotropia do módulo de compressibilidade (A_K) e o fator de anisotropia do módulo de cisalhamento (A_G), por meio das seguintes expressões:

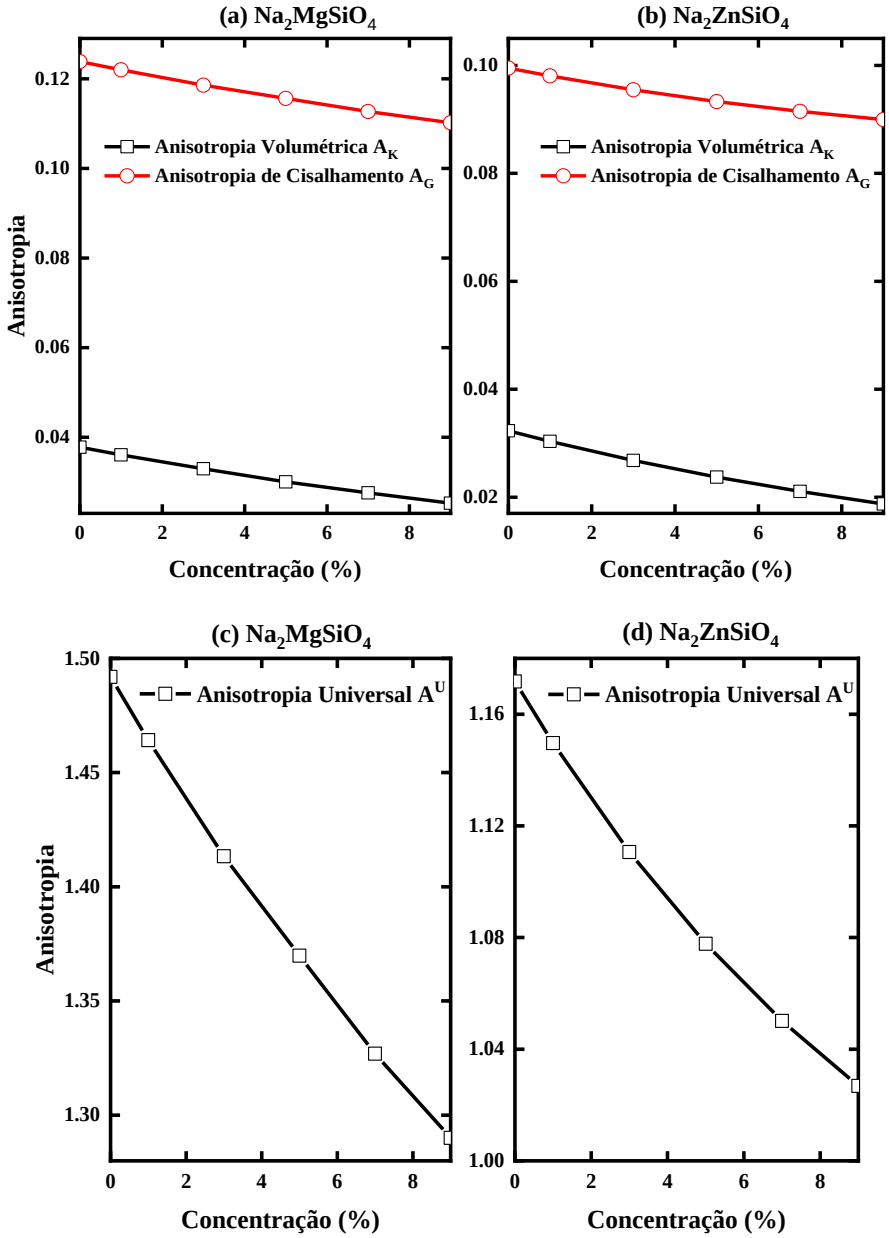
$$A_K = \frac{K_V - K_R}{K_V + K_R}, \tag{5.1}$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R}, \tag{5.2}$$

onde os subscritos V e R referem-se aos limites de Voigt e Reuss, calculados de acordo com as Equações (3.49)-(3.52). Para materiais isotrópicos, ambos os fatores de anisotropia são nulos (A_K = 0 e A_G = 0), uma vez que $K_V = K_R$ e $G_V = G_R$. No limite de anisotropia máxima, os fatores atingem o valor de +1 quando os limites inferiores K_R e G_R tendem a zero.

A **Figura 23** apresenta os valores de A_B e A_G em função da concentração de dopagem. Embora as variações nesses índices sejam pequenas, observa-se uma tendência de diminuição com o aumento da concentração de Eu^{3+}, sugerindo que concentrações mais altas de dopante tornam os materiais Na_2MSiO_4 menos anisotrópicos. Essa redução pode ser atribuída à reorganização estrutural induzida pela substituição por Eu^{3+}, que leva a uma distribuição mais homogênea das forças interatômicas. Como o Eu^{3+} possui um raio iônico maior do que Mg^{2+} e Zn^{2+} [192], sua incorporação induz distorções na rede que, em baixas concentrações, introduzem tensões anisotrópicas locais. Entretanto, à medida que a concentração de dopagem aumenta, a estrutura cristalina se adapta para acomodar o dopante, reduzindo os gradientes de tensão interna e levando a uma resposta mecânica mais isotrópica.

Figura 23 – Índices de anisotropia elástica de Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) em função da concentração de dopagem.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Essa redução progressiva da anisotropia é particularmente relevante para aplicações tecnológicas que requerem desempenho mecânico uniforme em todas as direções, como em cerâmicas ópticas transparentes, guias de onda ópticos ou materiais encapsulantes para LEDs. Tensões anisotrópicas podem levar à formação de microfissuras e à birrefringência em dispositivos fotônicos; assim, a tendência de isotropização observada com a dopagem de Eu^{3+} pode contribuir para maior clareza óptica, estabilidade dimensional e maior durabilidade dos dispositivos sob ciclos térmicos [159,208].

Outro parâmetro relevante para caracterizar a anisotropia em cristais é o índice universal de anisotropia (A^U), proposto por Ranganathan [209]. Este índice é considerado universal por ser aplicável a qualquer simetria cristalina e é expresso pela fórmula:

$$A^U = 5\left(\frac{G_V}{G_R}\right) + \left(\frac{K_V}{K_R}\right) - 6. \quad (5.3)$$

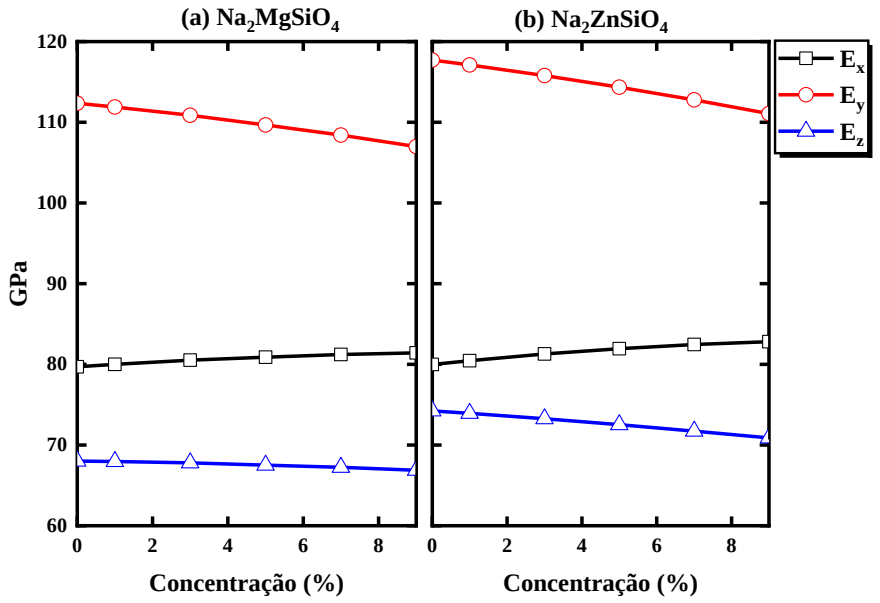
O índice A^U parte de zero para sistemas isotrópicos e aumenta indefinidamente com o grau de anisotropia. Os valores calculados de A^U estão representados na **Figura 23**. Os maiores valores de A^U ocorrem para os compostos puros de Na_2MSiO_4, refletindo uma anisotropia mecânica moderada devido à sua estrutura ortorrômbica (A^U = 1,4919 para Na_2MgSiO_4 e A^U = 1,1717 para Na_2ZnSiO_4). Além disso, o índice A^U diminui com o aumento da concentração de dopante, em concordância com as tendências de A_K e A_G. Essa redução indica que as ligações químicas se tornam mais homogêneas com a inclusão de Eu^{3+}, promovendo um comportamento elástico mais isotrópico.

A supressão da anisotropia elástica por meio da dopagem também pode aumentar a resistência à fadiga e à propagação de fraturas em componentes submetidos a tensões multidirecionais. Tal comportamento é benéfico em sistemas termomecânicos, sistemas microeletromecânicos e eletrônicos flexíveis, onde a confiabilidade mecânica sob condições complexas de carregamento é crítica [210].

A dependência direcional do módulo de Young em diferentes orientações também foi avaliada em função da concentração de dopagem, com os resultados apresentados na **Figura 24**. Os valores ao longo das direções cartesianas são denotados como E_i (com i = x, y, z). A **Figura 24** mostra que, enquanto E_x apresenta um leve aumento com a concentração de dopagem, E_y e E_z exibem reduções discretas. Esses resultados evidenciam a influência da dopagem na modulação das propriedades anisotrópicas dos compostos Na_2MSiO_4.

Essa ajustabilidade específica por eixo da rigidez abre novas oportunidades para a engenharia de materiais silicatos com respostas dependentes da orientação, por exemplo, em sensores piezoelétricos, condutores térmicos anisotrópicos ou revestimentos com gradiente mecânico [202,207,210]. Dispositivos que se beneficiam da dissipação anisotrópica de energia ou da modulação de tensões, como ressonadores acústicos e camadas de fósforo anisotrópicas em LEDs, podem tirar proveito particular desse comportamento.

Figura 24 – Componentes do módulo de Young, E_i (i = x, y, z), em (a) Na_2MgSiO_4 e (b) Na_2ZnSiO_4.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

5.1.6 Propriedades termodinâmicas

A **Tabela 15** apresenta as temperaturas de Debye e as velocidades correspondentes para cada concentração, calculadas por meio das Equações (3.57)-(3.60). Observa-se que a temperatura de Debye diminui à medida que a concentração de dopante aumenta nos materiais hospedeiros Na_2MSiO_4. As demais propriedades listadas apresentam comportamento semelhante, seguindo a tendência decrescente observada nos módulos elásticos ilustrados na **Figura 22**.

A temperatura de Debye é amplamente utilizada para correlacionar a microdureza dos materiais, pois está diretamente relacionada à dureza e rigidez da rede cristalina [42,43,208]. Além disso, sua magnitude está associada à força das ligações químicas: temperaturas de Debye mais elevadas indicam ligações mais fortes e uma estrutura mais rígida, o que inibe vibrações térmicas que promovem relaxações não radiativas, um fator crítico para a eficiência luminosa e a estabilidade térmica de materiais dopados com íons de terras raras [41]. A análise da **Tabela 15** revela que o aumento da concentração de Eu^{3+} reduz θ_D e, consequentemente, a força das ligações. Esse fenômeno é atribuído ao aumento do espaçamento interatômico causado pelo maior raio iônico do Eu^{3+} em comparação com o íon M^{2+} [35]. Essa redução na rigidez da rede pode impactar negativamente as propriedades ópticas do material, como a eficiência de emissão e a

resistência à supressão térmica, já que redes menos rígidas facilitam a dissipação de energia por meio do acoplamento elétron-fônon [198].

Tabela 15 – Valores termodinâmicos para Na_2MSiO_4 puro e dopado com Eu^{3+}.

Composto	$\rho\left(\frac{g}{cm^2}\right)$	$v_l\left(\frac{m}{s}\right)$	$v_t\left(\frac{m}{s}\right)$	$v_m\left(\frac{m}{s}\right)$	$\theta_D(K)$	$k_\min\left(\frac{W}{mK}\right)$	γ
Na_2MgSiO_4	2,6252	8075,94	4061,65	5431,60	435,00	1,3680	1,980
Na_2MgSiO_4:1.00%Eu^{3+}	2,6367	8039,11	4045,70	5409,58	432,95	1,3665	1,978
Na_2MgSiO_4:3.00%Eu^{3+}	2,6598	7964,99	4013,12	5364,73	428,78	1,3630	1,974
Na_2MgSiO_4:5.00%Eu^{3+}	2,6829	7890,25	3979,42	5318,60	424,54	1,3591	1,971
Na_2MgSiO_4:7.00%Eu^{3+}	2,7055	7815,01	3945,49	5272,16	420,27	1,3548	1,967
Na_2MgSiO_4:9.00%Eu^{3+}	2,7282	7739,42	3910,54	5224,57	415,93	1,3501	1,964
Na_2ZnSiO_4	3,2917	6877,89	3629,73	4804,06	384,84	1,4070	1,816
Na_2ZnSiO_4:1.00%Eu^{3+}	3,2918	6868,39	3623,35	4796,02	383,80	1,4046	1,818
Na_2ZnSiO_4:3.00%Eu^{3+}	3,2926	6846,83	3608,98	4777,90	381,59	1,3995	1,821
Na_2ZnSiO_4:5.00%Eu^{3+}	3,2942	6822,24	3592,60	4757,24	379,22	1,3939	1,824
Na_2ZnSiO_4:7.00%Eu^{3+}	3,2965	6794,87	3574,40	4734,27	376,70	1,3878	1,827
Na_2ZnSiO_4:9.00%Eu^{3+}	3,2993	6764,96	3554,54	4709,20	374,06	1,3813	1,831

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

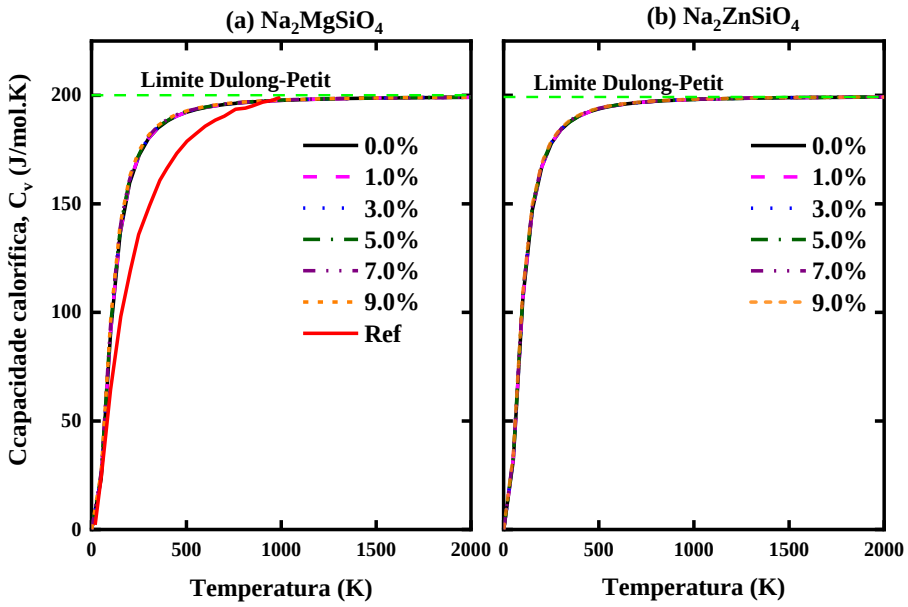
As condutividades térmicas mínimas (κ_{min}) e os parâmetros de Grüneisen (γ) foram calculados para diferentes concentrações e estão apresentados na **Tabela 15**, permitindo uma análise dos impactos termodinâmicos da dopagem. A condutividade térmica de um material representa sua eficiência em conduzir calor por meio do transporte de fônons em um gradiente térmico. Assim, valores mais altos de κ_{min} indicam maior capacidade de condução de calor. De acordo com a **Tabela 15**, os compostos Na_2MgSiO_4 (κ_{min} = 1,3680) e Na_2ZnSiO_4 (κ_{min} = 1,4070) apresentam condutividades térmicas muito baixas.

Os valores de γ também foram avaliados para diferentes concentrações, revelando comportamentos distintos nos dois sistemas analisados. Em Na_2MgSiO_4, o aumento na concentração de Eu^{3+} leva a uma redução gradual de γ, enquanto em Na_2ZnSiO_4, o parâmetro de Grüneisen aumenta com a concentração de Eu^{3+}. Esse comportamento sugere que o parâmetro de Grüneisen é sensível tanto ao material hospedeiro quanto à quantidade de dopantes. No caso do Na_2MgSiO_4, a redução de γ indica uma diminuição da dispersão fônica anarmônica, associada a reorganizações estruturais que minimizam interações não lineares [142]. Por outro lado, no Na_2ZnSiO_4, o aumento de γ está

relacionado à maior distorção cristalina introduzida pelo maior raio iônico do Eu^{3+}, o que intensifica as interações não lineares, promovendo maior expansão térmica e menor estabilidade vibracional [142].

As capacidades caloríficas a volume constante foram calculadas com base no modelo de Debye (Equação (3.63)) e estão ilustradas na **Figura 25**. Para os compostos ortorrômbicos Na_2MSiO_4, a variação da capacidade calorífica com a concentração de dopante é desprezível, uma vez que as curvas de C_v praticamente coincidem. Além disso, todas as curvas convergem para o limite de Dulong-Petit em altas temperaturas ($T \gg \theta D$), onde C_v se aproxima de 3R por átomo, sendo R a constante dos gases. Para temperaturas abaixo de θ_D (calculada como 435,00 K para Na_2MgSiO_4 e 384,84 K para Na_2ZnSiO_4), os efeitos quânticos tornam-se dominantes, levando à redução de C_v para valores próximos de zero [159].

Figura 25 – Capacidade calorífica C_v e o limite de Dulong-Petit para as estruturas ortorrômbicas de Na_2MSiO_4 em função da temperatura em (K), com base no modelo de Debye, considerando diferentes concentrações de Eu^{3+}.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Para validação do modelo, os valores de C_v calculados para o Na_2MgSiO_4 foram comparados com dados de capacidade calorífica a pressão constante (C_ρ) reportados por You *et al.* [1], apresentando excelente concordância. No entanto, para o composto Na_2ZnSiO_4, comparações análogas não puderam ser realizadas devido à ausência de dados relatados na literatura para esse sistema específico. Essa lacuna no conhecimento

científico destaca a relevância dos resultados obtidos neste estudo como referência pioneira para futuras investigações experimentais. Assim, os achados deste trabalho fornecem informações valiosas para comparações futuras com dados experimentais e para a previsão da estabilidade estrutural dos compostos ortorrômbicos Na_2MSiO_4.

5.2 Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas no Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) usando DFT

5.2.1 Propriedades estruturais

Os parâmetros estruturais obtidos a partir da otimização completa da geometria, utilizando os funcionais de troca-correlação LDA, PBE e PBEsol, são apresentados na **Tabela 16**. As constantes de rede e os volumes da célula unitária calculados correspondem a condições de aproximadamente pressão externa nula e temperatura de 0 K. Os resultados são comparados com dados experimentais disponíveis [27,74] e com valores teóricos previamente discutido anteriormente na seção *Erro! Fonte de referência não encontrada.* e publicados na Ref. [211], conforme resumido na **Tabela 16**. De modo geral, os resultados calculados apresentam boa concordância tanto com os dados experimentais quanto com os teóricos anteriores. Entre os funcionais testados, o PBEsol fornece a maior precisão estrutural para Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn), com erros relativos inferiores a 1,65% para M = Mg e 2,02% para M = Zn. Esse melhor desempenho é atribuído à formulação do PBEsol, que é especificamente otimizada para sólidos e fornece parâmetros de rede de equilíbrio mais precisos ao reduzir a superestimação tipicamente observada em funcionais GGA padrão, como o PBE [11,212].

Vale destacar que valores teóricos previamente reportados, obtidos por meio de simulações atomísticas clássicas [211], apresentam desvios ligeiramente maiores em relação aos dados experimentais. Essa diferença decorre do uso de potenciais interatômicos empíricos em métodos clássicos, que, embora sejam computacionalmente eficientes e adequados para estudos de defeitos, não consideram explicitamente a estrutura eletrônica. Em contraste, a abordagem baseada em DFT utilizada no presente trabalho fornece uma descrição quântica das interações interatômicas, resultando em maior precisão na previsão das propriedades estruturais de equilíbrio.

Tabela 16 – Constantes de rede, volumes da célula unitária e desvios relativos (DE) calculados para Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn), comparados com medidas experimentais [74] e teóricos [211].

(a) Na_2MgSiO_4

Parâmetros de rede	Exp. [74]	Teor. [211]	DE(%)	(LDA)	DE(%)	(PBE)	DE(%)	(PBEsol)	DE(%)
a (Å)	10.835	10.892	0.526	10.823	0.111	11.079	2.252	11.007	1.587
b (Å)	5.279	5.314	0.663	5.196	1.572	5.362	1.572	5.304	0.474
c (Å)	7.068	7.097	0.410	6.947	1.712	7.077	0.127	7.039	0.410
V ($Å^3$)	404.275	410.775	1.608	390.674	3.364	420.413	3.992	410.945	1.650

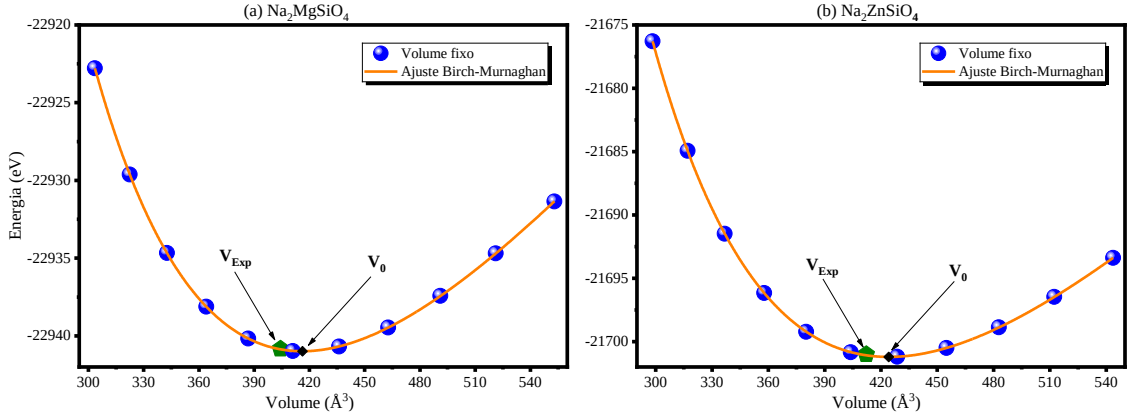
(b) Na_2ZnSiO_4

Parâmetros de rede	Exp. [27]	Teor. [211]	DE(%)	(LDA)	DE(%)	(PBE)	DE(%)	(PBEsol)	DE(%)
a (Å)	10.759	10.915	1.450	10.703	0.520	11.045	2.658	10.867	1.004
b (Å)	5.313	5.32	0.132	5.161	2.861	5.334	0.395	5.253	1.129
c (Å)	7.211	7.069	1.969	6.987	3.106	7.103	1.498	7.075	1.886
V ($Å^3$)	412.199	410.481	0.417	385.949	6.368	418.466	1.520	403.872	2.020

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Os resultados referentes à curva energia-volume são apresentados na **Figura 26**. Os pontos calculados (esferas azuis), correspondentes a cada volume fixo da célula unitária, foram ajustados utilizando a equação de estado de Birch-Murnaghan de terceira ordem 3rd Birch-Murnaghan *Equation of State* (BM-EOS) [213]. O mínimo da curva ajustada determina o volume de equilíbrio (V_0) da célula unitária para os materiais investigados. Observa-se um mínimo bem definido, indicando estabilidade energética nessa região, tanto a compressão quanto a expansão do volume levam a um aumento significativo da energia total, como esperado a partir de considerações termodinâmicas.

Figura 26 – Curvas energia-volume calculadas para Na_2MgSiO_4 (a) e Na_2ZnSiO_4 (b). Os pontos azuis foram obtidos a partir de cálculos realizados utilizando o funcional GGA-PBEsol.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O ajuste de terceira ordem de Birch-Murnaghan aos dados E(V) calculados resultou em $V_0 = 416{,}1$ Å^3 para Na_2MgSiO_4 e $V_0 = 424{,}2$ Å^3 para Na_2ZnSiO_4. Os volumes experimentais reportados na literatura são $V_{exp} \approx 404{,}3$ Å^3 [74] e $V_{exp} \approx 412{,}2$ Å^3 [27], respectivamente, resultando em um erro relativo (ER) de aproximadamente 2,9% para ambos os compostos. Quando comparados aos volumes obtidos a partir da otimização estrutural completa, envolvendo o relaxamento simultâneo dos parâmetros de rede e das posições atômicas utilizando o mesmo funcional de troca-correlação, observam-se desvios ligeiramente menores, da ordem de 1,7% para Na_2MgSiO_4 e 2,0% para Na_2ZnSiO_4. Essa diferença ocorre porque, na abordagem E(V), as posições atômicas permanecem fixas, enquanto apenas a variação isotrópica do volume da célula unitária é considerada. Tal restrição limita a descrição completa do estado fundamental estrutural, afetando diretamente a precisão dos resultados. Ainda assim, o mínimo de energia obtido na análise energia-volume apresenta boa concordância tanto com os dados experimentais quanto com as estruturas totalmente relaxadas, validando, assim, a consistência metodológica adotada.

A **Tabela 17** resume os comprimentos de ligação calculados Na-O, Mg-O, Zn-O e Si-O (Å) no Na_2MSiO_4 ortorrômbico (M = Mg, Zn), obtidos utilizando os funcionais LDA, PBE e PBEsol, comparados com dados experimentais [27,74] e resultados teóricos previamente reportados na seção *Erro! Fonte de referência não encontrada.* e publicados na Ref. [212]. Em comparação com os parâmetros de rede, o PBEsol apresenta a melhor concordância com os valores experimentais, reproduzindo com precisão as distâncias interatômicas para ambas as composições. Além da concordância quantitativa, diferenças sistemáticas entre as ligações Mg-O e Zn-O revelam a origem eletrônica das variações estruturais. O Mg^{2+}, com sua configuração de camada fechada e contribuição desprezível de estados *d*, forma ligações Mg-O predominantemente iônicas, governadas por interações eletrostáticas. Em contraste, o Zn^{2+} ($3d^{10}4s^2$) introduz estados 3*d* preenchidos que se hibridizam com os orbitais O 2*p*, aumentando o caráter covalente da interação Zn-O. Efeitos semelhantes de hibridização *p*-*d* são conhecidos por modificar a polaridade da ligação, a distorção da rede e a estrutura eletrônica em sistemas de óxidos [214].

Tabela 17 – Comparação dos comprimentos de ligação (Å) em Na_2MSiO_4 ortorrômbico (M = Mg, Zn) obtidos a partir de diferentes funcionais de troca-correlação (LDA, PBE, PBEsol) com resultados experimentais e de simulações clássicas.

(a) Na_2MgSiO_4

Comp. de ligação (Å)	Exp. [74]	Teor. [211]	RE(%)	(LDA)	RE(%)	(PBE)	RE(%)	(PBEsol)	RE(%)
Na1-O1	2.683	2.653	1.118	2.300	14.275	2.377	11.405	2.353	12.300
Na1-O2	2.143	2.103	1.867	2.29	6.860	2.367	10.453	2.34	9.193
Na1-O3	2.584	2.594	0.387	2.623	1.509	2.656	2.786	2.64	2.167
Na1-O4	2.263	2.233	1.326	2.247	0.707	2.31	2.077	2.285	0.972
Na2-O1	2.353	2.353	0.000	2.272	3.442	2.351	0.085	2.319	1.445
Na2-O2	2.284	2.344	2.627	2.258	1.138	2.336	2.277	2.308	1.051
Na2-O3	2.154	2.154	0.000	2.222	3.157	2.301	6.825	2.269	5.339
Na2-O4	2.314	2.374	2.593	2.205	4.710	2.285	1.253	2.25	2.766
Mg-O1	1.863	1.923	3.221	1.942	4.240	1.983	6.441	1.978	6.173
Mg-O2	2.013	2.043	1.490	1.932	4.024	1.97	2.136	1.968	2.235
Mg-O3	1.943	1.913	1.544	1.923	1.029	1.962	0.978	1.959	0.823
Mg-O4	1.993	2.033	2.007	1.908	4.265	1.947	2.308	1.943	2.509
Si-O1	1.635	1.595	2.446	1.638	0.183	1.638	0.183	1.650	0.917
Si-O2	1.633	1.593	2.449	1.631	0.122	1.631	0.122	1.644	0.674
Si-O3	1.639	1.744	6.406	1.635	0.244	1.635	0.244	1.648	0.549
Si-O4	1.636	1.642	0.367	1.633	0.183	1.633	0.183	1.645	0.550

(b) Na_2ZnSiO_4

Comp. de ligação (Å)	Exp. [27]	Teor. [211]	RE(%)	(LDA)	RE(%)	(PBE)	RE(%)	(PBEsol)	RE(%)
Na1-O1	2.426	2.396	1.237	2.275	6.224	2.347	3.256	2.422	0.165
Na1-O2	2.484	2.444	1.610	2.254	9.259	2.313	6.884	2.483	0.040
Na1-O3	2.206	2.196	0.453	2.284	3.536	2.361	7.026	2.198	0.363
Na1-O4	2.654	2.644	0.377	2.531	4.635	2.647	0.264	2.645	0.339
Na2-O1	2.394	2.484	3.759	2.225	7.059	2.295	4.135	2.391	0.125
Na2-O2	2.057	2.017	1.945	2.196	6.757	2.269	10.306	2.045	0.583
Na2-O3	2.234	2.234	0.000	2.256	0.985	2.334	4.476	2.225	0.403
Na2-O4	2.327	2.327	0.000	2.208	5.114	2.287	1.719	2.318	0.387
Zn-O1	2.043	2.053	0.489	1.942	4.944	1.995	2.349	2.043	0.000
Zn-O2	2.134	2.094	1.874	1.904	10.778	1.956	8.341	2.129	0.234
Zn-O3	2.063	2.123	2.908	1.942	5.865	1.999	3.102	2.060	0.145
Zn-O4	1.964	1.974	0.509	1.942	1.120	1.974	0.509	1.961	0.153
Si-O1	1.595	1.565	1.881	1.628	2.069	1.649	3.386	1.593	0.125
Si-O2	1.544	1.554	0.648	1.635	5.894	1.655	7.189	1.544	0.000
Si-O3	1.756	1.735	1.196	1.637	6.777	1.658	5.581	1.753	0.171
Si-O4	1.624	1.584	2.463	1.636	0.739	1.656	1.970	1.619	0.308

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O funcional LDA subestima sistematicamente os parâmetros de rede e os volumes da célula unitária, em concordância com sua conhecida tendência de superligação, decorrente da superestimação das interações de troca. Por outro lado, o funcional PBE tende a superestimar os parâmetros estruturais, refletindo sua aproximação de gradiente generalizado, que enfraquece ligeiramente as ligações interatômicas. O funcional PBEsol, especificamente desenvolvido para melhorar propriedades de equilíbrio em sólidos,

fornece valores intermediários e apresenta os menores desvios globais em relação aos dados experimentais, particularmente para as constantes de rede e o volume da célula unitária. Para ambos os compostos Na_2MgSiO_4 e Na_2ZnSiO_4, os erros relativos nos parâmetros de rede (*a*, *b*, *c*) são mínimos, tipicamente variando de 10^{-3} a 10^{-1}%, demonstrando que a simetria cristalina e a topologia da rede são bem reproduzidas. O volume da célula unitária, por ser mais sensível a desvios acumulados nos parâmetros de rede, apresenta erros ligeiramente maiores, mas ainda dentro de uma faixa aceitável para previsões de primeiros princípios.

A comparação entre os compostos à base de Mg e Zn indica ainda que a substituição do cátion não compromete significativamente o desempenho preditivo dos funcionais, sugerindo que a estrutura tetraédrica SiO_4 é o principal fator governante da estabilidade estrutural. No entanto, variações sutis nos erros relativos indicam que a presença de Zn, com sua configuração eletrônica mais complexa, introduz desvios ligeiramente maiores, especialmente nas previsões de volume, possivelmente devido a efeitos de correlação eletrônica mais pronunciados associados aos estados 3*d* do Zn. De modo geral, os três funcionais fornecem descrições estruturais quantitativamente confiáveis, sendo o PBEsol o que oferece a representação mais equilibrada e precisa para os silicatos Na_2MSiO_4.

A **Tabela 18** apresenta as posições atômicas de equilíbrio obtidas para Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) utilizando o funcional de troca-correlação PBEsol, selecionado por sua superior concordância com os dados experimentais disponíveis [27,74]. Na célula unitária convencional, todos os átomos ocupam sítios de Wyckoff bem definidos, consistentes com o grupo espacial ortorrômbico $Pna2_1$. Os átomos de sódio estão localizados em posições gerais 4a (ou sítios equivalentes por simetria), enquanto os cátions divalentes (Mg ou Zn) e o Si ocupam ambientes de coordenação tetraédrica, cada um ligado a quatro átomos de oxigênio. Os átomos de oxigênio distribuem-se em posições gerais 4a, completando uma rede tridimensional de tetraedros MO_4 e SiO_4 conectados pelos vértices.

Os parâmetros estruturais obtidos com o PBEsol, incluindo constantes de rede, distâncias interatômicas e coordenadas internas, apresentam excelente concordância com as medidas experimentais, com desvios dentro da precisão típica esperada para esse funcional [60]. Esse nível de consistência valida o estudo computacional e fornece uma base estrutural robusta para a análise subsequente das propriedades vibracionais, eletrônicas e ópticas.

Tabela 18 – Posições atômicas de equilíbrio calculadas para Na_2MSiO_4 ortorrômbico (M = Mg, Zn), comparadas com valores experimentais [27,74].

(a) Na_2MgSiO_4					
Átomo	Método	Wyckoff Site	x/a	y/b	z/c
Na1	Cal.	4a	0.08733	0.23608	0.13039
	Expt.		0.08600	0.24000	0.15300
Na2	Cal.	4a	0.34244	0.20822	0.38423
	Expt.		0.35200	0.20400	0.39700
Mg	Cal.	4a	0.34217	0.19818	0.88012
	Expt.		0.34200	0.20400	0.87800
Si	Cal.	4a	0.09415	0.19470	0.63243
	Expt.		0.09600	0.20300	0.62300
O1	Cal.	4a	0.17039	0.27918	0.82401
	Expt.		0.18100	0.28100	0.80500
O2	Cal.	4a	0.17039	0.27918	0.82401
	Expt.		0.15200	0.33000	0.43100
O3	Cal.	4a	0.94826	0.25467	0.65948
	Expt.		0.94800	0.24400	0.66000
O4	Cal.	4a	0.11075	0.88860	0.60427
	Expt.		0.11000	0.89500	0.60900
(b) Na_2ZnSiO_4					
Átomo	Método	Wyckoff Site	x/a	y/b	z/c
Na1	Cal.	4a	0.59066	0.25143	0.49837
	Expt.		0.60900	0.26400	0.50900
Na2	Cal.	4a	0.65808	0.78778	0.74485
	Expt.		0.64500	0.78900	0.75600
Zn	Cal.	4a	0.34375	0.20263	0.74766
	Expt.		0.34690	0.20400	0.75000
Si	Cal.	4a	0.09457	0.19805	-0.00385
	Expt.		0.09700	0.18700	0.00500
O1	Cal.	4a	0.64584	0.16253	0.18815
	Expt.		0.64600	0.17000	0.18500
O2	Cal.	4a	0.39033	0.38829	0.52349
	Expt.		0.38800	0.39800	0.49900
O3	Cal.	4a	0.67035	0.21867	0.80385
	Expt.		0.66400	0.20200	0.79900
O4	Cal.	4a	0.55273	0.76417	0.47050
	Expt.		0.54900	0.74400	0.47000

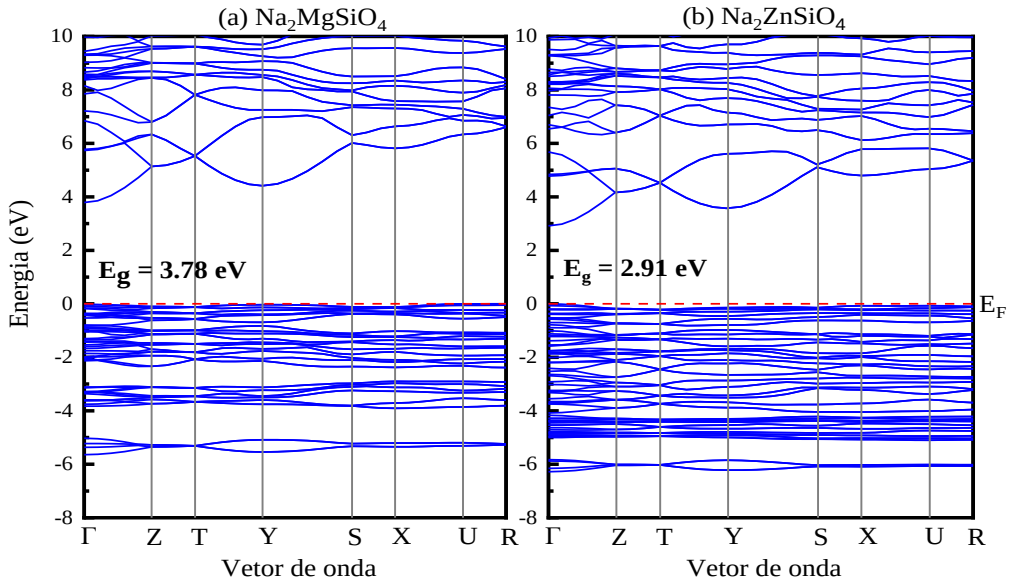
Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

5.2.2 Propriedades eletrônicas

Os espectros mostrados na **Figura 27** apresentam as estruturas de bandas eletrônicas (*Electronic Band Structure* – EBS) do Na_2MSiO_4 ortorrômbico (M = Mg, Zn), calculadas utilizando o funcional de troca-correlação PBEsol [60], que forneceu a melhor concordância com os dados estruturais experimentais [27,74]. Para o sistema com M = Mg, a dispersão de bandas revela claramente um amplo gap de energia de E_g = 3,78 eV, característico de um isolante de grande gap. Em contraste, para M = Zn, a estrutura de bandas calculada apresenta um gap reduzido de E_g = 2,91 eV, classificando o composto

como um semicondutor de largo gap, próximo ao limite entre as regiões do ultravioleta e do visível.

Figura 27 – Estruturas de bandas eletrônicas na vizinhança do gap de energia (E_g) para Na_2MgSiO_4 ortorrômbico (a) e Na_2ZnSiO_4 (b), calculadas utilizando o funcional de troca-correlação PBEsol.

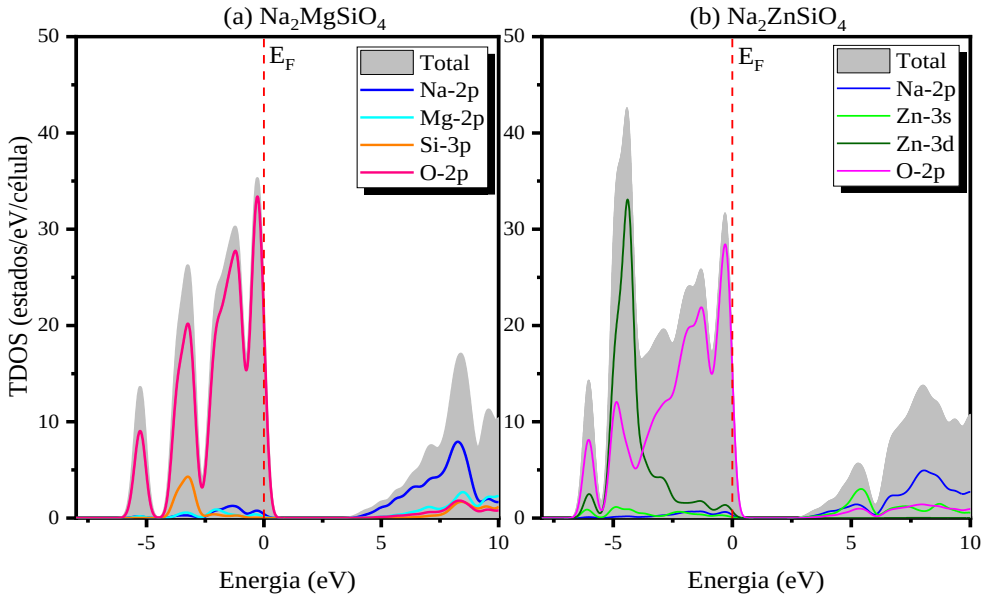


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

O banco de dados Materials Project [215] lista gaps de 3,76 eV para M = Mg e 3,134 eV para M = Zn [216,217], em excelente concordância com os cálculos aqui apresentados. Essa consistência reforça a robustez do arcabouço computacional adotado e posiciona estes resultados entre as primeiras estimativas teóricas sistemáticas do gap eletrônico nesses silicatos ortorrômbicos. Embora seja bem conhecido que funcionais da GGA tendem a subestimar valores absolutos de gap, eles reproduzem de forma confiável tendências químicas relativas [218].

Uma compreensão mais detalhada da estrutura eletrônica é obtida por meio da análise conjunta das densidades de estados total e projetada (TDOS e PDOS), mostradas na **Figura 28**. Para o Na_2MgSiO_4, a borda da banda de valência é predominantemente composta por estados O 2*p*, enquanto o início da banda de condução é dominado por orbitais Na 2*p*. Em contraste, no Na_2ZnSiO_4, observa-se um caráter misto na banda de valência, resultante dos estados Zn 3*d* e O 2*p*, enquanto a banda de condução apresenta contribuições significativas dos orbitais Zn 3*s* e Na 2*p*.

Figura 28 – Densidade de estados total (TDOS) de Na_2MgSiO_4 ortorrômbico (a) e Na_2ZnSiO_4 (b), calculada utilizando o funcional de troca-correlação PBEsol, juntamente com as contribuições orbitais dominantes correspondentes.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Esse perfil eletrônico indica que as transições ópticas fundamentais no Na_2MgSiO_4 são predominantemente do tipo O-2*p* → Na-2*p*, refletindo o forte caráter iônico do composto e a ausência de estados *d* próximos ao nível de Fermi. Por outro lado, no Na_2ZnSiO_4, as transições ópticas fundamentais envolvem estados (Zn-3*d*/O-2*p*) → (Zn-3*s*/Na-2*p*). A contribuição dos orbitais Zn-3*s* desempenha um papel importante na redução do gap e na modulação da DOS próxima à borda da banda de condução. Essa hibridização orbital favorece transições eletrônicas de menor energia e pode influenciar significativamente a formação de éxcitons, bem como a resposta óptica global do material.

Neste contexto, silicatos alcalinos do tipo Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) têm atraído atenção crescente como matrizes hospedeiras para aplicações fotônicas e optoeletrônicas, particularmente em fósforos para dispositivos de iluminação de estado sólido [10,11,211,212]. Os resultados da estrutura eletrônica obtidos neste estudo fornecem uma base microscópica robusta para a compreensão desse comportamento. Em materiais fósforos, o gap de energia da rede hospedeira desempenha um papel crítico na definição dos mecanismos de excitação e transferência de energia [18]. Um gap de energia suficientemente largo garante transparência na região visível, ao mesmo tempo em que possibilita absorção eficiente na faixa do ultravioleta próximo, tipicamente utilizada para excitar íons de terras raras. Em tais sistemas, a excitação pode ocorrer tanto por transições

intra-4*f* diretas quanto por processos mediados pela matriz, envolvendo excitação da banda de valência para a banda de condução, seguida de transferência de energia para o ativador [51]. O gap de energia calculado para o Na_2MgSiO_4 (3,78 eV) é particularmente adequado para esse mecanismo, pois permite a absorção no ultravioleta ao mesmo tempo em que minimiza perdas por reabsorção na região visível [18]. Em contraste, o gap de energia reduzido do Na_2ZnSiO_4 (2,91 eV) sugere uma maior probabilidade de recombinação não radiativa via estados próximos às bordas de banda ou estados relacionados a defeitos, o que pode impactar negativamente a eficiência luminescente [198].

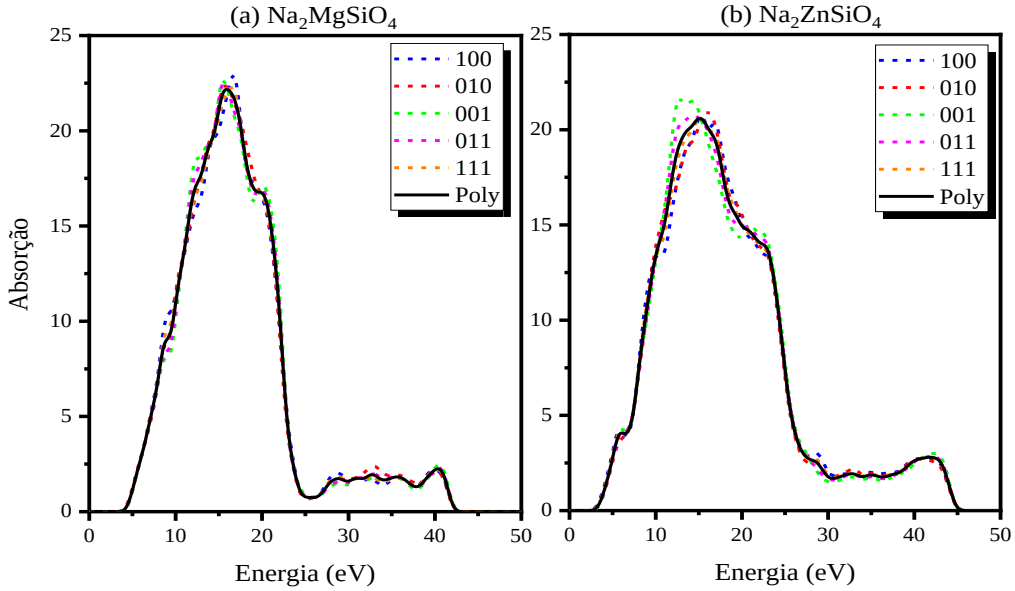
Resultados experimentais reportados por Tang *et al.* [11] demonstram que o $Na_2MgSiO_4:Eu^{3+}$ apresenta emissão intensa na região do vermelho profundo, dominada pela transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (~702 nm) sob excitação no ultravioleta próximo, juntamente com alta eficiência quântica e boa estabilidade térmica. Essas observações são consistentes com os achados deste trabalho, uma vez que o gap largo de energia e a ausência de estados eletrônicos dentro da região proibida evitam caminhos de recombinação não radiativa, favorecendo emissões radiativas eficientes dos íons Eu^{3+}. Além disso, a estrutura eletrônica dominada por estados O-2*p* favorece a transferência eficiente de energia da matriz para o íon ativador, contribuindo ainda mais para o desempenho luminescente observado.

5.2.3 Propriedades ópticas

A **Figura 29** mostra os espectros de absorção óptica do Na_2MSiO_4 ortorrômbico (M = Mg, Zn) em função da energia do fóton, em eV. O intervalo espectral considerado se estende de 0 a 50 eV, abrangendo as regiões do infravermelho, visível, ultravioleta próximo e ultravioleta profundo. O coeficiente de absorção, $\alpha(\omega)$, constitui um parâmetro fundamental que caracteriza a capacidade de um material em absorver fótons incidentes de energia $E = (\hbar\omega)$, fornecendo, assim, informações essenciais sobre a interação entre a radiação eletromagnética e a estrutura eletrônica do sólido [219]. De acordo com a análise da estrutura eletrônica e da DOS projetada, a resposta óptica desses silicatos é predominantemente governada por transições interbanda a partir do topo da banda de valência, composta principalmente por orbitais O-2*p*, para a base da banda de condução, formada em grande parte por estados Na-2*p*. No caso do Na_2ZnSiO_4, também são

observadas contribuições adicionais dos orbitais Zn-3*d* e Zn-3*s*. O coeficiente de absorção mantém valores praticamente nulos na região de energia inferiores ao gap eletrônico ($E < E_g$), indicando que a absorção óptica só ocorre quando os fótons incidentes possuem energia suficiente para promover transições eletrônicas através do gap.

Figura 29 – Espectros de absorção óptica de (a) Na_2MgSiO_4 e (b) Na_2ZnSiO_4 ortorrômbicos, calculados no âmbito do PBEsol, resolvidos ao longo das direções cristalográficas [100], [010], [001], [011] e [111] para uma resposta policristalina.

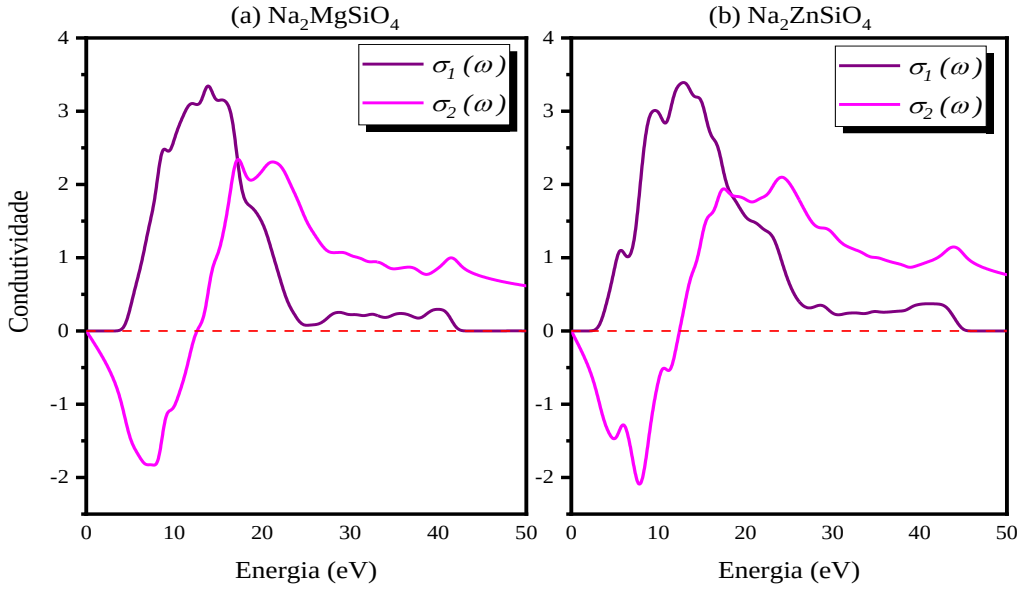


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

A condutividade óptica, mostrada na **Figura 30**, e os espectros de perda de energia, apresentados na **Figura 31**, permanecem praticamente desprezíveis nessa faixa de energia, em concordância com o caráter dielétrico intrínseco de ambos os compostos. A condutividade óptica $\sigma(\omega)$ descreve a resposta eletrônica induzida por fótons no material e reflete a probabilidade de excitações eletrônicas geradas pela interação entre os fótons incidentes e os estados eletrônicos [220].

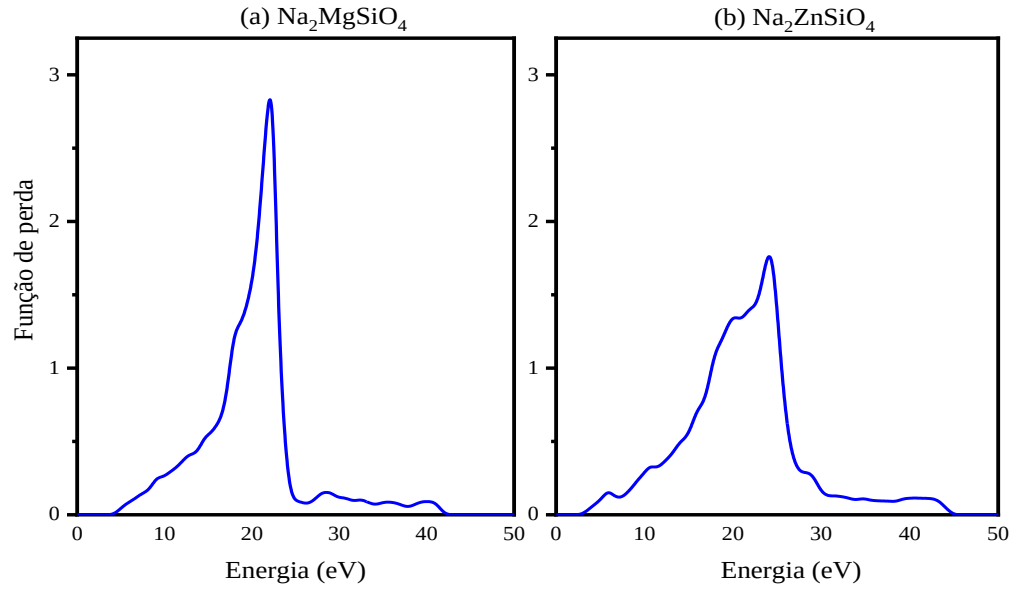
A função de perda de energia $L(\omega)$ descreve a energia dissipada por elétrons rápidos ao interagir com o material e fornece informações sobre excitações eletrônicas coletivas, como plásmons [219,220]. Para o Na_2MgSiO_4, com gap direto de 3,78 eV, observa-se uma ampla janela de transparência que se estende por toda a região do visível e alcança o ultravioleta próximo. De forma semelhante, o Na_2ZnSiO_4 (E_g = 2,91 eV) apresenta transparência predominante no visível, com o início da absorção ocorrendo em energias ligeiramente menores, em concordância com o menor gap associado aos estados Zn-3*s* próximos à borda da banda de condução.

Figura 30 – Condutividade óptica de Na_2MgSiO_4 (a) e Na_2ZnSiO_4 (b). A componente real, $\sigma_1(\omega)$, é mostrada em roxo, e a componente imaginária, $\sigma_2(\omega)$, em rosa.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Figura 31 – Espectros da função perda de energia de Na_2MgSiO_4 (a) e Na_2ZnSiO_4 (b) em função da energia do fóton.

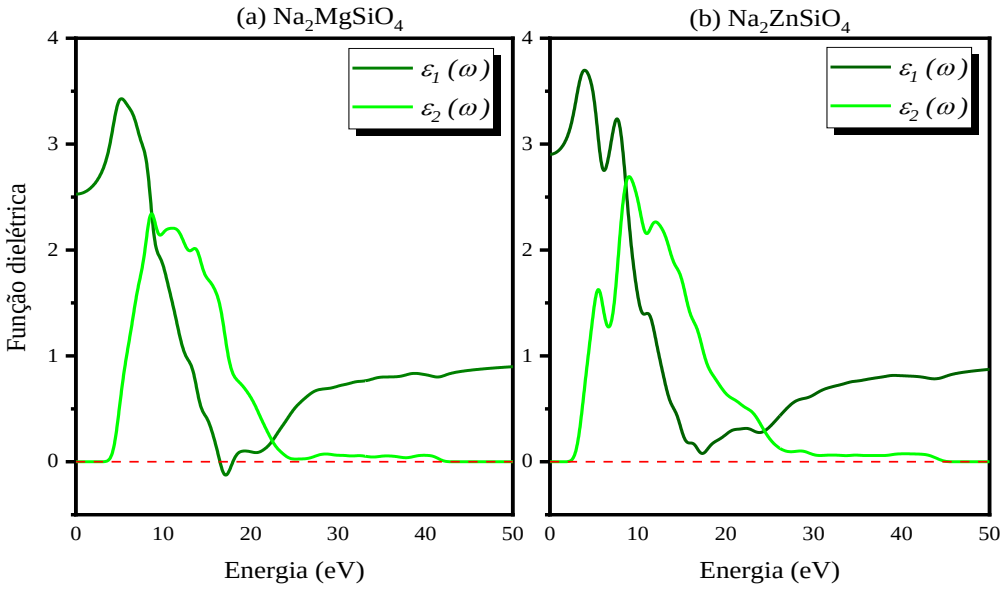


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

De maneira consistente, a parte real da função dielétrica, $\varepsilon_1(\omega)$, apresenta um comportamento assintótico em baixas energias de fóton (**Figura 32**), aproximando-se de seu limite estático $\varepsilon_1(0)$, que reflete a polarizabilidade eletrônica intrínseca do sistema na ausência de transições interbanda ressonantes [221–223]. Uma diferença notável na

resposta dielétrica em baixas energias entre Na_2MgSiO_4 e Na_2ZnSiO_4 pode ser atribuída às suas distintas estruturas eletrônicas e características de ligação. Em particular, $\varepsilon_1(0)$ é fortemente influenciado pela magnitude do gap e pela natureza dos estados eletrônicos próximos às bordas de banda [224]. No Na_2ZnSiO_4, a presença de estados Zn 3*d* hibridizados com orbitais O 2*p* aumenta a polarizabilidade eletrônica ao elevar a DOS próxima ao topo da banda de valência e reduzir o gap de energia. Esse efeito favorece contribuições mais intensas de transições interbanda mesmo em baixas energias de fóton, resultando em uma resposta dielétrica mais elevada. Em contraste, o Na_2MgSiO_4, que não apresenta contribuição de estados *d* próximos ao nível de Fermi, exibe caráter mais iônico e um gap maior, levando a uma menor polarizabilidade eletrônica e, consequentemente, a valores menores de $\varepsilon_1(0)$. Esse comportamento está em concordância com modelos teóricos estabelecidos que relacionam a constante dielétrica estática ao inverso do quadrado do gap de energia, bem como com estudos anteriores que destacam o papel da hibridização *p*-*d* no aumento da blindagem dielétrica em óxidos de metais de transição [214].

Figura 32 – Função dielétrica de Na_2MgSiO_4 (a) e Na_2ZnSiO_4 (b). A parte real, $\varepsilon_1(\omega)$, é mostrada como uma linha verde escura, enquanto a parte imaginária, $\varepsilon_2(\omega)$, é representada por uma linha verde clara.

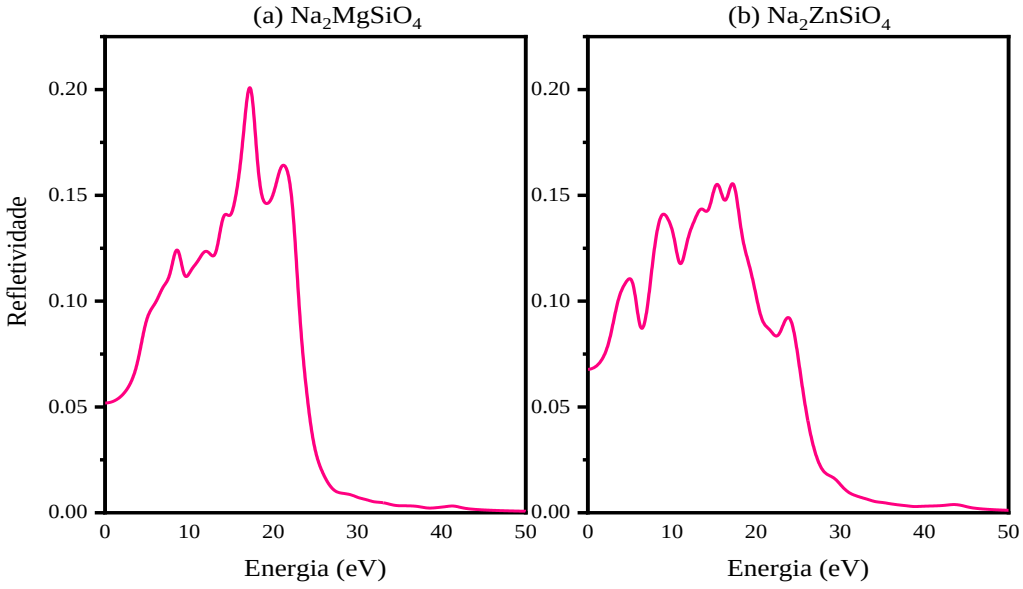


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Na região do ultravioleta profundo, a resposta óptica de ambos os compostos é governada por transições interbanda de alta energia e excitações eletrônicas coletivas, levando a um aumento significativo da refletividade (**Figura 33**). A refletividade *R(ω)*,

definida como a razão entre a intensidade da luz refletida e a da radiação incidente, depende das propriedades ópticas do meio, bem como de fatores como a polarização e o ângulo de incidência da luz [220]. Esse comportamento está intimamente associado ao aumento da DOS na banda de condução e ao início de uma blindagem dielétrica mais intensa em energias elevadas de fóton. A mesma região espectral está correlacionada com características marcantes nos espectros de perda de energia (**Figura 31**), nos quais picos distintos refletem maior dissipação de energia associada a excitações eletrônicas coletivas. De forma consistente, os espectros do índice de refração (**Figura 34**) exibem um aumento progressivo na componente real *n(ω)* próximo à borda de absorção, seguido por um comportamento dispersivo característico associado às transições interbanda, enquanto a componente imaginária *k(ω)* permanece desprezível na região do visível e aumenta apenas após o início de uma forte absorção óptica [223]. Esse comportamento confirma a transparência intrínseca de ambos os ortossilicatos em baixas energias de fóton e sua transição para um regime dominado por excitações eletrônicas em energias mais altas [225].

Figura 33 – Espectros de refletividade óptica de Na_2MgSiO_4 (a) e Na_2ZnSiO_4 (b) em função da energia do fóton.

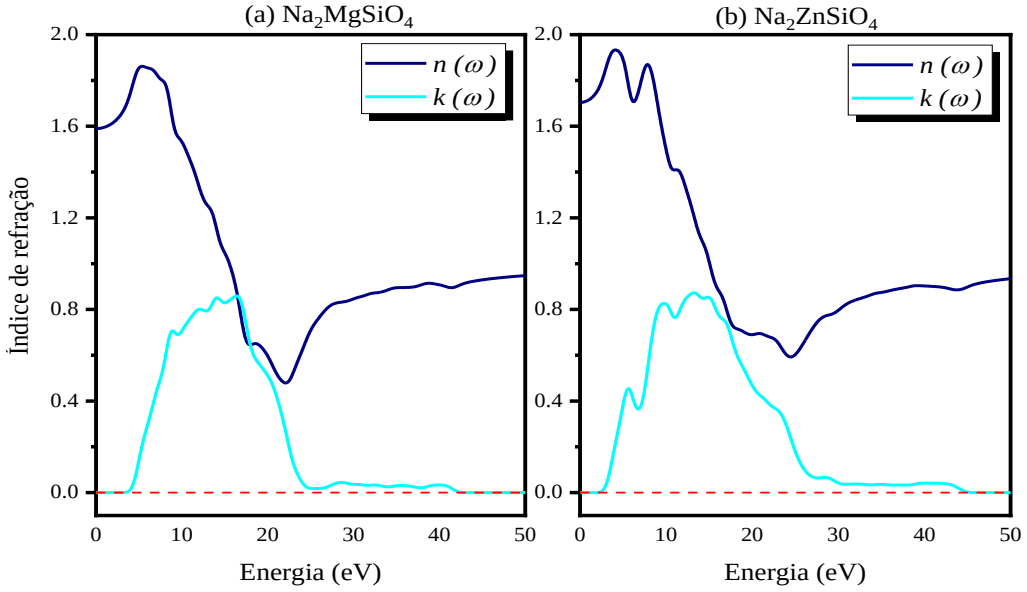


Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Em conjunto, a análise integrada da absorção, refletividade, resposta dielétrica, função de perda de energia e índice de refração estabelece uma descrição coerente do comportamento óptico do Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn). A interação entre gaps largos de

energia, ligações predominantemente iônicas e contribuições orbitais bem definidas resulta em ampla transparência na região do visível, resposta dielétrica moderada e refletividade controlada em altas energias. Essas características sustentam a avaliação dos ortossilicatos Na_2MSiO_4 como materiais estruturalmente robustos e opticamente estáveis, particularmente adequados como matrizes hospedeiras em sistemas fotônicos e optoeletrônicos, incluindo plataformas ativadas por terras raras e componentes ópticos para a região do ultravioleta.

Figura 34 – Índices de refração dos silicatos estudados. a, b: partes real (n(ω), linhas azul escuro) e imaginária (k(ω), linhas azul claro) do índice de refração para Na_2MgSiO_4 (a) e Na_2ZnSiO_4 (b).



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

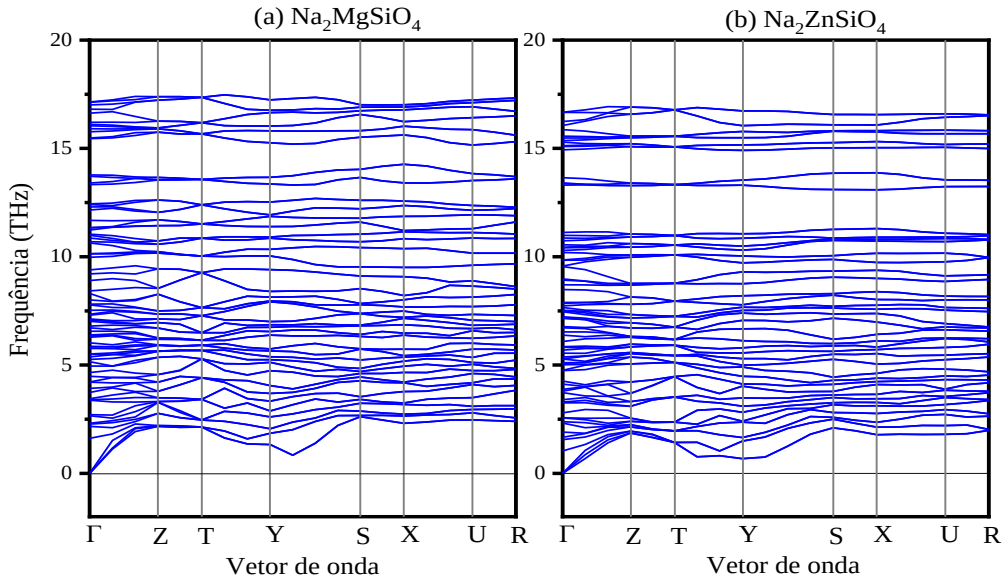
5.2.4 Propriedades vibracionais

As relações de dispersão de fônons dos compostos ortorrômbicos Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) (**Figura 35**), calculadas no âmbito do funcional GGA-PBEsol, fornecem informações importantes sobre a dinâmica da rede e a estabilidade estrutural [149–151,226]. Em ambos os compostos, não foram observadas modos de fônons com frequências imaginárias em toda a zona de Brillouin, confirmando sua estabilidade dinâmica a 0 K e indicando que as estruturas otimizadas correspondem a mínimos reais na superfície de energia potencial. Esse comportamento está em concordância com estudos prévios de primeiros princípios reportados para o Na_2MgSiO_4 [1].

Uma análise detalhada dos espectros de fônons revela uma distribuição contínua de modos vibracionais. Uma separação notável surge em frequências mais altas, em torno de ~12,5 THz para o Na_2MgSiO_4 e ligeiramente menor (~11,8 THz) para o Na_2ZnSiO_4, sugerindo uma transição entre modos vibracionais associados a movimentos coletivos da rede e vibrações internas das unidades tetraédricas SiO_4. Esse efeito pode ser atribuído principalmente à maior massa atômica do Zn em comparação ao Mg, bem como a diferenças sutis no ambiente local de ligação. Como resultado, observa-se uma redistribuição moderada dos modos vibracionais, embora a topologia fonônica global permaneça semelhante em ambos os sistemas.

De modo geral, as relações de dispersão de fônons confirmam a estabilidade dinâmica de ambos os compostos Na_2MSiO_4. Diferenças no cátion divalente (Mg ou Zn) levam a modificações sutis, porém mensuráveis, nos espectros de fônons, particularmente nas regiões de frequência intermediária a alta.

Figura 35 – Relações de dispersão de fônons de (a) Na_2MgSiO_4 e (b) Na_2ZnSiO_4 ortorrômbicos, calculadas utilizando o funcional de troca-correlação GGA-PBEsol.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

6. Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo atomístico da família dos silicatos ortorrômbicos do tipo Na_2MSiO_4 (M = Mg e Zn) dopados com íons de Európio, por meio de simulações computacionais clássicas e cálculos *ab initio* baseados na DFT. Foram analisados os efeitos dos mecanismos de defeitos intrínsecos e extrínsecos, bem como sua influência nas propriedades estruturais, espectroscópicas, mecânicas, termodinâmicas, eletrônicas e ópticas dos materiais.

Os potenciais interatômicos desenvolvidos apresentaram excelente reprodutibilidade dos parâmetros estruturais, com discrepância média inferior a 2,0% em relação aos dados experimentais reportados na literatura, além de boa concordância nos ângulos de ligação e comprimentos de rede, validando a qualidade da parametrização. A análise de defeitos mostrou que os defeitos intrínsecos mais estáveis energeticamente são as vacâncias de sódio e os defeitos do tipo Frenkel. Para os defeitos extrínsecos, verificou-se que os íons Eu^{3+} são incorporados preferencialmente nos sítios ocupados por M^{2+} (Mg, Zn), com compensação de carga via defeitos antissítio Na'_M, influenciando diretamente o campo cristalino local.

A partir da teoria do campo cristalino, determinou-se que o Eu^{3+} ocupa sítios com simetria local distorcida do tipo C_3, sendo os parâmetros obtidos capazes de reproduzir satisfatoriamente o desdobramento dos níveis $^7F_1$ e $^7F_2$, em concordância com resultados experimentais.

Os estudos mecânicos e termodinâmicos evidenciaram que a dopagem reduz a rigidez estrutural, com diminuição dos módulos elásticos e da temperatura de Debye, enquanto a capacidade calorífica permanece praticamente inalterada, indicando preservação da estabilidade térmica global.

Complementarmente, os cálculos de DFT confirmaram a estabilidade estrutural e dinâmica dos compostos, além de evidenciar seu caráter dielétrico, com gaps de energia situados na região do visível-ultravioleta. A estrutura eletrônica mostrou que as transições interbanda são predominantemente governadas por estados O-2*p* na banda de valência e estados Na-2*p* e M-*s*,*p* na banda de condução. As propriedades ópticas calculadas revelaram ampla transparência no visível, resposta dielétrica moderada e comportamento

consistente com materiais isolantes, reforçando o potencial desses silicatos como matrizes hospedeiras em sistemas fotônicos.

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que a abordagem combinada entre métodos clássicos e *ab initio* foi eficaz na descrição dos efeitos da dopagem e dos defeitos sobre as propriedades físico-químicas dos silicatos Na_2MSiO_4, contribuindo significativamente para a compreensão dos mecanismos de incorporação de lantanídeos e para o desenvolvimento de novos materiais com aplicações em dispositivos optoeletrônicos e emissores de luz.

Como perspectivas para a continuidade deste trabalho, destacam-se estudos voltados à compreensão da influência da morfologia e das características superficiais das partículas sobre as propriedades estruturais e ópticas de compostos à base de silicatos. A investigação desses efeitos poderá fornecer informações adicionais acerca da relação entre estrutura superficial, morfologia e resposta óptica, especialmente em materiais destinados a aplicações fotônicas e optoeletrônicas. Além disso, propõe-se a realização de uma investigação mais aprofundada das propriedades eletrônicas dos silicatos dopados com Eu^{3+} por meio do pacote computacional CASTEP, permitindo explorar de forma mais detalhada os efeitos da dopagem por európio sobre a estrutura eletrônica, os estados eletrônicos e as propriedades relacionadas à interação entre os íons dopantes e as matrizes hospedeiras.

Referências Bibliográficas

[1] J. You, J. Wang, S. Zhang, J. Luo, Z. Peng, M. Rao, G. Li, Thermodynamic properties of Na2MgSiO4: DFT calculation and experimental validation, Calphad 79 (2022) 102480. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.calphad.2022.102480.

[2] N.S.M. Johari, S.B.R.S. Adnan, N. Ahmad, Novel halloysite based nanoionic Na2ZnSiO4 solid electrolyte: Structural and electrical properties, Ceram. Int. 46 (2020) 20369–20375. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.127.

[3] N.S.M. Johari, A. Jonderian, S. Jia, V. Cozea, E. Yao, S.B.R.S. Adnan, N. Ahmad, E. McCalla, High-throughput development of Na2ZnSiO4-based hybrid electrolytes for sodium-ion batteries, J. Power Sources 541 (2022) 231706. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231706.

[4] X. Zhu, Y. Yao, Z. Zhou, Synthesis, crystal structure, and luminescence properties of a novel green emitting phosphor Na2Mg1-xSiO4:Mnx2+, Opt. Mater. (Amst). 62 (2016) 104–109. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.054.

[5] R. Rodríguez-Ramírez, I. Romero-Ibarra, J. Vazquez-Arenas, Synthesis of sodium zincsilicate (Na2ZnSiO4) and heterogeneous catalysis towards biodiesel production via Box-Behnken design, Fuel 280 (2020) 118668. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118668.

[6] X. Huang, W. Zhang, X. Wang, J. Zhang, Optical characteristics and energy transfer between Eu3+ and Dy3+ in Na2CaSiO4:Dy3+, Eu3+ white-emitting phosphor, J. Alloys Compd. 873 (2021) 159803. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159803.

[7] H. Tang, R. Yang, Y. Huang, A novel red-emitting Eu3+-doped Na2MgSiO4 phosphor with high intensity of 5D0 → 7F4 transition, J. Alloys Compd. 714 (2017) 263–269. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.243.

[8] X. Zhu, Z. Zhou, Photoluminescence and energy transfer mechanism of a novel tunable color phosphor Na2MgSiO4:Tb3+, Eu3+, J. Lumin. 188 (2017) 589–594. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.05.003.

[9] M. Chen, S. Liao, Y. Han, S. Lian, J. Zhang, Color-tunable blue-emitting Na2MgSiO4:Ce3+ phosphors for white light-emitting diodes, Ceram. Int. 49 (2023) 5431–5436. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.066.

[10] C. Liu, Z. Zhou, Y. Zhang, Synthesis and luminescence properties of rare-earth free narrow band green emitting Na2ZnSiO4:Mn2+ phosphor for white LEDs, J. Lumin. 213 (2019) 1–5. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.04.060.

[11] C. Liu, Z. Zhou, Y. Zhang, Synthesis and luminescence properties of novel red-emitting Na2ZnSiO4:Eu3+ phosphor with intense 5D0 → 7F4 transition and high quantum yield, J. Alloys Compd. 787 (2019) 1158–1162. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.140.

[12] Y. Wei, X. Han, E. Song, Q. Zhang, Photoluminescence and phosphorescence of Mn2+ ion activated green phosphor Na2ZnSiO4:Mn2+ synthesized by self-reduction, Mater. Res. Bull. 113 (2019) 90–96. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.01.022.

[13] Y.R. Parauha, S.J. Dhoble, Enhancement of photoluminescence and tunable properties for Ce3+, Eu2+ activated Na2CaSiO4 downconversion phosphor: A novel approach towards spectral conversion, J. Lumin. 251 (2022) 119173. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119173.

[14] Y. Shi, Z. Yang, W. Wang, G. Zhu, Y. Wang, Novel red phosphors Na2CaSiO4:Eu3+ for light-emitting diodes, Mater. Res. Bull. 46 (2011) 1148–1150. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.03.001.

[15] Y.R. Parauha, D.K. Halwar, S.J. Dhoble, Photoluminescence properties of Eu3+-doped Na2CaSiO4phosphor prepared by wet-chemical synthesis route, Displays 75 (2022) 102304. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.displa.2022.102304.

[16] S. Choi, Y.J. Yun, S.J. Kim, H.-K. Jung, Thermally stable white-emitting single composition Na(Sr,Ba)PO4:Eu2+, Mn2+ phosphor for near-ultraviolet-pumped light-emitting diodes, Opt. Lett. 38 (2013) 1346–1348. https://doi.org/10.1364/OL.38.001346.

[17] S. Lee, J.-W. Kwon, H.S. Kim, M. Choi, K. Byun, New Design and Application of High Efficiency LED Driving System for RGB-LED Backlight in LCD Display, in: 2006. https://api.semanticscholar.org/CorpusID:108920600.

[18] B. Shao, J. Huo, H. You, Prevailing strategies to tune emission color of lanthanide-activated phosphors for WLED applications, Adv. Opt. Mater. 7 (2019) 1900319.

[19] Q. Liu, Y. Liu, Y. Ding, Z. Peng, Q. Yu, X. Tian, G. Dong, Synthesis and characterization of novel blue emitting Na2CaSiO4:Ce3+ phosphor, J. Solgel Sci. Technol. 71 (2014) 276–282. https://doi.org/10.1007/s10971-014-3371-z.

[20] M. Xie, Y. Li, R. Li, Na2CaSiO4:Eu3+-deep red-emitting phosphors with intense 5D0→7F4 transition, J. Lumin. 136 (2013) 303–306. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.12.015.

[21] N.S.M. Johari, S.B.R.S. Adnan, N.S. Mohamed, N. Ahmad, Structural and electrical properties of Na2ZnSiO4 - Py14TFSI hybrid solid electrolyte, Ceram. Int. 46 (2020) 8039–8046. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.028.

[22] S. Koppala, S. Swamiappan, Glowing Combustion Synthesis, Characterization, and Toxicity Studies of Na2CaSiO4 Powders, Materials and Manufacturing Processes 30 (2015) 1476–1481. https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1025973.

[23] C.A. Joubert-Bettan, R. Lachenal, E.F. Bertaut, E. Parthé, The crystal structures of Na2ZnSiO4, Na2ZnGeO4, and Na2MgGeO4, J. Solid State Chem. 1 (1969) 1–5. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-4596(69)90001-2.

[24] X. Li, J.D. Budai, F. Liu, J.Y. Howe, J. Zhang, X.-J. Wang, Z. Gu, C. Sun, R.S. Meltzer, Z. Pan, New yellow Ba0.93Eu0.07Al2O4 phosphor for warm-white light-emitting diodes through single-emitting-center conversion, Light Sci. Appl. 2 (2013) e50–e50. https://doi.org/10.1038/lsa.2013.6.

[25] P. Tian, X. Shan, S. Zhu, E. Xie, J.J.D. McKendry, E. Gu, M.D. Dawson, AlGaN ultraviolet micro-LEDs, IEEE J. Quantum Electron. 58 (2022) 1–14.

[26] Y. Yang, F. Wu, H. Yu, Y. Hu, C. Qiu, J. Li, H. Zhang, X. Wang, L. Wei, B. Liu, Luminescent properties of Y3Al5O12:Ce3+ phosphor-in-glass for WLEDs, Optik (Stuttg). 200 (2020) 163455. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163455.

[27] J. Grins, L. Eriksson, Y. Kanno, The structure of one of the high-temperature modifications of Na2ZnSiO4, Solid State Ion. 92 (1996) 293–296. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00490-0.

[28] C.H.P. Silva, J.L. de Oliveira Lucena, M.V. dos S. Rezende, Intrinsic Defect and Deformation on Local Structure Caused by Rare-Earth Ions in the Na3V2 (PO4) 2F3 Cathode Material, Physica Status Solidi (b) 261 (2024) 2300348.

[29] C.M.S. Calado, Í.F. Manali, I.M.S. Diogenis, S.F.N. Coelho, V.C. Teixeira, B.R. de Mesquita, J.L. Oliveira, F.A. Sigoli, M.V. dos S. Rezende, Defect disorder and

optical spectroscopy study of Eu-doped NaYF4 and NaYGdF4 nanoparticles, Opt. Mater. (Amst). 137 (2023) 113529. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113529.

[30] M.F. Sousa, B.R. de Mesquita, J.L. Oliveira, R.D.S. Santos, M.V. dos S. Rezende, Defect and spectroscopy properties of Eu-doped RbBaPO4 phosphors: A computer simulation study, Journal of Physics and Chemistry of Solids 181 (2023) 111480. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111480.

[31] M.F. Sousa, J.L. Oliveira, R.D.S. Santos, A.M. Otsuka, M.A. Couto dos Santos, H. Lima, M.V. dos S. Rezende, Defect and spectroscopy properties of Eu-doped LiMgPO4 phosphors, Opt. Mater. (Amst). 122 (2021) 111756. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111756.

[32] B. Ribeiro de Mesquita, M. V dos S. Rezende, M.A. Couto dos Santos, Theoretical and computational investigation of the Eu3+ ion local symmetry in fluorides compounds, J. Lumin. 238 (2021) 118297. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118297.

[33] T. Hisashige, Y. Yamamura, T. Tsuji, Thermal expansion and Debye temperature of rare earth-doped ceria, J. Alloys Compd. 408–412 (2006) 1153–1156. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.190.

[34] M.M. Shukla, N.T. Padial, A calculation of the Debye characteristic temperature of cubic crystals, Rev. Bras. de Fis 3 (1973) 39–45.

[35] A. Mirzai, A. Ahadi, S. Melin, P.A.T. Olsson, First-principle investigation of doping effects on mechanical and thermodynamic properties of Y2SiO5, Mechanics of Materials 154 (2021) 103739. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2020.103739.

[36] L.D. Landau, L.P. Pitaevskii, A.M. Kosevich, E.M. Lifshitz, Theory of elasticity: volume 7, Elsevier, 2012.

[37] J.F. Nye, Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices, Oxford university press, 1985.

[38] W. Voigt, Lehrbuch der kristallphysik:(mit ausschluss der kristalloptik), BG Teubner, 1910.

[39] A. Reuß, Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle., ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift Für Angewandte Mathematik Und Mechanik 9 (1929) 49–58.

[40] R. Hill, The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, Proceedings of the Physical Society. Section A 65 (1952) 349. https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307.

[41] Y. Zhuo, A. Mansouri Tehrani, A.O. Oliynyk, A.C. Duke, J. Brgoch, Identifying an efficient, thermally robust inorganic phosphor host via machine learning, Nat. Commun. 9 (2018) 4377. https://doi.org/10.1038/s41467-018-06625-z.

[42] K.A. Denault, J. Brgoch, M.W. Gaultois, A. Mikhailovsky, R. Petry, H. Winkler, S.P. DenBaars, R. Seshadri, Consequences of Optimal Bond Valence on Structural Rigidity and Improved Luminescence Properties in SrxBa2–xSiO4:Eu2+ Orthosilicate Phosphors, Chemistry of Materials 26 (2014) 2275–2282. https://doi.org/10.1021/cm500116u.

[43] K.A. Denault, J. Brgoch, S.D. Kloß, M.W. Gaultois, J. Siewenie, K. Page, R. Seshadri, Average and Local Structure, Debye Temperature, and Structural Rigidity in Some Oxide Compounds Related to Phosphor Hosts, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 7264–7272. https://doi.org/10.1021/acsami.5b00445.

[44] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi 2, J. Appl. Phys. 84 (1998) 4891–4904.

[45] O.L. Anderson, A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants, Journal of Physics and Chemistry of Solids 24 (1963) 909–917. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90067-2.

[46] D.R. Clarke, Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings, Surf. Coat. Technol. 163–164 (2003) 67–74. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00593-5.

[47] M.F. Sousa, B.R. de Mesquita, J.L. Oliveira, C.H.P. Silva, F.J.R. Tavares, R.D.S. Santos, M.V. dos S. Rezende, R.A. Jackson, Defects and Spectroscopic Investigation of Eu3+ Doping in MgGa2O4, Physica Status Solidi (b) 261 (2024) 2300580.

[48] J.D. Gale, GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 93 (1997) 629–637. https://doi.org/10.1039/A606455H.

[49] J.D. Gale, A.L. Rohl, The General Utility Lattice Program (GULP), Mol. Simul. 29 (2003) 291–341. https://doi.org/10.1080/0892702031000104887.

[50] J.L. Oliveira, B.R. de Mesquita, M.F. Sousa, R.D.S. Santos, A.M. Otsuka, M.V. dos S. Rezende, Local disorder of multi-site of Eu dopant and its effect on spectroscopy properties in NaCaPO4 host, J. Lumin. 273 (2024) 120675. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120675.

[51] O.L. Malta, Theoretical crystal-field parameters for the YOCl:Eu3+ system. A simple overlap model, Chem. Phys. Lett. 88 (1982) 353–356. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)87103-0.

[52] R.T. Moura, A.N. Carneiro Neto, R.L. Longo, O.L. Malta, On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f–4f transitions in Eu3+ complexes based on the chemical bond overlap polarizability, J. Lumin. 170 (2016) 420–430. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.016.

[53] O.L. Malta, M.A.C. Dos Santos, L.C. Thompson, N.K. Ito, Intensity parameters of 4f—4f transitions in the Eu (dipivaloylmethanate) 3 1, 10-phenanthroline complex, J. Lumin. 69 (1996) 77–84.

[54] Xia Shang-Da, M.F. Reid, Theoretical intensities of 4f-4f transitions between stark levels of the Eu3+ ion in crystals, Journal of Physics and Chemistry of Solids 54 (1993) 777–778. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3697(93)90141-D.

[55] M.A. Couto dos Santos, Electrostatic equilibrium and charge factors in lanthanide complexes, Chem. Phys. Lett. 455 (2008) 339–342. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.03.001.

[56] H. Lima, H.C.C. de Oliveira, X. Bidault, T.S. dos Santos, S. Chaussedent, M.A. Couto dos Santos, Molecular dynamics simulation and crystal field calculations of the Eu2O3-PbO-SiO2 glassy system submitted to long annealing time, J. Non. Cryst. Solids 448 (2016) 62–67. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.06.031.

[57] M.F.S. Santos, C.H.P. Silva, I.M.G.A. Cavalcanti, D.O. Junot, A.M.B. Silva, M.V.S. Rezende, É.R.P. Novais, L.V.E. Caldas, A.L.F. Novais, D.N. Souza, Unraveling the structural, optoelectronic, and mechanical properties of calcium sulfate, Computational Condensed Matter 46 (2026) e01181. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cocom.2025.e01181.

[58] C. Pereira dos Santos, C.H. Prado Silva, M.F. da Silva Santos, É.R. Pereira de Novais, D. do Nascimento Souza, M.V. dos Santos Rezende, A. de Lima Ferreira Novais, DFT to study the structural, optoelectronic and mechanical properties of

CuNiPd and Cu2PPd2 alloys, J. Alloys Compd. 1038 (2025) 182830. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.182830.

[59] C.H.P. Silva, M.F.S. Santos, G. de J. Pirôpo, I.M.G.A. Cavalcanti, J.L.O. Lucena, É.R.P. Novais, A.L.F. Novais, M. V Lalic, D.N. Souza, M. V dos S. Rezende, Comprehensive DFT study of the optoelectronic and thermomechanical properties of orthorhombic RbBaPO4 for device applications, Physica B Condens. Matter 728 (2026) 418404. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physb.2026.418404.

[60] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, Zeitschrift Für Kristallographie (2005) 567–570.

[61] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Physical Review 136 (1964) B864–B871. https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864.

[62] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical Review 140 (1965) A1133–A1138. https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133.

[63] W.H. Baur, T. Ohta, R.D. Shannon, Structure of magnesium disodium silicate Na2MgSiO4 and ionic conductivity in tetrahedral structures, Structural Science 37 (1981) 1483–1491.

[64] Y. Zhao, C. Ning, J. Chang, Sol–gel synthesis of Na2CaSiO4 and its in vitro biological behaviors, J. Solgel Sci. Technol. 52 (2009) 69–74. https://doi.org/10.1007/s10971-009-2006-2.

[65] T.F.W. Barth, E. Posnjak, Silicate structures of the cristobalite type: III. Structural relationship of high-cristobalite, α-carnegieite, and Na2CaSiO4, Zeitschrift Für Kristallographie-Crystalline Materials 81 (1932) 376–385.

[66] D. Guo, J. Ding, C.J. Deng, H.X. Zhu, X.J. Zhang, W.J. Yuan, Reaction and Sintering Mechanism of Forsterite Lightweight Material in Sodium Carbonate Molten Salt, Adv. Mat. Res. 881–883 (2014) 1045–1048. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.881-883.1045.

[67] E.A. Sirotkina, L. Bindi, A. V Bobrov, A. Tamarova, D.Y. Pushcharovsky, T. Irifune, X-ray single-crystal structural characterization of Na2MgSiO4 with cristobalite-type structure synthesised at 22 GPa and 1800° C, European Journal of Mineralogy 30 (2018) 485–489.

[68] A.S. de Oliveira, B.H.S.T. da Silva, M.S. Góes, A. Cuin, H. de Souza, L.F.C. de Oliveira, G.P. de Souza, M.A. Schiavon, J.L. Ferrari, Photoluminescence, thermal

stability and structural properties of Eu3+, Dy3+ and Eu3+/Dy3+ doped apatite-type silicates, J. Lumin. 227 (2020) 117500. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117500.

[69] X. Sun, S. Huang, X. Gong, Q. Gao, Z. Ye, C. Cao, Spectroscopic properties and simulation of white-light in Dy3+-doped silicate glass, J. Non. Cryst. Solids 356 (2010) 98–101. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.10.009.

[70] Z. Wang, P. Li, T. Li, X. Zhang, Q. Li, Z. Yang, Q. Guo, Luminescent properties of Na2CaSiO4:Eu2+ and its potential application in white light emitting diodes, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 2393–2395. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.02.023.

[71] Z. Wang, P. Li, T. Li, X. Zhang, Q. Li, Z. Yang, Q. Guo, Luminescent properties of Na2CaSiO4:Eu2+ and its potential application in white light emitting diodes, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 2393–2395. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.02.023.

[72] Y.R. Parauha, S.J. Dhoble, Enhancement of photoluminescence and tunable properties for Ce3+, Eu2+ activated Na2CaSiO4 downconversion phosphor: A novel approach towards spectral conversion, J. Lumin. 251 (2022). https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119173.

[73] L. Bindi, A. Tamarova, A. V Bobrov, E.A. Sirotkina, O. Tschauner, M.J. Walter, T. Irifune, Incorporation of high amounts of Na in ringwoodite: Possible implications for transport of alkali into lower mantle, American Mineralogist 101 (2016) 483–486.

[74] R.L. Withers, C. Lobo, J.G. Thompson, S. Schmid, R. Stranger, A modulation wave approach to the structural characterization of three new cristobalite-related sodium magnesiosilicates, Structural Science 53 (1997) 203–220.

[75] B.K. Grandhe, V.R. Bandi, K. Jang, S.-S. Kim, D.-S. Shin, Y.-I. Lee, J.-M. Lim, T. Song, Reduction of Eu3+ to Eu2+ in NaCaPO4:Eu phosphors prepared in a non-reducing atmosphere, J. Alloys Compd. 509 (2011) 7937–7942. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.05.044.

[76] M.E. Hannah, A.P. Piquette, M. Anc, J. McKittrick, J. Talbot, J. Han, K.C. Mishra, A Study of Blue Emitting Phosphors, ABPO4:Eu2+ (A=Li, Na, K; B=Ca, Sr, Ba) for UV LEDs, ECS Trans. 41 (2012) 19. https://doi.org/10.1149/1.3697441.

[77] S.G.M. Mushtaque, V.B. Pawade, S.J. Dhoble, Optical properties of RE (RE = Eu3+, Dy3+, Sm3+, Ce3+)-doped BaSr2(PO4)2 phosphor, Indian Journal of Physics 97 (2023) 2507–2514. https://doi.org/10.1007/s12648-022-02578-8.

[78] C.M. Nandanwar, R.M. Yerojwar, N.S. Kokode, A.N. Yerpude, S.J. Dhoble, Synthesis and photoluminescence properties of AlPO4:Ln (Ln = Dy3+, Eu3+ and Sm3+) phosphors for near UV-based white LEDs application, Indian Journal of Physics 98 (2024) 1083–1093. https://doi.org/10.1007/s12648-023-02853-2.

[79] S. Phoung, E. Williams, G. Gaustad, A. Gupta, Exploring global supply and demand of scandium oxide in 2030, J. Clean. Prod. 401 (2023) 136673. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136673.

[80] G. Rajakumar, L. Mao, T. Bao, W. Wen, S. Wang, T. Gomathi, N. Gnanasundaram, M. Rebezov, M.A. Shariati, I.-M. Chung, Yttrium oxide nanoparticle synthesis: an overview of methods of preparation and biomedical applications, Applied Sciences 11 (2021) 2172.

[81] C. Lee, P.J. Schuck, Photodarkening, photobrightening, and the role of color centers in emerging applications of lanthanide-based upconverting nanomaterials, Annu. Rev. Phys. Chem. 74 (2023) 415–438.

[82] P.C. de Sousa Filho, O.A. Serra, Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas, Quim. Nova 37 (2014) 753–760.

[83] C.K.B. Dutrow, Manual de ciências dos materiais, (2012) 724.

[84] Z. Wu, J. Liu, M. Gong, Thermally stable luminescence of SrMg2(PO4)2: Eu2+ phosphor for white light NUV light-emitting diodes, Chem. Phys. Lett. 466 (2008) 88–90. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.10.034.

[85] W. Bin Im, H.S. Yoo, S. Vaidyanathan, K.H. Kwon, H.J. Park, Y.-I. Kim, D.Y. Jeon, A novel blue-emitting silica-coated KBaPO4:Eu2+ phosphor under vacuum ultraviolet and ultraviolet excitation, Mater. Chem. Phys. 115 (2009) 161–164. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.11.050.

[86] B.G. Wybourne, L. Smentek, Optical spectroscopy of lanthanides: magnetic and hyperfine interactions, CRC press, 2007.

[87] P. Mahata, S.K. Mondal, D.K. Singha, P. Majee, Luminescent rare-earth-based MOFs as optical sensors, Dalton Transactions 46 (2017) 301–328. https://doi.org/10.1039/C6DT03419E.

[88] R. Hull, J. Parisi, R.M. Osgood, H. Warlimont, G. Liu, B. Jacquier, eds., Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, 83 (2005). https://doi.org/10.1007/3-540-28209-2.

[89] J.S. Cristine F Saturnino, I. Luduvico Leandro José dos Santos, Pôquer dos Elementos dos Blocos s e p QUÍMICA NOVA NA ESCOLA, 35 (n.d.) 174–181.

[90] I.M.C. Portela, Estudo do campo cristalino em oxihaletos dopados com íons Eu3+, (2013).

[91] H. Lima, Y.A.R. Oliveira, A.S. Souza, R.R. Gonçalves, M.A. Couto dos Santos, Determination of the Eu3+ ion local structure in oxide and fluoride crystals, J. Lumin. 170 (2016) 556–559. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.09.025.

[92] X. Chen, K. Li, J. Guo, Y. Feng, Y. Zhu, W. Chen, M. Liu, J. Shen, Y. Lu, X. Qian, B. Wei, Q. Liu, Zero concentration quenching in europium doped complex perovskite Na1/2La1/2Mg1/3Nb2/3O3: A thermally stable phosphor for WLEDs, J. Lumin. 263 (2023) 120041. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120041.

[93] S. Shi, J. Gao, Y. Liu, Y. Zhao, Q. Wu, W. Ju, C. Ouyang, R. Xiao, Multi-scale computation methods: Their applications in lithium-ion battery research and development*, Chinese Physics B 25 (2016) 018212. https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/1/018212.

[94] M.E.G. Valerio, Agregacao de defeitos induzida pelo Al3+ Em solucões sólidas de fluoreto De cálcio com Yb3+ E La3+, (2012). https://doi.org/10.11606/T.43.1993.TDE-22062012-150022.

[95] P.P. Ewald, Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, Ann. Phys. 369 (1921) 253–287.

[96] M. Born, J.E. Mayer, Zur Gittertheorie der Ionenkristalle, Zeitschrift Für Physik 75 (1932) 1–18. https://doi.org/10.1007/BF01340511.

[97] J.L.O. Lucena, B.R. de Mesquita, R.D.S. Santos, A.M. Otsuka, M.A. Couto dos Santos, M.V. dos S. Rezende, R.A. Jackson, Computer modelling of RbCdF3: Structural and mechanical properties under high pressure, defect disorder and spectroscopic study, J. Solid State Chem. 312 (2022) 123173. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123173.

[98] J.D. Gale, Empirical potential derivation for ionic materials, Philosophical Magazine B 73 (1996) 3–19. https://doi.org/10.1080/13642819608239107.

[99] B.G. Dick Jr, A.W. Overhauser, Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals, Physical Review 112 (1958) 90.

[100] R.M. Araujo, K. Lengyel, R.A. Jackson, L. Kovács, M.E.G. Valerio, A computational study of intrinsic and extrinsic defects in LiNbO3, Journal of Physics: Condensed Matter 19 (2007) 046211. https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/4/046211.

[101] C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt, Theory of simulation methods for lattice and defect energy calculations in crystals, in: C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt (Eds.), Computer Simulation of Solids, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1982: pp. 1–20. https://doi.org/10.1007/BFb0017928.

[102] W.C. Thacker, The role of the Hessian matrix in fitting models to measurements, J. Geophys. Res. Oceans 94 (1989) 6177–6196.

[103] C.R.A. Catlow, R.G. Bell, J.D. Gale, Computer modelling as a technique in materials chemistry, J. Mater. Chem. 4 (1994) 781–792. https://doi.org/10.1039/JM9940400781.

[104] M.L. Klein, Computer simulation studies of solids, Annu. Rev. Phys. Chem. 36 (1985) 525–548.

[105] F. Agulló-López, C.R.A. Catlow, P.D. Townsend, Point defects in materials, (No Title) (1988).

[106] G. Gasparotto, M.A. Cebim, M.S. Goes, S.A.M. Lima, M.R. Davolos, J.A. Varela, C.O. Paiva-Santos, M.A. Zaghete, Correlation between the spectroscopic and structural properties with the occupation of Eu3+ sites in powdered Eu3+-doped LiTaO3 prepared by the Pechini method, J. Appl. Phys. 106 (2009).

[107] H. Schmalzried, Point defects in ternary ionic crystals, Progress in Solid State Chemistry 2 (1965) 265–303. https://doi.org/10.1016/0079-6786(65)90009-9.

[108] W. Hayes, A.M. Stoneham, Defects and defect processes in nonmetallic solids, Courier Corporation, 2012.

[109] R.J.D. Tilley, Defects in solids, John Wiley & Sons, 2008.

[110] F.A. Kröger, H.J. Vink, The origin of the fluorescence in self-activated ZnS, CdS, and ZnO, J. Chem. Phys. 22 (1954) 250–252.

[111] Defects in Solids - Richard J. D. Tilley - Google Livros, (n.d.). https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=I1YFofnHXusC&oi=fnd&pg=PR7&dq=TILLEY,+R.J.D,+Defects+in+Solids,+John+Wiley,+2008&ots=3U0aSM6TCM&sig=zgsTiuDFEOcPse4Q_

cei24hf9rE#v=onepage&q=TILLEY%2C%20R.J.D%2C%20Defects%20in%20Solids%2C%20John%20Wiley%2C%202008&f=false (accessed July 4, 2022).

[112] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, Applied Crystallography 41 (2008) 653–658.

[113] N.F. Mott, M.J. Littleton, Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts, Transactions of the Faraday Society 34 (1938) 485–499. https://doi.org/10.1039/TF9383400485.

[114] A.B. Lidiard, M.J. Norgett, Point Defects in Ionic Crystals, in: F. Herman, N.W. Dalton, T.R. Koehler (Eds.), Computational Solid State Physics, Springer US, Boston, MA, 1972: pp. 385–412.

[115] Y.R. Parauha, S.J. Dhoble, 8 - Rare-earth-activated phosphors for forensic applications, in: V. Dubey, N. Dubey, M.M. Domańska, M. Jayasimhadri, S.J. Dhoble (Eds.), Rare-Earth-Activated Phosphors, Elsevier, 2022: pp. 215–246. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89856-0.00013-4.

[116] H. Schneider, J. Rammo, R. Hettich, Catalysis of the hydrolysis of phosphoric acid diesters by lanthanide ions and the influence of ligands, Angewandte Chemie International Edition in English 32 (1993) 1716–1719.

[117] X. Qin, X. Liu, W. Huang, M. Bettinelli, X. Liu, Lanthanide-Activated Phosphors Based on 4f-5d Optical Transitions: Theoretical and Experimental Aspects, Chem. Rev. 117 (2017) 4488–4527. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00691.

[118] G. Liu, B. Jacquier, Spectroscopic properties of rare earths in optical materials, Springer Science & Business Media, 2006.

[119] M.R. Kibler, Comparison between the point charge electrostatic model and the Ξ2 model, Chem. Phys. Lett. 7 (1970) 83–85. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2614(70)80254-8.

[120] P.J.S. Santana, Estudo do campo cristalino em óxidos contendo íons európio, (2013).

[121] O.L. Malta, L.D. Carlos, Intensities of 4f-4f transitions in glass materials, Quim. Nova 26 (2003) 889–895.

[122] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3, Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States), 1977.

[123] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, Chapter 155 Rationalization of crystal-field parametrization, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths,

Elsevier, 1996: pp. 121–283. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0168-1273(96)23006-5.

[124] K. Nassau, Handbook on the physics and chemistry of rare earths, vol. 14: Edited by K.A. Gschneider, Jr. and LeRoy Eyring. North Holland, Amsterdam (1991), 484 pp. Hardcover; $205.00. ISBN 0-444-85022-8, Mater. Res. Bull. 28 (1993) 189–190. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-5408(93)90088-U.

[125] G.S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511–520.

[126] F. Auzel, A Scalar Crystal Field Strength Parameter for Rare-Earth Ions: Meaning and Application to Energy Transfer, in: B. Di Bartolo (Ed.), Energy Transfer Processes in Condensed Matter, Springer US, Boston, MA, 1984: pp. 511–520. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2407-2_10.

[127] M.V. dos S. Rezende, M.E.G. Valerio, R.A. Jackson, Computer modelling of the reduction of rare earth dopants in barium aluminate, J. Solid State Chem. 184 (2011) 1903–1908. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.053.

[128] Y.-M. Peng, Y.-K. Su, R.-Y. Yang, The charge transfer transition phenomenon and microstructure of Eu3+-doped NaCaPO4 phosphors sintered with NH4Cl flux via solid-state reaction, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 1946–1951. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.039.

[129] H.F. Brito, O.L. Malta, L.R. Souza, J.F.S. Menezes, C.A.A. Carvalho, Luminescence of the films of europium (III) with thenoyltrifluoroacetonate and macrocyclics, J. Non. Cryst. Solids 247 (1999) 129–133. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00048-4.

[130] O.L. Malta, A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory, Chem. Phys. Lett. 87 (1982) 27–29. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)83546-X.

[131] J.D. Axe, G. Burns, Influence of Covalency upon Rare-Earth Ligand Field Splittings, Physical Review 152 (1966) 331–340. https://doi.org/10.1103/PhysRev.152.331.

[132] P. Porcher, M. Couto Dos Santos, O. Malta, Relationship between phenomenological crystal field parameters and the crystal structure: The simple overlap model, Physical Chemistry Chemical Physics 1 (1999) 397–405. https://doi.org/10.1039/A803807D.

[133] H. Lima, M.A. Couto dos Santos, Modelling the effective atomic number and the packing factor of polyatomic compounds: Applications to refractive index and dosimetry, Journal of Physics and Chemistry of Solids 96–97 (2016) 38–41. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.05.003.

[134] B.R. de Mesquita, Estudo teórico das propriedades espectroscópicas e estruturais do LiF, EuF3, AF2 (A= Ca, Sr e Ba) dopados com Eu3+, (2021).

[135] D.J. Newman, W. Urban, Interpretation of S-state ion EPR spectra, Adv. Phys. 24 (1975) 793–844.

[136] C. Rudowicz, On the derivation of the superposition-model formulae using the transformation relations for the Stevens operators, Journal of Physics C: Solid State Physics 20 (1987) 6033. https://doi.org/10.1088/0022-3719/20/35/018.

[137] D.J. Newman, B. Ng, The superposition model of crystal fields, Reports on Progress in Physics 52 (1989) 699. https://doi.org/10.1088/0034-4885/52/6/002.

[138] B.D. Sharma, Crystallographic and spectroscopic symmetry notations, J. Chem. Educ. 59 (1982) 554. https://doi.org/10.1021/ed059p554.

[139] V.N. Belomestnykh, E.P. Tesleva, Interrelation between anharmonicity and lateral strain in quasi-isotropic polycrystalline solids, Technical Physics 49 (2004) 1098–1100. https://doi.org/10.1134/1.1787679.

[140] W.O. Santos, A.M. Rodrigues, E.R.P. de Novais, N.F. Frazão, A. de L.F. Novais, D. do N. Souza, DFT and DFPT calculations of the structural, electronic, optical, vibrational and thermodynamic properties of silicon tetraborate, Computational Condensed Matter 35 (2023) e00796. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cocom.2023.e00796.

[141] A.Y.-T. Wang, R.J. Murdock, S.K. Kauwe, A.O. Oliynyk, A. Gurlo, J. Brgoch, K.A. Persson, T.D. Sparks, Machine Learning for Materials Scientists: An Introductory Guide toward Best Practices, Chemistry of Materials 32 (2020) 4954–4965. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01907.

[142] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid state physics, (1976).

[143] B.I. Lundqvist, Y. Andersson, H. Shao, S. Chan, D.C. Langreth, Density functional theory including van der Waals forces, Int. J. Quantum Chem. 56 (1995) 247–255.

[144] R.G. Parr, S.K. Ghosh, Thomas-Fermi theory for atomic systems, Proceedings of the National Academy of Sciences 83 (1986) 3577–3579. https://doi.org/10.1073/pnas.83.11.3577.

[145] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, Instituut Voor Kern-En Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium 4 (2002) 41.

[146] M. Born, R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, Ann. Phys. 389 (1927) 457–484.

[147] K. Capelle, A bird's-eye view of density-functional theory, Brazilian Journal of Physics 36 (2006) 1318–1343.

[148] J.C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, Physical Review 81 (1951) 385–390. https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385.

[149] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048–5079. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048.

[150] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865.

[151] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406.

[152] M.Y. Zhang, Z.H. Cui, Y.C. Wang, H. Jiang, Hybrid functionals with system-dependent parameters: Conceptual foundations and methodological developments, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 10 (2020) e1476. https://doi.org/10.1002/WCMS.1476;JOURNAL:JOURNAL:17590884;PAGE:STRING:ARTICLE/CHAPTER.

[153] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566–569. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566.

[154] U. von Barth, L. Hedin, A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i, Journal of Physics C: Solid State Physics 5 (1972) 1629. https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/13/012.

[155] D.C. Langreth, M.J. Mehl, Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties, Phys. Rev. B 28 (1983) 1809–1834. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.1809.

[156] A.D. Becke, E.R. Johnson, A simple effective potential for exchange, J. Chem. Phys. 124 (2006).

[157] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045–1097. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045.

[158] G.P. Francis, M.C. Payne, Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations, Journal of Physics: Condensed Matter 2 (1990) 4395. https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/19/007.

[159] C. Kittel, P. McEuen, Introduction to solid state physics, John Wiley & Sons, 2018.

[160] M. Fox, Optical properties of solids, Oxford university press, 2010.

[161] P. Horley, P.J. Gonçalves Ribeiro, J.A. Aguilar Martínez, V.J. Rocha Vieira, Semiconductor Fundamentals, in: Semiconductors: Synthesis, Properties and Applications, Springer, 2019: pp. 1–35.

[162] M. Dressel, G. Grüner, Electrodynamics of solids: optical properties of electrons in matter, Cambridge university press, 2002.

[163] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology, Phys. Rev. B 73 (2006) 45112. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.045112.

[164] F. Bassani, G.P. Parravicini, R.A. Ballinger, J.L. Birman, Electronic states and optical transitions in solids, (1976).

[165] H. Ehrenreich, M.H. Cohen, Self-Consistent Field Approach to the Many-Electron Problem, Physical Review 115 (1959) 786–790. https://doi.org/10.1103/PhysRev.115.786.

[166] K. Stevens, N. Thamwattana, T. Tran-Duc, New functional Lennard-Jones parameters for heterogeneous molecules, J. Appl. Phys. 128 (2020).

[167] C.L. Freeman, J.A. Dawson, H.-R. Chen, J.H. Harding, L.-B. Ben, D.C. Sinclair, A new potential model for barium titanate and its implications for rare-earth doping, J. Mater. Chem. 21 (2011) 4861–4868. https://doi.org/10.1039/C0JM04058D.

[168] M.S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, P.R. Slater, Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO4 Olivine-Type Battery Material, Chemistry of Materials 17 (2005) 5085–5092. https://doi.org/10.1021/cm050999v.

[169] R.A. Buckingham, The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon, Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences 168 (1938) 264–283. https://doi.org/10.1098/rspa.1938.0173.

[170] Periodic Table, (n.d.). https://www.ucl.ac.uk/klmc/Potentials/ (accessed January 4, 2025).

[171] I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures, Structural Science 58 (2002) 389–397.

[172] G.J. Porter, D.R. Hill, Interactive Linear Algebra: A laboratory course using Mathcad (TM), Springer Science & Business Media, 1996.

[173] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188–5192. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188.

[174] B.G. Pfrommer, M. Côté, S.G. Louie, M.L. Cohen, Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method, J. Comput. Phys. 131 (1997) 233–240. https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcph.1996.5612.

[175] J.D. Gale, P. Raiteri, A.C.T. van Duin, A reactive force field for aqueous-calcium carbonate systems, Physical Chemistry Chemical Physics 13 (2011) 16666–16679. https://doi.org/10.1039/C1CP21034C.

[176] M.S. Islam, R.A. Davies, J.D. Gale, Structural and Electronic Properties of the Layered LiNi0.5Mn0.5O2 Lithium Battery Material, Chemistry of Materials 15 (2003) 4280–4286. https://doi.org/10.1021/cm031098u.

[177] R.D.S. Santos, M.V. dos S. Rezende, Doping disorder and the reduction–doping process in LiSrPO4, Physical Chemistry Chemical Physics 19 (2017) 27731–27738. https://doi.org/10.1039/C7CP04566B.

[178] E.R. Cope, M.T. Dove, Pair distribution functions calculated from interatomic potential models using the general utility lattice program, Applied Crystallography 40 (2007) 589–594.

[179] M.V. dos. S. Rezende, P.J.R. Montes, M.E.G. Valerio, R.A. Jackson, A computational and spectroscopic study of Dy3+ doped BaAl2O4 phosphors, Opt. Mater. (Amst). 83 (2018) 328–332. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.06.039.

[180] S. Seo, T. Yang, J. Shin, D. Jo, X. Zou, S.B. Hong, Two aluminophosphate molecular sieves built from pairs of enantiomeric structural building units, Angewandte Chemie 130 (2018) 3789–3794.

[181] A. Kordatos, N. Kuganathan, N. Kelaidis, P. Iyngaran, A. Chroneos, Defects and lithium migration in Li2CuO2, Sci. Rep. 8 (2018) 6754. https://doi.org/10.1038/s41598-018-25239-5.

[182] A.M. Sousa, A.F. Lima, M.V. dos S. Rezende, Atomistic simulation study of the ferroelectric and paraelectric phases of the hexagonal RMnO3 (R = Er, Tm, Yb, Lu, In and Sc) family, J. Solid State Chem. 269 (2019) 312–319. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.09.048.

[183] S.M. de Freitas, M. V dos S. Rezende, Effect of europium concentration on its distribution in the host sites of lithium tantalite, Journal of Physics and Chemistry of Solids 112 (2018) 158–162. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.09.026.

[184] P.S. Baram, S.C. Parker, Atomistic simulation of hydroxide ions in inorganic solids, Philosophical Magazine B 73 (1996) 49–58. https://doi.org/10.1080/13642819608239111.

[185] L. Whitmore, A.A. Sokol, C.R.A. Catlow, Surface structure of zinc oxide (10$\bar{1}$0), using an atomistic, semi-infinite treatment, Surf. Sci. 498 (2002) 135–146. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01588-6.

[186] M.A. Gomes, C.H.P. Silva, J.L.O. Lucena, R.D.S. Santos, M.V. dos S. Rezende, Improve the amount of Li vacancy generated by charge compensation created by the incorporation of dopant on the Li2CoSiO4 orthosilicate, Solid State Commun. 386 (2024) 115526. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssc.2024.115526.

[187] J.C. Phillips, Semiconductor Compounds and Alloys, Electronic States of, in: F. Bassani, G.L. Liedl, P. Wyder (Eds.), Encyclopedia of Condensed Matter Physics, Elsevier, Oxford, 2005: pp. 256–264. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/00460-5.

[188] H. Liu, M.-J. Choe, R.A. Enrique, B. Orvañanos, L. Zhou, T. Liu, K. Thornton, C.P. Grey, Effects of Antisite Defects on Li Diffusion in LiFePO4 Revealed by Li Isotope Exchange, The Journal of Physical Chemistry C 121 (2017) 12025–12036. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02819.

[189] N. Kuganathan, N. Kelaidis, A. Chroneos, Defect chemistry, sodium diffusion and doping behaviour in NaFeO2 polymorphs as cathode materials for Na-ion batteries: a computational study, Materials 12 (2019) 3243.

[190] B. Henke, U. Rogulis, S. Schweizer, Optical and electron paramagnetic resonance studies on radiation defects in Mn-activated RbCdF3, Physica Status Solidi c 4 (2007) 1071–1074.

[191] N. Pathak, P.S. Ghosh, S. Saxena, D. Dutta, A.K. Yadav, D. Bhattacharyya, S.N. Jha, R.M. Kadam, Exploring defect-induced emission in ZnAl2O4: an exceptional color-tunable phosphor material with diverse lifetimes, Inorg. Chem. 57 (2018) 3963–3982.

[192] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Foundations of Crystallography 32 (1976) 751–767.

[193] J.L. Oliveira, M.F. Sousa, R.D.S. Santos, A.M. Otsuka, M.A.C. dos Santos, M. V dos S. Rezende, Atomistic simulation and spectroscopy study of the Eu-doped NaCdPO4 compound, Opt. Mater. (Amst). 113 (2021) 110821. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110821.

[194] H. Li, Y. Niu, C. Liu, H. Jiang, J. Li, J. Wu, S. Huang, H. Zhang, J. Zhu, Unraveling the Remarkable Influence of Square Antiprism Geometry on Highly Efficient Far-Red Emission of Eu3+ in Borotellurate Phosphors for Versatile Utilizations, Laser Photon. Rev. 18 (2024) 2400843. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/lpor.202400843.

[195] H. Li, A.A. Haider, Z. Xie, C. Liu, H. Zhang, H. Jiang, J. Li, J. Zhu, Synergetic Contributions of High Quenching Concentration and Tuned Square Antiprism Geometry Boosting Far-Red Emission of Eu3+ with Near-Unit Efficiency, Advanced Science 12 (2025) 2415989. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/advs.202415989.

[196] H. Zhang, Z. Yang, H. Li, J. Li, C. Liu, H. Jiang, Y. Liu, R. Wang, Z. Xie, J. Zhu, Achieving the Anomalous Far-Red Emission of Eu3+ by Tailoring Distorted Square Antiprism Symmetry in Potassium-Bismuth-Phosphates, Laser Photon. Rev. 18 (2024) 2400463. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/lpor.202400463.

[197] G. Li, G. Cai, X. Wang, Local Structure–Luminescence Correlation in Eu3+-Doped Phosphors: A Comprehensive Review, Adv. Photonics Res. 6 (2025) 2500142.

[198] Y. Zhuo, S. Hariyani, E. Armijo, Z. Abolade Lawson, J. Brgoch, Evaluating Thermal Quenching Temperature in Eu3+-Substituted Oxide Phosphors via

Machine Learning, ACS Appl. Mater. Interfaces 12 (2020) 5244–5250. https://doi.org/10.1021/acsami.9b16065.

[199] F. Tang, Z. Su, H. Ye, W. Gao, X. Pan, S. Xu, Large Negative-Thermal-Quenching Effect in Phonon-Induced Light Emissions in Mn4+-Activated Fluoride Phosphor for Warm-White Light-Emitting Diodes, ACS Omega 3 (2018) 13704–13710. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01127.

[200] C. Li, H. Guo, X. Tian, T. He, Time-domain finite element method to generalized diffusion-elasticity problems with the concentration-dependent elastic constants and the diffusivity, Appl. Math. Model. 87 (2020) 55–76. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apm.2020.05.004.

[201] G. Murtaza, A. Sajid, M. Rizwan, Y. Takagiwa, H. Khachai, M. Jibran, R. Khenata, S. Bin Omran, First principles study of Mg2X (X=Si, Ge, Sn, Pb): Elastic, optoelectronic and thermoelectric properties, Mater. Sci. Semicond. Process. 40 (2015) 429–435. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.075.

[202] J. Perez-Obando, J. Morales Alfaro, R. Costa de Santana, J.L. Palma, H. Aguilar-Bolados, E. Spodine, P. Fuentealba, Y. Gil, Optimizing the Eu3+ Concentration in Novel Eu-Doped Thermoplastic Polyurethane Films for the Development of Highly Emissive Red Flexible Material, Eur. J. Inorg. Chem. 28 (2025) e202500018. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ejic.202500018.

[203] Z. Zhang, S. Ispas, W. Kob, Origin of the non-linear elastic behavior of silicate glasses, Acta Mater. 231 (2022) 117855. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117855.

[204] M.J. Thorpe, L. Rippe, T.M. Fortier, M.S. Kirchner, T. Rosenband, Frequency stabilization to 6 × 10−16 via spectral-hole burning, Nat. Photonics 5 (2011) 688–693. https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.215.

[205] D.-H. Chung, W.R. Buessem, The elastic anisotropy of crystals, J. Appl. Phys. 38 (1967) 2010–2012.

[206] P. Golonko, K. Sadowska, T. Ragiń, M. Kochanowicz, P. Miluski, J. Dorosz, M. Kuwik, W. Pisarski, J. Pisarska, M. Leśniak, Crystallization mechanism and optical properties of antimony-germanate-silicate glass-ceramic doped with europium ions, Materials 15 (2022) 3797.

[207] A. Ikesue, Y.L. Aung, Anisotropic alumina ceramics with isotropic optical properties., Journal of Advanced Ceramics 12 (2023).

[208] J.D. Furman, B.C. Melot, S.J. Teat, A.A. Mikhailovsky, A.K. Cheetham, Towards enhanced ligand-centred photoluminescence in inorganic–organic frameworks for solid state lighting, Physical Chemistry Chemical Physics 13 (2011) 7622–7629. https://doi.org/10.1039/C0CP01717E.

[209] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal Elastic Anisotropy Index, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 55504. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.055504.

[210] A.R. Ericks, F.W. Zok, D.S. Gianola, M.R. Begley, The impacts of thermoelastic anisotropy and grain boundary misorientation on microcracking in ceramics, J. Mech. Phys. Solids 196 (2025) 106024. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmps.2024.106024.

[211] C.H.P. Silva, J.L.O. Lucena, B.R. de Mesquita, M.V. dos S. Rezende, A computational approach of the influence of Eu3+ doping on the optical properties of Na2MSiO4 (M = Mg, Zn) compound, J. Lumin. 288 (2025) 121542. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2025.121542.

[212] C.H.P. Silva, J.L. de O. Lucena, M.V. dos S. Rezende, Computational investigation of Eu3+ doping effects on the mechanical and thermodynamic properties of Na2MSiO4 (M = Mg, Zn), Physica B Condens. Matter 715 (2025) 417630. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physb.2025.417630.

[213] H.I. Eya, E. Ntsoenzok, N.Y. Dzade, First–principles investigation of the structural, elastic, electronic, and optical properties of α–and β–SrZrS3: implications for photovoltaic applications, Materials 13 (2020) 978.

[214] A. Janotti, C.G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, Reports on Progress in Physics 72 (2009) 126501. https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501.

[215] Materials Project, (n.d.). https://legacy.materialsproject.org/#search/materials/{%22nelements%22%3A4%2C%22elements%22%3A%22Na-Mg-Si-O%22} (accessed February 21, 2026).

[216] K. Persson, Materials Data on Na2MgSiO4 (SG:33) by Materials Project, (2014). https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-6426/ (accessed February 21, 2026).

[217] K. Persson, Materials Data on Na2ZnSiO4 (SG:33) by Materials Project, (2014). https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-17709/ (accessed February 21, 2026).

[218] R. Peverati, Y. Zhao, D.G. Truhlar, Generalized Gradient Approximation That Recovers the Second-Order Density-Gradient Expansion with Optimized Across-the-Board Performance, J. Phys. Chem. Lett. 2 (2011) 1991–1997. https://doi.org/10.1021/jz200616w.

[219] M.I. Hussain, R.M.A. Khalil, F. Hussain, A.M. Rana, Ab initio prediction of the structural, electronic and optical behavior of novel combinations of ternary perovskite oxides ATiO3 (A = Rb, Cs, Fr) using the Hubbard 'U' correction for optoelectronic devices, J. Comput. Electron. 19 (2020) 1380–1388. https://doi.org/10.1007/s10825-020-01571-w.

[220] M.K. Tufail, P. Zhai, M. Jia, N. Zhao, X. Guo, Design of Solid Electrolytes with Fast Ion Transport: Computation-Driven and Practical Approaches, Energy Material Advances 4 (2026) 0015. https://doi.org/10.34133/energymatadv.0015.

[221] J. Sun, H.-T. Wang, J. He, Y. Tian, Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO, Phys. Rev. B 71 (2005) 125132. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.125132.

[222] M. Kibbou, Z. Haman, I. Essaoudi, A. Ainane, Designing new halide double perovskite materials Rb2AgGaX6 (X: Br, Cl) with direct band gaps and high power conversion efficiency, J. Solid State Chem. 317 (2023) 123698. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123698.

[223] C.M.I. Okoye, Structural, electronic, and optical properties of beryllium monochalcogenides, The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems 39 (2004) 5–17. https://doi.org/10.1140/epjb/e2004-00164-3.

[224] D.R. Penn, Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors, Physical Review 128 (1962) 2093–2097. https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.2093.

[225] R. Fatima, R.M. Arif Khalil, M.I. Hussain, First principles insight of Cu2CdMSe4 (M = Zr, Hf) quaternary chalcogenides as eco-friendly materials for optoelectronic and photovoltaic applications, Inorg. Chem. Commun. 174 (2025) 114031. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114031.

[226] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671–6687. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671.

Apêndice

1.1 Artigos relacionados à tese como primeiro autor

1. **Silva, C. H. P.**, Lucena, J. L., & Rezende, M. V. D. S. (2025). Computational investigation of Eu^{3+} doping effects on the mechanical and thermodynamic properties of Na_2MSiO_4 (M= Mg, Zn). *Physica B: Condensed Matter*, 417630.
2. **Silva, C. H. P.**, Lucena, J. L., de Mesquita, B. R., & Rezende, M. V. D. S. (2025). A Computational Approach of the influence of Eu^{3+} Doping on the optical properties of Na_2MSiO_4 (M = Mg, Zn) compound. *Journal of Luminescence*, 121542.
3. **Silva, C. H. P.**, Santos, M. F. S., Lucena, J. L., Souza, D. N., Novais, A. L. F., & Rezende, M. V. D. S. (2026). First-principles insights into cation-dependent electronic and optical properties of Na_2XSiO_4 (X = Mg, Zn). *Computational Condensed Matter*, e01425.

1.2 Artigos não relacionados à tese como primeiro autor

4. **Silva, C. H. P.**, Lucena, J. L. D., & Rezende, M. V. D. S. (2025). Defect and Dopant Properties and Na-Ion Mobility in the Na_2MnO_3 Cathode Material. *physica status solidi (b)*, 2400653.
5. **Silva, C. H. P.**, de Oliveira Lucena, J. L., & Rezende, M. V. D. S. (2024). Intrinsic Defect and Deformation on Local Structure Caused by Rare-Earth Ions in the $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ Cathode Material. *physica status solidi (b)*, *261*(1), 2300348.
6. **Silva, C. H. P.**, Santos, M. F. S., Piropo, G. J., Cavalcanti, I. M. G. A., Lucena, J. L., Novais, É. R. P., Novais, A. L. F., Souza, D. N., Lalic, M. V., & Rezende, M. V. D. S. (2026). Comprehensive DFT study of the optoelectronic and thermomechanical properties of orthorhombic $RbBaPO_4$ for device applications. *Physica B: Condensed Matter*, 418404.

1.3 Artigos em colaboração

7. dos Santos, C. P., **Silva, C. H. P.**, da Silva Santos, M. F., de Novais, É. R. P., do Nascimento Souza, D., dos Santos Rezende, M. V., & Novais, A. D. L. F. (2025). DFT to study the structural, optoelectronic and mechanical properties of CuNiPd and Cu_2PPd_2 alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 182830.
8. Gomes, M. A., **Silva, C. H. P.**, Lucena, J. L., Santos, R. D., & Rezende, M. V. D. S. (2024). Improve the amount of Li vacancy generated by charge compensation created by the incorporation of dopant on the Li_2CoSiO_4 orthosilicate. *Solid State Communications*, *386*, 115526.
9. Sousa, M. F., de Mesquita, B. R., Oliveira, J. L., **Silva, C. H. P.**, Tavares, F. J., Santos, R. D., ... & Jackson, R. A. (2024). Defects and Spectroscopic Investigation of Eu3+ Doping in $MgGa_2O_4$. *physica status solidi (b)*, *261*(6), 2300580.
10. Lucena, J. L., **Silva, C. H. P.**, Neto, O. M., Ferreira, N. S., & Rezende, M. V. D. S. (2025). Nd^{3+} concentration-induced orthorhombic to tetragonal transition in $LaNdCuO_4$: Structural and physical properties from atomistic simulation compound. *Solid State Communications*, 116052.
11. Lucena, J. L. D. O., de Mesquita, B. R., **Silva, C. H. P.**, Sousa, M. F., Santos, R. D., Otsuka, A. M., ... & Rezende, M. V. D. S. (2025). Intrinsic and Eu-Doping Defects, Crystal Field Behavior, and Surface Morphology in $ZnAl_2O_4$: Insights from Atomistic Modeling and Spectroscopic Analysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 113135.
12. Piropo, G. J., **Silva, C. H. P.**, Rezende, M. V. D. S., Lima, A. F., & Lalic, M. V. (2025). Structural, electronic, and optical properties of polymorphic phases of the $LiBaPO_4$ compound. *Solid State Communications*, *406*, 116193.
13. Lucena, J. L., de Mesquita, B. R., **Silva, C. H. P.**, Sousa, M. F., Santos, R. D., Araujo, R. M., & Rezende, M. V. D. S. (2025). A Computational Study of the Defect, Doping, Reduction Process and Spectroscopic Study of the Zn_2GeO_4: Eu. *Journal of Luminescence*, 121595.
14. Santos, M. F. S., **Silva, C. H. P.**, Cavalcanti, I. M. G. A. Junot, D. O., Silva, A. M., Rezende, M. V. D. S., Novais, É. R. P., Caldas, L. V. E., Souza, D. N., & Novais, A. L. F. (2025). Unraveling the structural, optoelectronic, and mechanical properties of calcium sulfate. *Computational Condensed Matter*, e01181.

15. Cavalcanti, I. M. G. A., **Silva, C. H. P.**, Santos, M. F. S., Novais, É. R. P., Marçal, A. C., Rezende, M. V. D. S., Novais, A. L. F., & Souza, D. N. (2026). DFT-based insight into the structural, optoelectronic, and elastic properties of an $(HCNO)_{12}$ elastin fragment. *Computational and Theoretical Chemistry*. 115860.
16. Lucena, J. L., **Silva, C. H. P.**, & Rezende, M. V. D. S. (2026). A DFT Investigation of Li_3FSe Anti-Perovskites: Structural, electronic, Optical, and Elastic Properties for electrolyte in Lithium-ion Batteries Applications. *physica status solidi (b)*, e70310.
17. Lucena, J. L., **Silva, C. H. P.**, & Rezende, M. V. D. S. (2026). Atomistic insights into the grain-size-dependent melting of potassium tetrafluoro aluminate ($KAlF_4$) and its implications for flux-assisted aluminum processing. *Article submitted for publication*.
18. Conceição, O. S., **Silva, C. H. P.**, Santos, M. F. S., Rezende, M. V. D. S., Novais, É. R. P., Berrera, G. R., Novais, A. L. F., & Souza, D. N. (2026). DFT and experimental insights into the structural, electronic, and optical properties of magnesium tetra and diborate. *Article submitted for publication*.
19. Lucena, J. L., **Silva, C. H. P.**, de Mesquita, B. R., Santos, R. D., & Rezende, M. V. D. S. (2026). Defect engineering, reduction-doping effects and spectroscopic properties of Eu-doped CaYAlO4 compound. *Article submitted for publication*.