



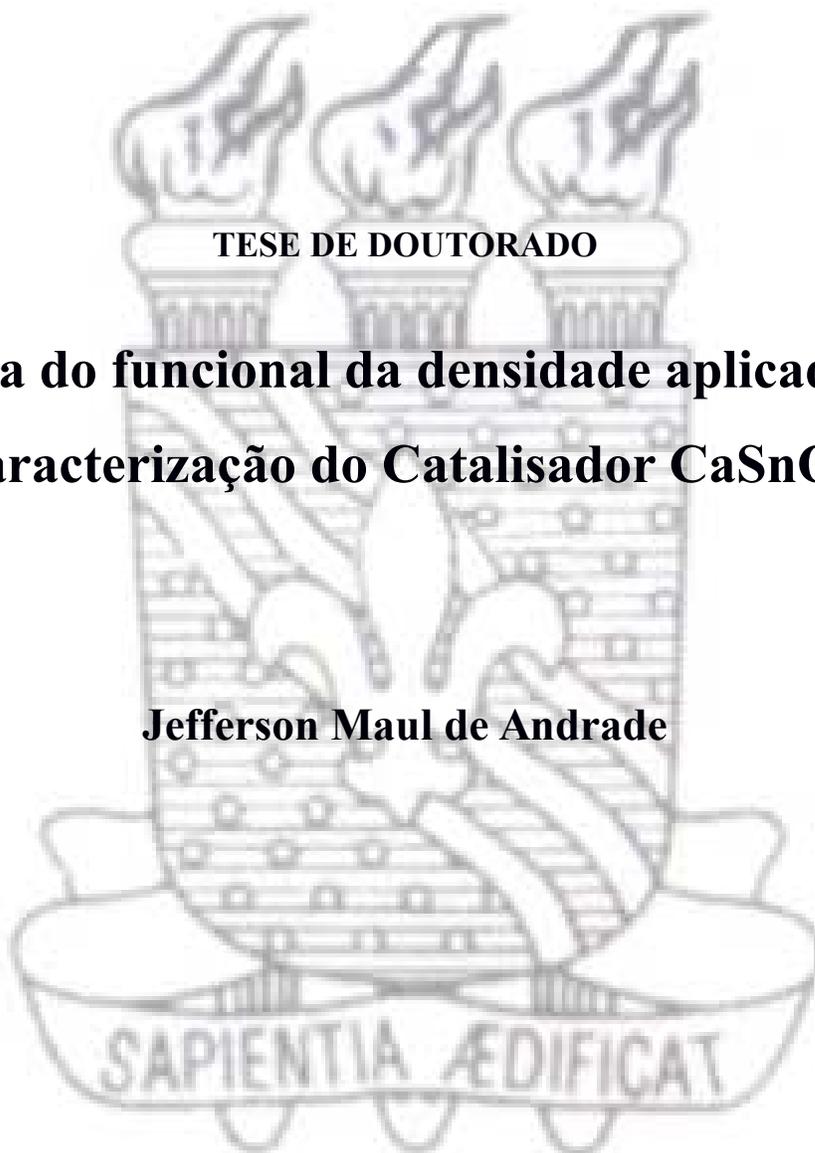
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

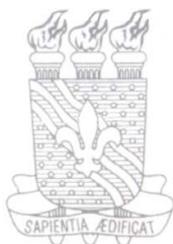
**Teoria do funcional da densidade aplicada na
Caracterização do Catalisador CaSnO_3**

Jefferson Maul de Andrade



JOÃO PESSOA

DEZEMBRO DE 2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

Teoria do funcional da densidade aplicada na Caracterização do Catalisador CaSnO_3

Jefferson Maul de Andrade***

Tese apresentada ao Centro de
Ciências Exatas e da Natureza,
Universidade Federal da Paraíba,
em cumprimento às exigências
para obtenção do título de Doutor
em Química.

Orientadores : Prof^ª. Dr^ª. Iêda Maria Garcia dos Santos (UFPB - João Pessoa)

Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano (UNESP – Bauru)

**Orientadores no Exterior: Prof. Roberto Dovesi (UNITO – Torino – Itália)

Dott. Alessandro Erba (UNITO – Torino - Itália)

*Bolsista CAPES / Ciência sem Fronteiras (Processo: 248425/2013-7/SWE)**

JOÃO PESSOA

DEZEMBRO DE 2016

A553t Andrade, Jefferson Maul de.
Teoria do funcional da densidade aplicada na
Caracterização do Catalisador CaSnO_3 / Jefferson Maul de
Andrade.- João Pessoa, 2016.
144f. : il.
Orientadores: Iêda Maria Garcia dos Santos, Julio Ricardo
Sambrano
Orientadores no exterior: Roberto Dovesi, Alessandro
Erba
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN
1. Química. 2. CaSnO_3 . 3. Programa Crystal. 4. Raman.
5. QHA. 5. Hirshfeld-I. 6. Adsorção.

UFPB/BC

CDU: 504(043)

Teoria do funcional da densidade aplicada na caracterização de catalisadores CaSnO_3 .

Tese de Doutorado apresentada pelo aluno Jefferson Maul de Andrade e aprovada pela banca examinadora em 02 de dezembro de 2016.



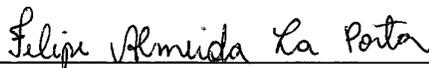
Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente



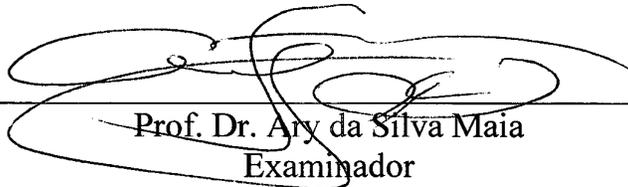
Prof. Dr. Júlio Ricardo Sambrano
2º. Orientador



Prof. Dr. Elson Longo da Silva
Examinador



Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta
Examinador



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Examinador



Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha
Examinador

*Este trabalho é dedicado aos meus pais
e aos mestres que nos deixaram prematuramente
Claudio M. Zicovich-Wilson e Roberto Orlando*

Agradecimentos

Primeiramente agradeço aos meus pais por todo suporte prestado, sempre dando-me liberdade para perseguir os meus objetivos. Agradeço aos órgãos de fomento CAPES e CNPq pela bolsa de estudos, incluindo o intercâmbio através do Programa federal *Ciência sem Fronteiras*. Aos meus orientadores no Brasil, Professora I. M. G. Santos (UFPB) que me acompanha desde a iniciação científica e ao Professor J. R. Sambrano (UNESP-Bauru) que garantiu acesso as máquinas tão essenciais. A ambos também agradeço o suporte nesses quatro anos.

Agradeço aos meus orientadores na Itália o Professor R. Dovesi e Dr. A. Erba, por todas as instruções, bem como as suas consortes, por facilitarem sempre a convivência. Ao Professor R. Orlando (1961-2016) que muito auxiliou nas tarefas mais complexas, e por vias do destino veio a falecer em abril deste ano. Ao Professor C. M. Zicovich-Wilson (1957-2016) que além de um pesquisador atípico era uma pessoa ímpar, veio também a faltar no dia 03 de novembro do corrente, deixando esposa e filho, com os quais tive a satisfação de conviver durante um mês de estadia científica a convite do Professor Claudio em Cuernavaca-Mx.

Agradeço ao Professor A. R. Albuquerque (IF-SERTÃO) que incentivou-me a seguir o campo de química computacional e sempre foi o *confident* científico. Agradeço ao Dr. C. C. L. Santos e aos demais colegas - sem todavia nomeá-los - do LACOM (UFPB-JP), LSM (UNESP-Bauru) e THEOCHEM (Torino-It) que tanto me auxiliaram no transcorrer da tese.

Aos professores que fizeram a avaliação inicial dessa tese durante a qualificação e propuseram consideráveis melhorias, Professor G. B. Rocha e Professor A. S. Maia, bem como o suplente Professor O. L. De Santana. Também aos professores da Banca Final (oficiais e suplentes) pela disponibilidade.

Para finalizar agradeço as instituições Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Universidade Estadual Paulista campus de Bauru-SP (UNESP-Bauru), *Universidad Autónoma del Estado de Morelos* (UAEM-Mx) e a *Università degli studi di Torino* (UNITO-It).

*“É necessário que haja o escândalo, mas ai daquele que escandalizar”
(Meu pai parafraseando a Bíblia Sagrada, Lucas 17:1)*

Resumo

Esta tese tem como ponto central a caracterização através da teoria do funcional da densidade (DFT) da perovskita ortorrômbica CaSnO_3 pertencente ao grupo espacial $Pbnm$, pela ótica de orbitais Gaussianos. No primeiro momento, o *bulk* do material foi explorado com as mais diversas técnicas de simulação de sólidos, com enfoque na avaliação estrutural sob pressão e a frequência, bem como suas intensidades (espectros Raman e no Infravermelho) avaliadas pelo recém implementado (no programa CRYSTAL) Coupled-Perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham (CPHF/KS). Em seguida, o *bulk* foi novamente explorado sob pressão, incluindo diversas formulações do tipo troca-correlação dentro da teoria do funcional da densidade (DFT), bem como o uso das rotinas recentemente implementadas no programa CRYSTAL como: constantes elásticas sob pressão, análise da velocidade sísmica direcional e a aproximação quase-harmônica (QHA). Esta última é de grande interesse físico, mineralógico e geofísico pela descrição de um material em condições de elevadas temperaturas e pressões simultaneamente. Para explorar as possíveis propriedades catalíticas do material o estudo de defeitos incluindo vacâncias de oxigênio e dopagens com cobre foram incluídas. As análises focam-se nas diferenças energéticas e análise de carga eletrônica, a última, levando em conta a técnica de Mulliken e a de Hirshfeld-I (disponível apenas para desenvolvedores, no presente). Os cálculos foram realizados em nível PBE e PBE0 (para o caso da dopagem apenas PBE0), nas versões RHF e UHF para os casos de camada aberta e polarização de spin. A supercélula utilizada (2x2x2) apresentou tamanho adequado para o trabalho com os defeitos. A vacância de oxigênio quando formada tende a reduzir os Sn vizinhos, que por ventura formam um *mid gap* próximo à banda de valência (VB), sendo a configuração mais estável a RHF ou Singleto (UHF). A vacância de oxigênio foi caracterizada como uma vacância neutra. Nos cálculos de dopagem em que o estanho é substituído pelo cobre, a situação mais estável é aquela em que o cobre encontra-se como um primeiro vizinho da vacância de oxigênio. Para conclusão do estudo dessa perovskita, a superfície 001 foi avaliada. A superfície terminada em $-\text{CaO}$ é um pouco mais estável que a superfície $-\text{SnO}_2$, no entanto a primeira - através da metodologia utilizada - teve problemas para adsorção dos gases, dessa forma sendo descartada para os estudos de adsorção aqui realizados. Os gases CO e NH_3 estudados sobre a superfície terminada em $-\text{SnO}_2$, na avaliação foram utilizados mapas de densidade de carga, densidade de estados (DOS) e espectros Raman. Os resultados indicaram que a adsorção com o CO é fraca, mas possui uma resposta visível no espectro Raman. Já no caso do NH_3 a adsorção forte podendo configurar-se como quimissorção. Na última, há o aparecimento de um pico intenso referente à ligação hidrogênio e oxigênio da superfície em torno de 3098 cm^{-1} .

Palavras-chave: CaSnO_3 . Programa CRYSTAL. Raman. QHA. Hirshfeld-I. Adsorção.

Abstract

This dissertation has as its central point the characterization through the density functional theory (DFT) of the orthorhombic perovskite CaSnO_3 belonging to the space group $Pbnm$, using Gaussian type orbitals. At first, the *bulk* of the material was explored with the most diverse solids simulation techniques, focusing on the structural evaluation under pressure and frequency calculations, as well as its intensities (Raman and Infrared spectra) evaluated by the newly implemented (In CRYSTAL program) Coupled-Perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham (CPHF/KS). Following, the *bulk* was again exploited under pressure, including various exchange-correlation type formulations within the DFT theory, as well as the use of routines recently implemented in the CRYSTAL program as: Elastic constants under pressure, directional seismic velocity analysis and quasi-harmonic approximation (QHA). The latter is of great physical, mineralogical and geophysical interest due to its description of a material under conditions of high temperatures and pressures simultaneously. To further explore the possible catalytic properties of the material, the studies the defects, including oxygen vacancies and doping with copper, was carried out focusing on the energy differences and electronic charge analysis, the last, taking into account the Mulliken technique and Hirshfeld-I (available only to developers at present). Those calculation were performed at PBE and PBE0 level (for the doping with Cu only PBE0), with RHF and UHF formulations for the open shell and spin polarized cases. The used supercell (2x2x2) presented an adequate size to work with. The oxygen vacancy formed has the tendency to reduce the Sn neighbors, that form a mid gap close to the Valence Band, and presenting as the most stable formulation the RHF and Singlet (UHF). The oxygen vacancy is here characterized as been a neutral one. In the doping cases, where the tin atom is substituted by a copper one, the most stable case was when the Cu was near the vacancy (first neighbor). To finish the studies on this perovskite, the surface (001) is studied. The surface terminated in -CaO is a bit more stable than the -SnO₂ one, however, the first one, using the applied methodology, presented some problems when adsorbing gases, hence been discarded in favor of the -SnO₂ one. The CO and NH₃ gases are adsorbed over the -SnO₂ terminated surface, to evaluate it, charge density maps, density of states (DOS) and Raman intensity where used. The results showed that the CO adsorption is weak, but has a visible response in the Raman spectra. In the NH₃ case the adsorption is strong and can be assigned as a chemisorption. In the last, an intense Raman peak appear and it is assigned to a bond between the hydrogen and the surface oxygen and it appear about 3098 cm^{-1} .

Keywords: CaSnO_3 . CRYSTAL Program. Raman. QHA. Hirshfeld-I. Adsorption.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Diagrama ilustrativo da interdependência das variáveis básicas DFT, onde: $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica, $v(\mathbf{r})$ é o potencial externo, N é o número de elétrons, H_{BO} o hamiltoniano na aproximação Born-Oppenheimer e E a energia propriamente dita.(MORGON; COUTINHO, 2007)	26
Figura 2 – Ilustração da escada de Jacó, onde cada degrau apresenta uma melhoria no funcional de troca-correlação. Vale salientar que, Hartree-Fock não faz parte da DFT, e foi colocado apenas devido a parte de sua troca exata poder ser utilizada em algumas formulações, funcionais híbridos (emoji da <www.iemoji.com>).	28
Figura 3 – Ilustração que traz a energia verdadeira (esquerda) a energia a aproximada por um funcional de troca e correlação, realizado usando um sistema gás de elétrons uniforme (UEG) como referência. Onde ρ é a densidade e ε_{xc} um funcional.(LEE, 2016)	29
Figura 4 – Representação dos sítios de uma perovskita (CaTiO_3 cúbico)	37
Figura 5 – Diagrama esquemático dos 15 grupos gerados a partir da célula cúbica $Pm\bar{3}m$ (HOWARD; STOKES, 1998)	38
Figura 6 – Diferentes polimorfos do CaTiO_3 (cif ICDD códigos: 31865, 38212, 62149, 153173)	39
Figura 7 – Ilustração da formação da reconstrução a partir do sítio TiO_5 (WARSCHKOW et al., 2004)	41
Figura 8 – O trabalho de Kubo, Orita e Nozoye (2011) traz imagens de STM (a,c,e), sua reconstrução computacional (b,d,f) e perfil vertical dos defeitos do tipo A e B	43
Figura 9 – Mapas de densidade de carga com adsorção de oxigênio, das terminações (a) -PbO, (b) -TiO ₂ , (c) -LaO e (d) -MnO ₂ ; da face (001) das perovskitas cúbicas PbTiO_3 e LaMnO_{3+y} (PILANIA; RAMPRASAD, 2010)	45
Figura 10 – Esquema do mecanismo da reação de redução do oxigênio e coordenada de reação em função da energia livre (WANG; CHENG, 2013)	46
Figura 11 – (a) Custo energético para a redução da distância da ligação Ti-O_t (buraco localizado em O_t) e (b) DOS alinhados em 0 eV, para cada modificação de distância(KRISTOFFERSEN; MARTINEZ; HAMMER, 2014)	50

Figura 12 – Ilustração da catálise do CO sobre a superfície (110) do $\text{TiO}_2/\text{Au}_{24}$, nas direções [001] e $[\bar{1}\bar{1}0]$ (VILHELMSSEN; HAMMER, 2014)	51
Figura 13 – Imagens topográficas de STM (superior) dos filmes CaO/Mo MgO/Cr . Na parte inferior DOS dos materiais (a) $\text{CaO}/\text{Mo}^{(2+,3+)}$ e (b) $\text{MgO}/\text{Cr}^{(2+,3+)}$ com Au (PACCHIONI, 2013)	52
Figura 14 – Modelos de uma reação fotoquímica (a) ideal (b) DFT (KRISTOFFERSEN; MARTINEZ; HAMMER, 2014)	54
Figura 15 – Comparação de resultados teóricos e experimentais para geometria e energia de adsorção do CO sobre a superfície (100) do NiO (KLÜNER, 2010)	55
Figura 16 – Comparação de resultados teóricos (kMC linha azul) e experimentais (TPD(CO)/TPR(CO_2) linha verde) (FARKAS; HESS; OVER, 2012)	57
Figura 17 – a) estrutura do estanato de cálcio, CaSnO_3 , grupo espacial $Pbnm$; b) cubo-octaedro distorcido CaO_{12} c) octaedro SnO_6	60
Figura 18 – Evolução sob pressão (escala da direita) dos três parâmetros de rede a , b e c e (escala esquerda) a razão V/V_0 para a perovskita CaSnO_3 com grupo espacial $Pbnm$. Linhas contínuas representam os valores computados. Os dados experimentais são retirados de Kung <i>et al.</i> (KUNG; ANGEL; ROSS, 2001) a partir de medidas de difração de raios-X e são reportados em símbolos cheios (quadrados para a , triângulos para b , triângulos invertidos para c e círculos para V/V_0). Para V/V_0 , outros dados experimentais retirados de Kung, Lin e Lin (2011) referentes a amostras policristalinas são colocados como símbolos vazios (os símbolos diferentes são referentes a diferentes varreduras).	63
Figura 19 – (Algumas distâncias interatômicas para o estanato de cálcio $Pbnm$ em função da pressão. As linhas tracejadas e contínuas representam as distancias calculadas Sn–O com relação à subunidade octaédrica SnO_6 e Ca–O da subunidade CaO_{12} , respectivamente. Dados experimentais até 7 GPa, de Zhao, Ross e Angel (2004) são apresentados como símbolos (símbolos cheios referem-se as 8 distancias simetricamente independentes Ca–O e os símbolos abertos aos 3 Sn–O).	67
Figura 20 – Espectros IV e Raman calculados do estanato de cálcio a pressão zero (linha vermelha). No painel superior, número de onda experimentais determinados por medidas IV(ZHENG et al., 2012) são colocadas como linhas tracejadas verticais. No painel inferior, o espectro Raman experimental medido por Kung, Lin e Lin (2011) é reportado (linha preta).	70
Figura 21 – Espectro Raman direcional calculado para o monocristal da perovskita CaSnO_3 com comprimento do laser 514 nm e 298.15 K. Definições das curvas, descritas no texto.	71

Figura 22 – Evolução sob pressão, até 25 GPa, dos espectros Raman calculados para o CaSnO_3 . As intensidade em todas as pressões são relativas ao calculo realizado a pressão zero. O comprimento das flechas horizontais representam os valores experimentais da separação entre dois picos mais intensos do espectro, como obtido através do <i>fitting</i> dos dados medidos por Kung, Lin e Lin (2011). As linhas tracejadas verticais são apenas guias visuais. Na pressão zero, os picos selecionados são identificados de acordo com a tabela 4.	72
Figura 23 – Evolução sob pressão, até 25 GPa, dos espectros IV calculados para o CaSnO_3 . As intensidades em todas as pressões são relativas a pressão zero. As linhas verticais são apenas guias visuais. Nos espectros a pressão zero e 25 GPa, picos selecionados são rotulados para facilitar a discussão do texto.	74
Figura 24 – Estruturas cristalinas a) CaO cúbico ($Fm\bar{3}m$), b) SnO_2 tetragonal ($P4_2/mnm$) e c) CaSnO_3 ortorrômbico ($Pbnm$). (MOMMA; IZUMI, 2011)	77
Figura 25 – Coeficiente de expansão térmica (painel superior) e volume da célula dependente da temperatura (painel inferior) do CaSnO_3 até 1000 K, calculado com os sete diferentes funcionais DFT. Os círculos e triângulos vazios são dados experimentais de Redfern et al. (2011) e de Chen et al. (2010a), respectivamente.	79
Figura 26 – Coeficiente de expansão térmica (painel superior), <i>bulk modulus</i> isotérmico (painel central) e os parâmetros de rede (painel inferior) do CaSnO_3 em função da temperatura, em 5 pressões diferentes de 0 até 20 GPa. No painel central, o círculo cheio representa o valor experimental <i>bulk modulus</i> isotérmico em condições ambiente (KUNG; ANGEL; ROSS, 2001). Todos os dados foram obtidos com o funcional PBE.	80
Figura 27 – Capacidades caloríficas (painel esquerdo) e entropia (painel direito) do CaSnO_3 , CaO e SnO_2 . Todos os dados estão em $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. No painel esquerdo, as linhas tracejadas e pontuais referem ao C_V e as linhas contínuas ao C_P , na direita, ao S_V e S_P , receptivamente. Os círculos cheios, dados experimentais de Gurevich et al. (2004) enquanto os vazios Robie, Hemingway e Fisher (1978).	81
Figura 28 – Densidade de estados fonônicas total e atômicas do CaSnO_3	83
Figura 29 – Velocidades sísmicas direcionais do CaSnO_3 sob pressão até 20 GPa, como obtidas para o funcional PBE.	86
Figura 30 – Desenho das estruturas (VESTA(MOMMA; IZUMI, 2011)) utilizadas (<i>bulk</i> e supercélula) e os sítios contendo defeitos no CaSnO_3	89

Figura 31 – DOS projetado do CaSnO_3 puro, apresentando os átomos mais importantes e orbitais. O intervalo é tomado em toda a região de valência e mais 100 bandas virtual.	91
Figura 32 – DOS do CaSnO_3 contendo a vacância de oxigênio (O_{ap} na posição) em nível PBE0. Os seis DOS são compostos pela composição TOTAL, com a parte do defeito evidenciada no <i>band gap</i> . Nas posições superiores estão as três configurações RHF, Singleto e Tripleto como calculadas pelo método AR , e a parte inferior com GH . A linha traceja apresenta a energia de Fermi, ϵ_F	95
Figura 33 – DOS do caso CaSnO_3 dopado com cobre e com a vacância de oxigênio no nível PBE0. Os seis DOS são compostos pela composição das projeções em Ca, Sn, O and XX, quando feito com o método GH , e o DOS projetado nos átomos de Cu. A região entre o <i>band gap</i> é evidenciada. As linhas tracejadas apresentam a energia de Fermi, ϵ_F	101
Figura 34 – Representação das superfícies (001)-CaO e (001)- SnO_2	108
Figura 35 – DOS em nível PBE0 para o <i>bulk</i> e as superfícies (001)-CaO e (001)- SnO_2 . A linha tracejada apresenta a energia de fermi, ϵ_F , e a linha pontilhada é usada como guia visual e está alinhada com a CB do <i>bulk</i>	110
Figura 36 – Mapas de densidade de carga das duas terminações (001)-CaO e 001- SnO_2 . As linhas contínuas, tracejadas, ponto-tracejadas correspondem, respectivamente, a valores positivos, negativos e zero da função plotada.	110
Figura 37 – Intensidade Raman calculada para o <i>bulk</i> e as duas terminações (001)-CaO e 001- SnO_2	111
Figura 38 – Representação das adsorções sobre (001)- SnO_2 dos dois modelos CO-C e CO-O.	113
Figura 39 – Mapas de densidade de carga dos dois casos de adsorção nomeados CO-C (carbono está mais próximo da superfície) e CO-O (oxigênio está mais próximo da superfície) e da molécula de monóxido de carbono (mol-CO). As linhas contínuas, tracejadas, ponto-tracejadas correspondem, respectivamente, a valores positivos, negativos e zero da função plotada.	113
Figura 40 – DOS da superfície pura, dos dois estados adsorvido CO-C e CO-O e do <i>single point</i> com a molécula CO a 25 Å da superfície (CO-Livre), em nível PBE0	115
Figura 41 – Espectros Raman em nível PBE0 da superfície pura, das adsorções CO-C e CO-O e da molécula de monóxido de carbono (mol-CO)	116
Figura 42 – Representação da adsorção de NH_3 sobre a superfície (001)- SnO_2 . Duas visões estão expostas.	117

Figura 43 – Mapas de densidade em nível PBE0 de carga da adsorção do NH ₃ sobre a superfície 001 do CaSnO ₃ . Dois mapas são apresentados, contemplando diferentes direções.	118
Figura 44 – DOS da superfície pura, da adsorção do NH ₃ e do <i>single point</i> com a molécula NH ₃ a 25 Å da superfície (NH ₃ -Livre), em nível PBE0	119
Figura 45 – Espectros Raman da superfície pura, das adsorções CO-C e CO-O e da molécula de monóxido de carbono (mol-CO)	120

Lista de tabelas

Tabela 1 – <i>Bulk modulus</i> no equilíbrio, K_0 , sua derivado com relação à pressão, K'_0 e o volume de equilíbrio V_0 do CaSnO_3 calculados pela aproximação EOS e comparado com dados experimentais (em temperatura ambiente) e dados calculados da literatura.	63
Tabela 2 – Propriedades estáticas em equilíbrio do CaSnO_3 . Constantes elásticas do monocristal, C_{vu} (em GPa), e média isotrópica policristalina do <i>bulk modulus</i> VRH, \bar{K} (em GPa), <i>shear modulus</i> , \bar{G} (em GPa), <i>Young modulus</i> , \bar{E} (em GPa), <i>Poisson ratio</i> , $\bar{\sigma}$ (adimensional), velocidades sísmicas longitudinais e transversais, \bar{v}_p e \bar{v}_s (em km/s). Os dados experimentais encontram-se a temperatura ambiente.	65
Tabela 3 – Diferença das distâncias interatômicas para o estanato de cálcio $Pbnm$ entre 0 e 25 GPa. A diferença das ligações, Δ_{dist} , é dada em Å e % para as ligações não simétricas Sn—O e Ca—O, dessa forma, o número de ligações, N. Lig., são 3 e 8, respectivamente. As ligações foram organizadas de forma crescente, referente ao comprimento de ligação, de 1 a N (N é igual a 3 para o caso Sn—O e 8 para o caso Ca—O).	68
Tabela 4 – Números de onda $\bar{\nu}_0$ (em cm^{-1}) a pressão zero e inclinação $d\bar{\nu}/dP$ (em $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) de suas dependências com a pressão para os modos selecionados (<i>i.e.</i> os dados encontrados experimentalmente) do CaSnO_3 . Dados experimentais retirados de Kung, Lin e Lin (2011)	70
Tabela 5 – A energia de formação de Gibbs do CaSnO_3 a partir dos óxidos CaO e SnO_2 , como determinados pelo funcional PBE.	82
Tabela 6 – Constantes elásticas de monocristal C_{vu} do CaSnO_3 como computado com os sete funcionais DFT a 0 K. A média VRH do <i>bulk modulus</i> \bar{K} a 0 K e o <i>bulk moduli</i> K_T isotérmica e adiabática K_S a 300 K são também apresentados. Todos os dados são em GPa.	84
Tabela 7 – Constantes de rigidez elástica (<i>stiffness</i>) B_{vu} (em GPa) do CaSnO_3 sob pressão até 20 GPa, como calculado com o funcional PBE. Propriedades elásticas médias também são reportadas como, <i>bulk modulus</i> \bar{K} , módulo de cisalhamento (<i>shear modulus</i>) \bar{G} , módulo de Young \bar{E} (em GPa), coeficiente de Poisson σ (adimensional) e ondas sísmicas longitudinais \bar{v}_p e transversais \bar{v}_s (em km/s).	85

Tabela 8 – Comprimento de ligações dos átomos de oxigênio com relação ao Sn no sitio octaédrico (puro e defeituoso), o átomo XX representa o átomo vacante no modelo GH , ambas posições O_{ap} and O_{eq} são avaliadas para o PBE e O_{ap} para o PBE0. Os comprimentos são dados em Å e a diferença do volume (D_{VOL}) em % tomando em referência o volume do bulk.	92
Tabela 9 – Carga atômica da rede (q) e densidade de spin (μ) como calculados por Mulliken (q_M e μ_M) e Hirshfeld-I (q_H and μ_H) do sitio “octaédrico” SnO_6 e vacância em nível PBE. As duas posições do oxigênio são colocadas (O_{ap} e O_{eq}) tendo como referência o Sn central, os valores são dados em e	93
Tabela 10 – Carga atômica da rede (q) e densidade de spin (μ) como calculados por Mulliken (q_M e μ_M) e Hirshfeld-I (q_H and μ_H) do sitio “octaédrico” SnO_6 e vacância em nível PBE0. Apenas a posição O_{ap} é avaliada, e os valores dispostos em e	94
Tabela 11 – Implicações energéticas da formação da vacância de oxigênio no CaSnO_3 nos níveis PBE e PBE0. As posições apical e equatorial estão presentes para o nível PBE. A energia de relaxamento E_R , a energia entre as diferentes metodologias para gerar a vacância GH e AR E_{meth} , as três diferentes configurações (RHF, Singleto e Tripleto) $E_{conf.}$, energia de formação E_f e a energia do <i>gap</i> (E_{gap}), são dadas em eV. A energia do <i>bulk</i> como calculado por PBE e PBE0 também estão dispostas.	96
Tabela 12 – Comprimentos de ligação baseados nos octaedros formados por Sn e Cu e defeitos (quando o método GH , aparece o pseudo-átomo XX), na O_{ap} como calculado em nível PBE0. Os comprimentos são dados em Å e a diferença volumétrica (D_{VOL}) é dada em % tendo como referência o volume do bulk.	98
Tabela 13 – Carga atômica da rede (q) e densidade de spin (μ) como calculadas por Mulliken (q_M and μ_M) e Hirshfeld (q_H and μ_H) para dois sítios “octaédricos” SnO_6 e CuO_6 e seus defeitos. As quantidades são dadas em e	100
Tabela 14 – Implicações energéticas da dopagem com cobre no CaSnO_3 em nível PBE0, na posições apical. A energia de relaxamento E_R , a energia entre as diferentes metodologias para gerar a vacância GH e AR E_{meth} , a diferença da energia com relação a posição da dopagem, E_p , energia de formação E_f e a energia do <i>gap</i> (E_{gap}), são dadas em eV. A energia do <i>bulk</i> como calculado em nível PBE0 também está disposta.	102
Tabela 15 – Superfícies de baixo índice de Miller da perovskita <i>Pbnm</i> CaSnO_3	106

Tabela 16 – Mais intensos modos Raman ($\geq 20\%$ do modo mais intenso), para a superfície (001) e *bulk* do CaSnO_3 como calculado em nível PBE0. . . . 112

Tabela 17 – Energia de adsorção para a molécula de monóxido de carbono sobre a superfície (001)- SnO_2 , em nível PBE e PBE0, dados em eV/mol. Os absorbatos são identificados de acordo com o modelo CO-C e CO-O, a inclusão 2x2 refere-se a adsorção feita na superfície (2x2). A energia de adsorção foi exposta sem a correção BSSE, E_{ads} , e com a correção E_{ads}^{BSSE} 114

Lista de abreviaturas e siglas

LCAO	Linear combination of atomic orbitals
DFT	Density functional theory
LDA	Local-density approximation
GGA	Generalized gradient approximation
RSH	Range-Separated Hybrid functionals (HSE06, HISS)
SCF	Self-consistent field method
HF	Hartree-Fock
RHF	Restricted Hartree-Fock
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
QHA	Quasi-Harmonic approximation
HA	Harmonic approximation
CPHF/KS	Coupled-Perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham
XC	Exchange-correlation
BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
H_{BO}	Hamiltoniano na aproximação Born-Oppenheimer
ρ	Densidade eletrônica
\hat{h}	Hamiltoniano efetivo
\tilde{V}	Potencial corretivo
$P^X(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$	Matriz de densidade
\mathbf{T}_m	Vetores de rede cristalina
$\overline{\mathbf{W}}_m$	Super-rede (expansão no espaço recíproco de \mathbf{T}_m)
N_c	Número de células no cristal.
\mathbf{T}	Vetor de translação da rede direta

p_A	Orbitais do tipo Gaussiano
C_{ijkl}	Constantes elásticas
ϵ_{ij} e ϵ_{kl}	Deformações Eulerianas
δ	Delta de Kronecker
$I_{ii'}^p$	Intensidade Raman
$\alpha_{ii'}$	Tensor polarizabilidade
k_B	Constante de Boltzmann
$E_0^{ZP}(V)$	Energia no ponto zero
ϵ_F	Energia de Fermi

Sumário

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVOS	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E REFERENCIAL TEÓRICO	23
3.1	Breve introdução teórica	23
3.1.1	A Teoria do Funcional da Densidade - DFT	25
3.1.1.1	Funções de Bloch e conjunto de bases local	29
3.2	Aspectos teóricos das técnicas aplicadas ao estado sólido	31
3.2.1	Equação de Estados	31
3.2.2	Tensor Elástico	31
3.2.3	Otimização estrutural sob pressão	32
3.2.4	Frequências fonônicas e intensidade Raman	32
3.2.5	Propriedades Quase-Harmônicas	33
3.2.6	Avaliação de cargas através do esquema Hirshfeld-I	34
3.2.7	Algumas considerações para a descrição da energia de superfícies	35
3.3	Perovskitas	37
3.3.1	Classe das perovskitas.	37
3.3.2	Avaliação computacional de superfícies de perovskitas.	38
3.3.3	Simulação catalítica em perovskitas.	43
3.4	Modelos utilizados, na avaliação de superfícies	47
3.5	Concisa abordagem dos avanços no estudo de superfícies	48
4	AVALIAÇÃO ESTRUTURAL DO CaSnO_3 E SUA INFLUÊNCIA NA INTENSIDADE RAMAN	59
4.1	Introdução	59
4.2	Modelo Computacional	61
4.3	Resultados e discussão	62
4.3.1	Propriedades estruturais e elásticas	62
4.3.2	Propriedades Espectroscópicas	68
4.4	Conclusão	75
5	PROPRIEDADES TÉRMICAS DA PEROVSKITA ORTORRÔM-BICA CaSnO_3 SOB PRESSÃO ATRAVÉS DE CÁLCULOS QUASE-HARMÔNICOS	76
5.1	Introdução	76

5.2	Metodologia Computacional	77
5.3	Resultado e discussão	78
5.3.1	Descrição quase-harmônica	78
5.3.2	Dispersão fonônica e termodinâmica	80
5.3.3	Propriedades elásticas	83
5.4	Conclusão	86
6	SOBRE DEFEITOS NA CaSnO_3: VACÂNCIA ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) E DOPAGEM ($\text{CaSnO}_3:\text{Cu}$)	87
6.1	Introdução	87
6.2	Modelo Computacional	88
6.3	Resultados e discussão	90
6.3.1	A vacância de oxigênio na perovskita CaSnO_3	90
6.3.2	O caso da dopagem do CaSnO_3 com cobre	97
6.4	Conclusão	103
7	PEROVSKITA ORTORROMBICA CaSnO_3: SUPERFÍCIES E ADSORÇÃO	105
7.1	Introdução	105
7.2	Modelo Computacional	106
7.3	Resultados e discussão	107
7.4	A superfície (001) do CaSnO_3	107
7.5	Sobre a adsorção do monóxido de carbono, CO, na superfície (001) do CaSnO_3 terminada em (001)-SnO_2.	112
7.6	Sobre a adsorção do NH_3, na superfície (001) do CaSnO_3.	117
7.7	Conclusão	120
	Referências	121
	ANEXOS	141

1 Introdução

O estanato de cálcio, CaSnO_3 , é uma perovskita alcalino-terrosa pertencente à família ABO_3 (onde os sítios A são ocupados por cátions formalmente divalentes, Ca^{2+} , e os sítios B por cátions formalmente tetravalentes, Sn^{4+}) e têm recebido uma certa atenção nos últimos anos devido às suas peculiares características físicas e químicas, que podem levar a muitas aplicações tecnológicas, tais como: componentes de capacitores, (AZAD; SHYAN; ALIM, 1999b; AZAD; SHYAN; ALIM, 1999a) sensores de gás, (CHENG; LU, 2008) anodos de alta capacidade em baterias de íon-Li, (SHARMA et al., 2002; MOUYANE et al., 2011; HU et al., 2012) catalisadores, (ZHANG; TANG; YE, 2007), pelo seu potencial como constituinte de dispositivos optoeletrônicos multifuncionais (UEDA et al., 2008), por seu comportamento luminescente não convencional (KARABULUT et al., 2014; GORDO et al., 2015; CANIMOGLU et al., 2015) e como hospedeiro de fósforos de terras-raras (LIU; LIU, 2005; LEI et al., 2007a; LEI et al., 2007b; FU et al., 2009; UEDA; SHIMIZU, 2010; CHEN et al., 2010b; PANG et al., 2011; NAKAMURA et al., 2012; LIANG et al., 2013; ZHANG et al., 2014a; KIM; HWANG; HWANGBO, 2013; HWANG et al., 2013). Em condições ambiente, a CaSnO_3 exibe uma estrutura do tipo perovskita com fase ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$). Outras fases foram reportadas (ilmenita, hexagonal, romboédrica, tetragonal e cúbica) (DURAND; LOISELEUR, 1978; ROPP, 2013; COFFEEN, 1953; HAUTIER et al., 2014), no entanto, a fase ortorrômbica, é tida como a mais estudada (MIZOGUCHI; ENG; WOODWARD, 2004; TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009; YANGTHAISONG, 2013; KUNG; ANGEL; ROSS, 2001; KUNG; LIN; LIN, 2011; MCMILLAN; ROSS, 1988; VEGAS et al., 1986; CHERRAD et al., 2013; MOREIRA et al., 2015).

A aplicação da teoria quântica na química e engenharia de materiais vem crescendo continuamente devido ao avanço no poder de processamento de dados e acesso aos computadores eficientes. A partir do final dos anos 80, pacotes comerciais com o intuito específico de tratar de sistemas periódicos surgiram, entre eles, o programa CRYSTAL (DOVESI et al., 2014b). No entanto, esses pacotes só vieram a ter seu uso difundido na comunidade científica após a melhoria dos recursos computacionais, que permitiram aproximações mais realísticas dos modelos teóricos. As técnicas de modelagem e simulações computacionais aplicadas ao estado sólido tornaram-se peças fundamentais na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais com características e funções desejadas para uma ampla variedade de aplicações (CATLOW et al., 2008; DRONSKOWSKI; FRENKING, 2008; ILLAS, 2008). Assim, a combinação da computação e das teorias físico-químicas do estado sólido auxiliam diretamente no desenvolvimento de catalisadores, células solares, capacitores, sensores de gases, entre outros (ILLAS, 2008). Nesse contexto, podem ser destacados os materiais cerâmicos de alto desempenho cuja potencialidade é governada pelas características eletrô-

nicas e estruturais do *bulk* e de suas superfícies.

Apesar dos diversos trabalhos acerca do CaSnO_3 , poucos estudos teóricos foram reportados na literatura (MIZOGUCHI; ENG; WOODWARD, 2004; TSUCHIYA; TSUCHIYA, 2006; HENRIQUES et al., 2007; CHERRAD et al., 2011; YANGTHAISONG, 2013; CHERRAD et al., 2013; MOREIRA et al., 2015) e nenhum avaliou o comportamento dos defeitos e da superfície ou ainda suas propriedades catalíticas.

Reconhecendo a importância da estrutura perovskita na química dos materiais e sabendo que as reações catalíticas ocorrem nas superfícies e os defeitos são um ponto crucial no estudo destas, essa tese tem como intuito estudar sistematicamente o *bulk* (propriedades mecânicas, espectroscópicas e termodinâmicas) e ainda explorar as superfícies e defeitos desse importante sólido inorgânico. Esses achados podem contribuir para um desenvolvimento racional de novos materiais baseados no CaSnO_3 .

2 Objetivos

Esse projeto tem como foco o emprego da teoria do funcional da densidade (DFT) para descrever o catalisador CaSnO_3 . Em um primeiro momento foram estudadas as propriedades de *bulk*, com foco nas suas características estruturais e vibracionais, depois explorar defeitos como vacância de oxigênio e dopagem com cobre e finalmente estudo da superfície, incluindo o processo de adsorção de gases. Mais especificamente esses objetivos podem ser enumerados da seguinte forma:

- 1 Avaliar as propriedades estruturais e vibracionais do *bulk* do CaSnO_3 , incluindo o recente método implementado no programa CRYSTAL para a simulação do espectro Raman.
- 2 Documentar o comportamento da perovskita em condições de elevadas temperatura e pressão, bem como avaliar a termodinâmica da formação da estrutura.
- 3 Investigar a formação de defeitos na estrutura, seja pela formação da vacância de oxigênio, seja pela introdução de dopante (Cu), ou ambos de forma concomitante.
- 4 Simular a superfície (001) e estudar o comportamento da adsorção de gases como o monóxido de carbono, CO, e a amônia, NH_3 .

3 Revisão Bibliográfica e Referencial Teórico

Neste capítulo serão apresentados alguns aspectos formais utilizados nesta tese, bem como uma breve revisão dos principais métodos empregados na caracterização computacional de materiais.

Primeiramente será tratado brevemente o formalismo e uso da teoria do funcional da densidade (DFT), em todos os resultados obtidos nesta tese, como implementada no programa CRYSTAL, depois serão apontados alguns procedimentos específicos de avaliação de resultados como Equação de Estados (EOS), cálculo de frequências, etc. A partir daí, serão apresentados alguns casos da literatura, os quais também contemplam demais metodologias e programas computacionais, tendo majoritariamente enfoque em estruturas perovskitas.

Para os casos específicos, as referências são colocadas, após a menção do caso, no entanto, para a construção da descrição formal, em especial da DFT, foram utilizadas diversas fontes (livros, artigos, *reviews*). Estas são colocadas inicialmente para informar ao leitor sobre literatura mais especializada, já que na presente tese, nenhum elemento teórico novo baseado na teoria DFT foi introduzido.

Três referências trazem uma abordagem bem didática sobre a teoria DFT, (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001; CAPELLE, 2002; SHOLL; STECKEL, 2009) também é interessante citar referências com grande impacto em materiais, especialmente por possuírem vínculos com os construtores do programa CRYSTAL Pisani, Dovesi e Roetti (1988), Pisani (1996), Gatti e Macchi (2012), Kubicki (2016), assim trazendo excelente referência de rotinas e trucagens apresentadas pelo programa. Em português, tem-se também literatura sobre o assunto.(MORGON, 1995; DUARTE, 2001; MORGON; COUTINHO, 2007)

3.1 Breve introdução teórica

Como já dito no título desta seção, aqui serão abordados brevemente alguns conceitos de química teórica tendendo à interpretação da DFT, a qual é efetivamente utilizada para descrever as estruturas estudadas nessa tese, bem como a alusão aos cálculos periódicos.

É quase que imprescindível inciar a falar sobre a teoria quântica e seus meandros aqui abordados, sem exemplificar o motivo principal para a realização de cálculos dessa natureza, que tem como objetivo encontrar a solução eletrônica do estado fundamental da equação de Schrödinger independente do tempo com o núcleo fixo (aproximação de Born-Oppenheimer) e ausência de um campo externo.

$$\widehat{H}_{BO} \Psi_0 = E_0 \Psi_0 . \quad (3.1)$$

Na qual H_{BO} é o Hamiltoniano eletrônica na aproximação de Born-Oppenheimer, Ψ_0 a função de onda fundamental e E_0 a energia do estado fundamental.

A definição do Hamiltoniano depende do sistema a ser descrito pela equação de Schrödinger. Existem vários sistemas bem conhecidos como a partícula em uma caixa ou um oscilador harmônico, as quais podem ser resolvidas exatamente. No entanto, a situação apresentada pela equação 3.1, é um pouco mais complicada, pois há a interação de vários elétrons que interagem com múltiplos núcleos.

Tendo em mente os sólidos (estrutura periódica), que apesar de apresentarem um simplificação devido à invariância translacional, tornam a solução da equação (3.1) praticamente impossível de ser obtida, devido a natureza periódica. Dessa forma, uma das soluções é a introdução da aproximação do campo médio ao Hamiltoniano eletrônico, como apresentado pelas aproximações de Hartree-Fock (HF) ou Kohn-Sham (KS). O Hamiltoniano eletrônico não relativístico, \widehat{H}_{el} na equação (3.1), para um sistema de N -elétrons em um campo de M núcleos de carga Z_A , fixo na posição \mathbf{R}_A , é dado pela equação 3.2

$$\widehat{H}_{BO} = \sum_{n=1}^N \frac{-\nabla_n^2}{2} + \sum_{n=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{r_{nA}} + \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N \frac{1}{r_{nm}} + \frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} . \quad (3.2)$$

Onde os termos apresentam respectivamente o operadores de energia cinética, o potencial externo relacionado aos elétrons (normalmente devido às cargas dos núcleos), o operador de repulsão eletrônica e por último a repulsão núcleo-núcleo. \widehat{H}_{el} depende parametricamente dos conjuntos $\{\mathbf{R}\}$, $\{Z\}$ das posições e cargas do núcleo M ; o mesmo acontece para a energia no estado fundamental E_0 e para a função de onda Ψ_0 , que é uma função antissimétrica das coordenadas espaciais e de spin $\mathbf{x}_n \equiv (\mathbf{r}_n, \sigma_n)$ dos N elétrons.

Até certo ponto essa descrição inicial sumariza a tentativa da caracterização do estado fundamental do sistema. No entanto, para encontrar esse estado aplicaremos a DFT, que será detalhada a seguir.

3.1.1 A Teoria do Funcional da Densidade - DFT

Como visto na introdução desta seção, a equação de Schrödinger é baseada na mecânica quântica, dessa forma sendo, naturalmente, depende de uma função de onda para a descrição do sistema. A função de onda de um sistema multieletrônico não é trivial, já que, para um sistema de N elétrons ela conterá $4N$ variáveis (3 de coordenadas espaciais e 1 de spin), assim, para tratar sistemas mais complexos é necessário pensar em estratégias diferentes, e uma dessas é o uso da densidade eletrônica.

Em 1927 foi desenvolvido um dos primeiros modelos a fazer um *bypass* na função de onda para obter informações sobre sistemas atômicos e moleculares foi o modelo estatístico quântico de Thomas-Fermi. O qual tratava a energia cinética como um gás de elétrons uniformes, enquanto tratava de forma clássica as interações elétron-elétron e núcleo-elétron. Ainda como característica histórica da DFT, destaca-se Slater, que já tinha como elemento central a densidade eletrônica, baseado na modificação da parte troca da formulação de Hartree-Fock, por uma formulação simplificada de densidade local.(KOCH; HOLTHAUSEN, 2001)

Vale salientar, que os casos anteriores são precursores da definição moderna da DFT que foi realmente formalizada na década de 60 por Hohenberg e Kohn. Eles postularam dois teoremas que são o alicerce da DFT, o primeiro diz que “a energia do estado fundamental da equação de Schrödinger é um funcional único da densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$ ”.(SHOLL; STECKEL, 2009) O segundo teorema trata do problema variacional “havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, de modo que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$ ”.(MORGON; COUTINHO, 2007)

Então, de forma efetiva, os teoremas de Hohenberg e Kohn, mostram que é possível usando a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, determinar o estado fundamental de um sistema com um dado potencial externo, dessa forma não necessitando utilizar uma função de onda mais complexas de N -elétrons. Uma síntese quanto a obtenção da energia através da densidade eletrônica pode ser visto no diagrama da figura 1.

A discussão anterior embora aponte que a energia do estado fundamental pode ser obtida pela DFT, ainda não demonstra qual é a sua vantagem em relação ao formalismo de Schrödinger (função de onda). Dessa forma podemos usar o formalismo empregado no capítulo 3 de Kubicki (2016), que apresenta essa comparação.

Primeiramente é apresentada a formulação não restrita de ambos os métodos

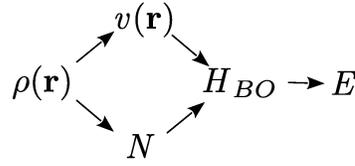


Figura 1 – Diagrama ilustrativo da interdependência das variáveis básicas DFT, onde: $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica, $v(\mathbf{r})$ é o potencial externo, N é o número de elétrons, H_{BO} o hamiltoniano na aproximação Born-Oppenheimer e E a energia propriamente dita. (MORGON; COUTINHO, 2007)

Hartree-Fock e Kohn-Sham, HF e KS (nos casos que servirem a ambos no lugar de HF e KS será colocado X), respectivamente, as quais tem o objetivo de obter N conjuntos de funções monoelétrônicas, e o spin-orbital molecular que tem forma $\psi_j^X(\mathbf{x}) = \phi_j^{X,\sigma}(\mathbf{r})\omega(\sigma)$, no qual, $\phi_j^{X,\sigma}(\mathbf{r})$ é o orbital espacial e $\omega(\sigma)$ é a função spin, com σ representando α ou β , que satisfazem a equação:

$$\hat{h}^{X,\sigma}\phi_j^{X,\sigma}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + \sum_A \frac{-Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} + \int \frac{\rho^X(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \tilde{V}^{X,\sigma} \right] \phi_j^{X,\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_j^{X,\sigma} \phi_j^{X,\sigma}(\mathbf{r}). \quad (3.3)$$

O Hamiltoniano efetivo, $\hat{h}^{X,\sigma}$, que age no orbital, é formado pela parte cinética, de atração nuclear e operadores *Hartree* (o último expressando a repulsão Coulômbica com todos os elétrons do sistema), além de um operador de potencial corretivo, $\tilde{V}^{X,\sigma}$, que difere nos dois esquemas (X=HF or KS, destacada nas equações que seguem).

Uma função monodeterminantal de N -elétrons, Ψ_0^X , pode ser definida, após especificar os N elétrons, aos N orbitais moleculares correspondentes aos menores autovalores $\epsilon_j^{X,\sigma}$ da equação (3.3), e antissimetrizar o produto.

A partir dessa conjuntura inicial é possível, por simplicidade, escrever as demais equações de forma restrita, de modo que o índice de spin pode ser retirado do Hamiltoniano efetivo e do potencial corretivo. Assim, a posição da matriz de densidade (DM) e de densidade eletrônica (ED) associada com Ψ_0^X , são respectivamente:

$$P^X(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = 2 \sum_{n=1}^{N/2} \phi_n^X(\mathbf{r}) \left(\phi_n^X(\mathbf{r}') \right)^* \quad ; \quad \rho^X(\mathbf{r}) = P^X(\mathbf{r}; \mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} |\phi_n^X(\mathbf{r})|^2. \quad (3.4)$$

No esquema HF, o potencial corretivo \tilde{V}^{HF} é definido pela imposição de que a energia HF, E_0^{HF} , é um mínimo com respeito a qualquer outra função de onda monodeterminantal de N -elétrons. Para atingir esse objetivo, \tilde{V}^{HF} deve tomar a forma de *operador de troca exata*.

Assim:

$$\begin{aligned}
E_0^{\text{HF}} \equiv \langle \Psi_0^{\text{HF}} | \widehat{H}_{\text{el}} | \Psi_0^{\text{HF}} \rangle &= - \int \left[\frac{\nabla^2}{2} P^{\text{HF}}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \right]_{(\mathbf{r}'=\mathbf{r})} d\mathbf{r} - \sum_A Z_A \int \frac{\rho^{\text{HF}}(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \\
&+ \frac{1}{2} \int \frac{\rho^{\text{HF}}(\mathbf{r}) \rho^{\text{HF}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \frac{1}{4} \int \frac{|P^{\text{HF}}(\mathbf{r}; \mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \geq E_0. \quad (3.5)
\end{aligned}$$

Os teoremas de Hohenberg e Kohn, embora tracem todo o formalismo da densidade eletrônica com a energia, não mostra a forma do funcional, este estabelecido por Kohn-Sham, (KOHN; SHAM, 1965), os quais introduziram que: para qualquer N -elétron, ED é dado, $\rho(\mathbf{r})$, dois funcionais universais: $\varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}; [\rho])$ e sua derivada funcional $V_{\text{xc}}(\mathbf{r}; [\rho])$. Quando o potencial de troca-correlação $V_{\text{xc}}(\mathbf{r}; [\rho]^{\text{KS}})$ é usado para \tilde{V}^{KS} como um operador multiplicativo na equação (3.3), a densidade da equação (3.4) coincide exatamente com o estado fundamenta, ED: $\rho^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$. O funcional $\varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}; [\rho])$ permite que a energia exata do estado fundamental seja calculada, novamente com referência aos espaços KS ocupados:

$$\begin{aligned}
E_0^{\text{KS}} &= - \int \left[\frac{\nabla^2}{2} P^{\text{KS}}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \right]_{(\mathbf{r}'=\mathbf{r})} d\mathbf{r} - \sum_A Z_A \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \\
&+ \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}; [\rho]) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} = E_0. \quad (3.6)
\end{aligned}$$

A equação (3.3) deve ser resolvida de forma *auto-consistente* em ambos, pois o potencial de Hartree e o potencial corretivo são definidos em termos de espaços ocupados. Vale notar que, no caso HF, o potencial corretivo *não-local* é perfeitamente definido. Contudo, não existe uma forma exata para o potencial *local* de troca-correlação $V_{\text{xc}}(\mathbf{r}; [\rho])$. Devido a isso, há uma enormidade de propostas, de funcionais formuladas até o momento. Uma descrição interessante é apresentada pela “escada de Jacó” (fig. 2). (PERDEW et al., 2005; CAR, 2016)

Como apresentado na figura 2, ao subir a escada tende-se a “melhorar” o funcional o que por sua vez tenderia a melhorar a descrição do sistema. Abaixo da escada foi colocada a teoria Hartree-Fock (não pertence a DFT), essa teoria foi colocada, pois os funcionais híbridos (descritos posteriormente) podem se utilizar parcialmente do seu potencial de troca exata. O primeiro degrau da teoria do funcional da densidade é descrito apenas pela densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, neste encontra-se o funcional LDA (*Local Density Approximation*), que pode ter duas descrições para o potencial de troca, a de Dirac-Slater e von Barth-Hedin e como potencial de correlação o de Perdew-Wang, Perdew-Zunger, von Barth-Hedin e Vosko-Wilk-Nusair. (DOVESI et al., 2014b) Pode-se observar que, para o primeiro já existem varias combinações de troca-correlação que poderiam ser realizadas. Em geral essa complexidade apenas aumenta ao “subir os degraus”. O segundo degrau leva em consideração o gradiente e a densidade (GGA - *Gradiente Generalized Approximation*), $\nabla\rho(\mathbf{r})$, dentre os inúmeros pode-se citar, BLYP e PBE. O terceiro degrau é

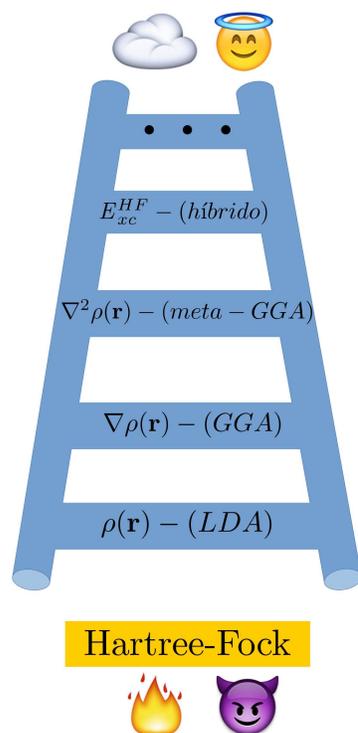


Figura 2 – Ilustração da escada de Jacó, onde cada degrau apresenta uma melhoria no funcional de troca-correlação. Vale salientar que, Hartree-Fock não faz parte da DFT, e foi colocado apenas devido a parte de sua troca exata poder ser utilizada em algumas formulações, funcionais híbridos (emoji da <www.imoji.com>).

composto pelo meta-GGA que leva em consideração o Laplaciano (segunda deriva da densidade eletrônica, $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$), que podem ser representados pelo TPSS e M06-L. O quarto degrau seria ocupado pelos funcionais híbridos, chamados assim por usarem uma parte da troca exata advinda da teoria de Hartree-Fock, sendo os mais conhecidos o B3LYP e PBE0.

Pode-se ir além desses quatro degraus, mas nesta tese só se chegou ao quarto degrau. Dentro deste quarto degrau, também se encontram os funcionais Range-Separated (RSD), que tem como expoentes HSE06 e HISS, por exemplo. Nos RSDs a quantidade de HF presente depende da distancia entre os elétrons, obtido através da separação do operador de Coulomb, todas as formulações citadas encontram-se implementadas no CRYSTAL.(DOVESI et al., 2014b)

Assim, é constatado que embora tenha-se uma ideia de por onde seguir, o custo computacional e os diversos casos, fazem surgir sempre mais formulações. Essa inconsistência, leva alguns desconsiderarem DFT como um método *ab initio*. Embora funcionais como PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) não sejam considerados empíricos,

a natureza empírica da maioria dos funcionais colide diretamente com a definição dada pela IUPAC para o termo *ab initio*, que define como um método mecânico quântico independente de qualquer dado experimental exceto determinações de constantes fundamentais. Dessa forma o texto foi escrito evitando esse termo.

Para finalizar essa subseção é interessante colocar uma figura de Lee (2016) (fig. 3), que apresenta, o comportamento de uma densidade real e sua contraparte com um cálculo, resumizando que embora a teoria do funcional da densidade, seja em suma exata, o não conhecimento de um funcional exato, não nos permite investigar algumas propriedades de muito perto.

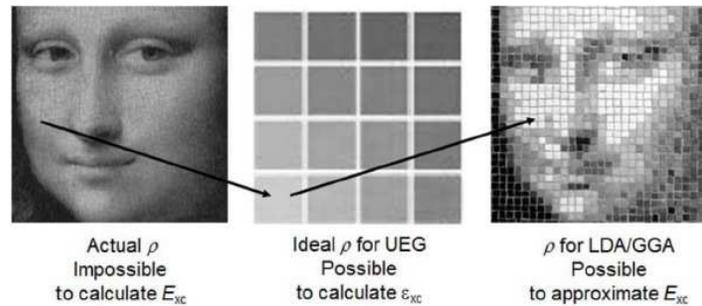


Figura 3 – Ilustração que traz a energia verdadeira (esquerda) a energia a aproximada por um funcional de troca e correlação, realizado usando um sistema gás de elétrons uniforme (UEG) como referência. Onde ρ é a densidade e ε_{xc} um funcional. (LEE, 2016)

3.1.1.1 Funções de Bloch e conjunto de bases local

A caracterização anterior é bem geral podendo ser aplicada tanto a moléculas quanto a sólidos. No entanto, em sólidos a periodicidade tem um papel fundamental. Dessa forma a explicação do uso de orbitais gaussianos será voltada para o estudo de sólidos, levando em consideração a implementação no programa CRYSTAL, seguindo as referências (PISANI, 1996; GATTI; MACCHI, 2012; KUBICKI, 2016).

Dado que o Hamiltoniano efetivo monoelétrônico \hat{h}^X comuta com todos as operações do grupo espacial \mathcal{G} , em particular com o subgrupo \mathcal{T} de translações puras, suas autofunções, os orbitais cristalinos, podem ser classificados de acordo com a representação irreduzível daquele grupo. Eles então são caracterizados por um índice κ , um vetor no espaço recíproco, de tal forma que os orbitais cristalinos correspondentes são *funções de Bloch* (BF), $\phi_n^X(\mathbf{r}; \kappa)$, que satisfazem a propriedade (TINKHAM, 2003):

$$\phi_n^X(\mathbf{r} + \mathbf{T}_m; \kappa) = \phi_n^X(\mathbf{r}; \kappa) \exp(i\kappa \cdot \mathbf{T}_m) . \quad (3.7)$$

Na qual, \mathbf{T}_m são os vetores de rede, definidos por $\mathbf{T}_m = \sum_{i=1}^D m_i \mathbf{a}_i$, em que D é o número de direções periódicas, \mathbf{a}_i vetores definidos pela célula unitária, e m_i são inteiros. Claramente, os diferentes κ 's do vetor da rede recíproca \mathbf{G} definem a mesma representação irredutível. Entre todos os κ 's equivalentes, pode-se escolher o mais próximo da origem do espaço recíproco. Esse conjunto de “distâncias mínimas” formam a chamada (*primeira zona de Brillouin* (BZ)). Os orbitais cristalinos devem também satisfazer as condições Born-von Kármán [$\phi_n^X(\mathbf{r} + \overline{\mathbf{W}}_m; \kappa) = \phi_n^X(\mathbf{r}; \kappa)$], o que significa que $\exp(i\kappa \cdot \overline{\mathbf{W}}_m) = 1$, em que $\overline{\mathbf{W}}_m$ pode ser entendido como a expansão da rede de vetores \mathbf{T}_m , sendo considerado assim uma super-rede (*superlattice*).

Na prática, os orbitais devem ser expandidos em conjuntos de base adequados. Em sistemas periódicos, convém utilizar conjuntos de bases de funções de Bloch, $f_\mu(\mathbf{r}; \kappa)$, para que determinando os orbitais cristalinos $\phi_n^X(\mathbf{r}; \kappa)$, reduza para o problema secular que envolve apenas funções de bases de um dado κ . A escolha dos conjunto de bases é crucial e determina os algoritmos e métodos numéricos usados na solução. A maioria dos cálculos usam ondas planas ou orbitais atômicos. As ondas planas são tradicionalmente a escolha na física do estado sólido, refletindo a natureza deslocalizada da valência e estados de condução eletrônica em cristais. Conjuntos de bases localizadas formada por orbitais atômicos, $\chi_\mu(\mathbf{r})$, são a escolha tradicional da química quântica, refletindo a composição atômica da matéria. Em sistemas periódicos, usa-se somas de orbitais atômicos de Bloch:

$$f_\mu(\mathbf{r}; \kappa) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{T}} \exp[i\kappa \cdot \mathbf{T}] \chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{T}) . \quad (3.8)$$

Em que, N_c é o número de células no cristal e \mathbf{T} é o vetor de translação da rede direta. Cada átomo A carrega p_A orbitais do tipo Gaussiano, sendo cada um resultante de uma contração de M_{iA} Gaussianas primitivas de componentes de momento angular ℓ, m centradas em \mathbf{R}_A :

$$\chi_{iA}(\mathbf{r}_A) = \sum_{j=1}^{M_{iA}} c_{iA,j} N^{\ell,m}(\alpha_{iA,j}) X^{\ell,m}(\mathbf{r}_A) \exp[-\alpha_{iA,j} \mathbf{r}_A^2] .$$

Onde $\mathbf{r}_A = \mathbf{r} - \mathbf{R}_A$, $X^{\ell,m}$ são sólidos harmônicos reais e $N^{\ell,m}$ coeficientes de normalização; $c_{iA,j}$ são conhecidos como coeficientes, $\alpha_{iA,j}$ como expoentes dos orbitais Gaussianos.

Para tratar o carácter infinitamente periódico do sistema, técnicas sofisticadas têm sido implementadas, estas permitem a truncagem ou a aproximação mais precisa das somas da rede: a técnica de Ewald, tratamento multipolar de contribuições de *non-overlapping*, expansão bipolar, etc.

3.2 Aspectos teóricos das técnicas aplicadas ao estado sólido

3.2.1 Equação de Estados

A equação de estados (EOS) é uma aproximação comumente adotada na química quântica do estado sólido para calcular a relação pressão-volume em um material cristalino. “Cold” EOSs são relações analíticas de energia-volume (ou pressão-volume) que descrevem o comportamento do sólido sob pressão e expansão, a $T = 0$ K (que é o caso de simulações DFT padrão) e são comumente usados na física e química do estado sólido e geofísica. (ALCHAGIROV et al., 2001; COHEN; GÜLSEREN; HEMLEY, 2000) Os dados de energia-volume são numericamente ajustados à forma funcional analítica de $E(V)$ da EOS. A partir de $P = -\partial E/\partial V$, uma conexão P - V é estabelecida. A dependência explícita do *bulk modulus* com o volume (ou pressão) é dada por $K(V) = V\partial^2 E/\partial V^2$.

Quatro tipos de EOSs estão correntemente implementadas no programa CRYSTAL14 (o cálculo total da EOS é ativado por uma única palavra chave): (ERBA et al., 2014a) a Murnaghan (M) de terceira ordem, (MURNAGHAN, 1944) a Birch-Murnaghan (BM) de terceira ordem, (BIRCH, 1947; BIRCH, 1978) a Poirier-Tarantola (PT) logarítmica (POIRIER; TARANTOLA, 1998) e a Vinet (Vin) exponencial. (VINET et al., 1986)

3.2.2 Tensor Elástico

A acuidade da aproximação EOS discutida acima pode ser checada através da comparação do valor do *bulk modulus* em equilíbrio, K^{EOS} , com aquele que pode ser obtido pelo conhecimento do tensor elástico do sistema, K^{elast} . Se é ausente qualquer pré-stress finito, as constantes elásticas de segunda ordem são simplesmente descritas como a segunda derivada da energia com respeito aos pares de deformações infinitesimais (Euleriana):

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right)_{\epsilon=0}. \quad (3.9)$$

A aplicação desse esquema cobre uma ampla variedade de materiais (ERBA et al., 2013a; MAHMOUD et al., 2014b; ERBA; DOVESI, 2013; EL-KELANY et al., 2014; BAIMA et al., 2013; LACIVITA et al., 2013; TAN et al., 2015; EL-KELANY et al., 2015; ERBA et al., 2015f). Um esquema completo para o cálculo do tensor elástico, \mathbf{C} , e sua inversa, o tensor “compliance” $\mathbf{S} = \mathbf{C}^{-1}$), foi implementado no programa CRYSTAL, (ERBA et al., 2014b) e generalizado para sistemas de dimensionalidades inferiores, 1D e 2D. (ERBA et al., 2013b) Uma representação de dois índices para o tensor elástico é obtida ($C_{ijkl} \rightarrow C_{vu}$) através da aplicação da notação de Voigt, na qual $v, u = 1, \dots, 6$ ($1 = xx$, $2 = yy$, $3 = zz$, $4 = yz$, $5 = xz$, $6 = xy$). (NYE, 1957) Este tensor simétrico exhibe, em geral, 21 elementos independentes que são reduzidos a 9 (*i.e.* C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} e C_{66}) para cristais com simetria ortorrômbica, como no caso do CaSnO_3 . Um número de propriedades elásticas (como *bulk modulus*, K^{elast} , *shear modulus*, G^{elast} , *Young modulus*, coeficiente de

Poisson, etc.) podem ser deduzidos a partir das constantes elásticas.([NYE, 1957](#); [TAN et al., 2015](#))

No entanto, é importante colocar que quando um pré-*stress* finito é aplicado, $\boldsymbol{\sigma}^{\text{pre}}$, na forma de uma pressão hidrostática, P , dentro da concepção de deformações infinitesimais, as constantes elásticas de dureza (*stiffness*) passam a ser representadas pela equação 3.10 ([KARKI; ACKLAND; CRAIN, 1997](#); [WANG et al., 1995](#); [KARKI; STIXRUDE; WENTZCOVITCH, 2001](#); [WALLACE, 1972](#); [WALLACE, 1965](#)):

$$B_{ijkl} = C_{ijkl} + \frac{P}{2}(2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jl}), \quad (3.10)$$

dado que o volume V_0 na qual a equação (3.9) avaliada é substituída pelo volume de equilíbrio $V(P)$ a uma dada pressão P . Uma implementação completamente automatizada para o cálculo do tensor elástico de dureza \mathbf{B} (e $\mathbf{S} = \mathbf{B}^{-1}$, tensor *compliance*) sob pressão foi recentemente apresentado ([ERBA et al., 2014a](#); [MAHMOUD et al., 2014a](#)). Assim como no caso anterior (sem pré-*stress*) aplicando a notação de Voigt, tem-se que ($B_{ijkl} \rightarrow B_{vu}$), no qual $v, u = 1, \dots, 6$ ($1 = xx, 2 = yy, 3 = zz, 4 = yz, 5 = xz, 6 = xy$) ([NYE, 1957](#)).

3.2.3 Otimização estrutural sob pressão

Um esquema completamente analítico, baseado no tensor “*stress*” (tensão), é usado para otimização do volume do cristal sob uma dada pressão externa ([DOLL, 2010](#)). O tensor *stress* $\boldsymbol{\sigma}$ é um tensor simétrico de segunda ordem que pode ser computado em termos de gradientes analíticos com respeito aos parâmetros de rede:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{ij}} = \frac{1}{V} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial E}{\partial a'_{ki}} a_{kj}, \quad (3.11)$$

sendo $\boldsymbol{\epsilon}$ um tensor simétrico puro de “*strain*” (deformação) de segunda ordem e $i, j, k = x, y, z$. Na expressão acima, a_{ij} são elementos de uma matriz 3×3 , \mathbf{A} , em que os componentes Cartesianos dos três vetores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 são inseridos por fileiras e V é o volume da célula. Quando uma distorção é aplicada à célula, os parâmetros de rede se transformam como $a'_{ij} = \sum_{k=1}^3 (\delta_{jk} + \epsilon_{jk}) a_{ik}$, onde δ_{jk} é o delta de Kronecker.

3.2.4 Frequências fonônicas e intensidade Raman

Frequências fonônicas harmônicas (*i.e.* números de onda), ω_p , no ponto Γ (*i.e.* no centro da primeira zona de Brillouin no espaço recíproco) são obtidos pela diagonalização da matriz Hessiana de massa ponderada das segundas derivadas da energia com respeito ao deslocamento atômico u : ([ERBA et al., 2013c](#); [CARTERET et al., 2013](#))

$$W_{ai,bj}^{\Gamma} = \frac{H_{ai,bj}^0}{\sqrt{M_a M_b}} \quad \text{com} \quad H_{ai,bj}^0 = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai}^0 \partial u_{bj}^0} \right), \quad (3.12)$$

onde os átomos a e b (com massas atômicas M_a e M_b) na célula de referência, $\mathbf{0}$, são deslocados nas direções Cartesianas i -ésima e j -ésima, respectivamente.

A intensidade Raman das linhas Stokes modo fonônico Q_p , caracterizado pela frequência ω_p , ativo devido ao componente $\alpha_{ii'}$ (nas direções xx , xy , xz , yy , yz , zz) do tensor polarizabilidade α , é dado por:

$$I_{ii'}^p \propto \frac{(\omega_L - \omega_p)^4}{30\omega_p \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_p}{k_B T}\right) \right]} \left(\frac{\partial \alpha_{ii'}}{\partial Q_p} \right)^2, \quad (3.13)$$

onde o pré-fator depende da frequência do laser ω_L e da temperatura T (VEITHEN; GONZE; GHOSEZ, 2005)

3.2.5 Propriedades Quase-Harmônicas

Um esquema completo para o cálculo das propriedades quase-harmônicas foi recentemente implementado no programa CRYSTAL, que é baseado em fazer ajustes (com um polinômio de terceira ordem) de frequências vibracionais harmônicas, em volumes diferentes, após a realização de uma otimização de geometria a volume restrito (ERBA, 2014; ERBA et al., 2015g; ERBA et al., 2015b; ERBA et al., 2015a; ERBA et al., 2015c). Frequências fonônicas harmônicas são computadas através da diagonalização da matriz dinâmica seguindo a abordagem do “espaço direto” (ERBA et al., 2013c; ERBA, 2014; PARLINSKI; LI; KAWAZOE, 1997; TOGO; OBA; TANAKA, 2008). O calor específico a volume constante, $C_V(T)$, e entropia, $S(T)$, são estimados através de operações padrões de termodinâmica estatística a partir de frequências fonônicas harmônicas como calculadas no equilíbrio a temperatura zero, e pressão zero.

O coeficiente de expansão *isotrópica*, $\alpha_V(T)$, dos três sistemas é obtido minimizando a energia de Helmholtz

$$F^{\text{QHA}}(T, V) = U_0^{\text{ZP}}(V) + k_B T \sum_{\mathbf{kp}} \left[\ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{\mathbf{kp}}(V)}{k_B T}} \right) \right], \quad (3.14)$$

com respeito ao volume em várias temperaturas, onde k_B é a constante de Boltzmann e $U_0^{\text{ZP}}(V)$ é a energia interna do cristal a temperatura zero que inclui a energia no ponto zero do sistema: $E_0^{\text{ZP}}(V) = \sum_{\mathbf{kp}} \hbar\omega_{\mathbf{kp}}(V)/2$. Da mesma forma, a expansão térmica *anisotrópica* também pode ser obtida (ERBA et al., 2015b).

A aproximação quase-harmônica (QHA) permite combinar os efeitos da pressão e temperatura nas propriedades estruturais e elásticas dos materiais. Através da diferenciação da equação (3.14) com relação ao volume e mudando de sinal, a pressão térmica é obtida:

$$P(V; T) = -\frac{\partial F^{\text{QHA}}(V; T)}{\partial V}. \quad (3.15)$$

A descrição do *bulk modulus* isotérmico do sistema, simultaneamente a altas temperaturas e pressões, $K_T(P, T)$, pode ser obtida como uma segunda derivada isotérmica da equação(3.14) com respeito ao volume e explorando a relação (3.15):

$$K_T(P, T) = V(P, T) \left(\frac{\partial^2 F^{\text{QHA}}(V(P, T); T)}{\partial V(P, T)^2} \right)_T. \quad (3.16)$$

3.2.6 Avaliação de cargas através do esquema Hirshfeld-I

Aqui será apresentada a obtenção das cargas atômicas através de Hirshfeld-I, como recentemente implementadas no CRYSTAL. Para a avaliação de cargas, existem diversas técnicas, que geralmente caem em duas classes, a primeira seria as baseadas em orbitais moleculares, como: Mulliken, Löwdin, NBO (*Natural Bond Orbital*) e a análise multipolar de Stone.(ZICOVICH-WILSON et al., 2016) A segunda, é baseada diretamente na densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, nesta além da Hirshfeld-I, encontram-se a densidade de deformação de Voronoi e a QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*). A última é tida como a mais rigorosa, dessa forma, sendo também de elevado custo computacional.

A análise de Hirshfeld, por si só, não é tão recente e data de 1977.(HIRSHFELD, 1977) E um melhoramento foi lançado trinta anos após, conhecido como Hirshfeld iterativo, ou simplesmente Hirshfeld-I.(BULTINCK et al., 2007) Um modelo dito mais eficiente, que melhora o anterior a partir de uma visão auto-consistente foi proposto por Finzel, Pendás e Francisco (2015). Também é interessante citar o trabalho de Oña et al. (2016), os quais se utilizaram do formalismo de Hirshfeld-I para descrever funções de Fukui. Devido a uma riqueza de formas de implementação para a técnica Hirshfeld-I será seguido o formalismo apresentado por Zicovich-Wilson et al. (2016), único trabalho até o presente realizado no programa CRYSTAL.

Sob a formulação de LCAO, a análise de Mulliken para sistemas periódicos torna-se uma extensão direta do caso molecular. Isso ocorre porque os próprios orbitais atômicos são explorados para dividir a estrutura eletrônica em contribuições atômicas. A simplicidade computacional resultante é provavelmente a razão de seu uso mais antigo em cálculos periódicos.(ZICOVICH-WILSON et al., 2016) Por outro lado, no esquema Hirshfeld-I, a partição da densidade total em contribuições atômicas é realizada considerando funções adequadas que pesam cada ponto dentro da região espacial \mathcal{Q} atribuída como célula de referência da rede cristalina. Essas funções-peso fornecem as contribuições de cada centro à função de densidade eletrônica de todo o sistema, $\rho(\mathbf{r})$.(ZICOVICH-WILSON et al., 2016)

Conseqüentemente, a população eletrônica atribuída ao centro A , nomeadamente N_A , é obtida por meio de uma integração espacial sobre \mathcal{Q} da densidade vezes tais funções-peso de acordo com,

$$N_A = \int_{\mathcal{Q}} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})w_A(\mathbf{r}), \quad (3.17)$$

onde $w_A(\mathbf{r})$ é a função-peso correspondente ao centro A . Essa função-peso é baseada na densidade eletrônica $\rho_A^{N_A}(\mathbf{r})$ atribuída a cada centro isolado A de acordo com $w_A(\mathbf{r}) = \rho_A^{N_A}(\mathbf{r}) / \sum_{B \in \mathcal{Q}} \rho_B^{N_B}(\mathbf{r})$. A soma do denominador, no caso periódico, é restrito aos centros B localizados em \mathcal{Q} . O domínio da função da densidade eletrônica, é a mesma região com condições de contorno cíclicas. Dessa forma, N_A é um número fracional correspondente a população atômica obtida na através da equação 3.17, no passo anterior ao longo do procedimento iterativo. Para calcular a função densidade designada ao centro A isolado, a matriz de densidade atômica associada a tal fração de ocupação, $\mathbf{P}_A^{N_A}$, é construída como:

$$\mathbf{P}_A^{N_A} = \mathbf{P}_A^{\text{lint}(N_A)} [\text{uint}(N_A) - N_A] + \mathbf{P}_A^{\text{uint}(N_A)} [N_A - \text{lint}(N_A)], \quad (3.18)$$

onde as funções $\text{uint}/\text{lint}(N_A)$ são os inteiros (superiores/inferiores) mais próximos ao N_A . A matriz densidade para cada centro A com um número inteiro de elétrons é formulada em termos de orbitais atômicos centrados em A e são obtidos pelo cálculo do estado fundamental pelo método auto-consistente.(ZICOVICH-WILSON et al., 2016)

A integração numérica das cargas Hirshfeld-I são particionadas em \mathcal{Q} em contrapartes atômicas, através da decomposição de Voronoi. É também importante colocar que a simetria é completamente explorada durante o procedimento, o que já é um bom diferencial dos programas que utilizam ondas planas, pois torna esse procedimento mais competitivo.

Existe no entanto, para esse tipo de análise, problemas que concernem aos cálculos de camada aberta. No presente caso, foi assumido que a função-peso $w_A(\mathbf{r})$ da equação 3.17 é obtida da densidade eletrônica total $\alpha \oplus \beta$. A mesma $w_A(\mathbf{r})$ é então utilizada para a densidade de spin, $\alpha \ominus \beta$. Dessa forma, assume-se que o significado físico da partição em termos de átomos/íons estão principalmente contidos na distribuição $\alpha \oplus \beta$.(ZICOVICH-WILSON et al., 2016) Mas que até o presente foram observados para diversos casos, inclusive de camada aberta que a técnica Hirshfeld-I foi utilizada com sucesso apresentando similaridades ao caso QTAIM.(ZICOVICH-WILSON et al., 2016)

3.2.7 Algumas considerações para a descrição da energia de superfícies

Nem todas as superfícies cristalinas são fisicamente estáveis. Isso é especialmente verdade para compostos iônicos ou semi-iônicos. Para a determinação da estabilidade

de uma superfície, a avaliação de sua energia é essencial. Assim, a energia de superfície, deve ser a primeira coisa a ser avaliada (ou continuamente avaliada em caso de dopagens, adsorção, etc ...). Quando aumenta a quantidade de camadas em uma superfícies, a energia de superfície tende a convergir para a energia do *bulk*, o que também causa uma resposta semelhante (PISANI, 1996).

Quando se descreve a energia de superfície, é importante tratar da estrutura de bandas também, pois a última é um reflexo da primeira, e vice versa. Isso ocorre porque quando uma superfície é formada, em alguns casos, alguns autovalores que eram proibidos no *bulk*, passam a ser permitidos na superfície, e os autovetores associados a esses autovalores, são chamados de estados de superfícies. Estes tendem a desaparecer quanto mais interno na estrutura ele se encontra, pois nesse caso ele retorna a ser “reconhecido” como um autovetor do *bulk*. E assim, a energia desses estados são particularmente sensíveis à otimização da superfície (PISANI, 1996).

Alguns parâmetros devem ser levados em consideração mas não serão equacionadas, pois usualmente são utilizadas apenas o valores discretos de energia, que dessa forma consistem em operações simples) (PISANI, 1996).

1. Quanto à formação das superfícies ($3D \rightarrow 2D$)

- energia de formação das superfícies por unidade de área (não relaxada, não reconstruída)
- energia de relaxamento das superfícies por unidade de área (não reconstruída)
- energia de reconstrução das superfícies por unidade de área

2. Quanto à adsorção

- energia de adsorção com respeito a átomos isolados ou moléculas
- energia de adsorção com relação a uma monocamada isolada.

Através da energia de superfície (coletada das mais diversas faces), é possível construir a forma de equilíbrio de um cristal mesoscópico, conhecida como construção de Wulff, que é baseada no conceito de que o cristal procura minimizar a energia total de superfície, sujeito a um uma restrição de volume. Além do formato, também ajuda a entender o fenômeno de crescimento dos cristais (GROSS, 2009).

3.3 Perovskitas

Nessa seção, serão descritos alguns pontos da revisão bibliográfica concernente ao estudo da classe de materiais denominados de perovskitas. Existem inúmeras perovskitas com os mais diversos grupos pontuais, sendo essa diversidade atribuída à inúmera gama de átomos que podem constituir-la bem como à inclinação dos octaedros (GLAZER, 1972). Há algumas décadas as perovskitas e suas superfícies vêm sendo amplamente estudadas por cálculos teóricos, alguns casos específicos serão tratados a seguir.

3.3.1 Classe das perovskitas.

As perovskitas mais comuns possuem fórmula ABO_3 , em que A e B são usualmente cátions divalentes e tetravalentes, respectivamente, bem como no mineral que deu origem ao estudo dessa classe de materiais o $CaTiO_3$ (MOUNTSTEVENS; ATTFIELD; REDFERN, 2003). Essa estrutura é caracterizada por formar dois sítios específicos, um octaédrico e um dodecaédrico presente na perovskita cúbica ideal. Utilizando como referência o $CaTiO_3$, o octaedro é formado pelo titânio que é circundado na sua primeira esfera de coordenação por 6 oxigênios (TiO_6), e o segundo sítio é formado pelo cálcio que está ligado a doze oxigênios (CaO_{12}), em coordenação dodecaédrica (no caso de perovskitas não cúbicas, esse sítio não é dodecaédrico pela diminuição da simetria do sistema). A célula unitária é composta por quatro unidades de $CaTiO_3$, totalizando vinte átomos. Há dois oxigênios que podem ser considerados distintos com relação a sua posição no octaedro, são eles os apicais (O_{ap}) e os equatoriais (O_{eq}). A figura 4 apresenta os sítios (Figura 4a,b) e a junção dos sítios que é feita através de uma face dos poliedros (Figura 4c), formada pelos três oxigênios (roxos).

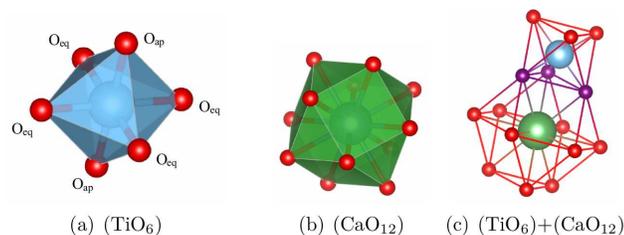


Figura 4 – Representação dos sítios de uma perovskita ($CaTiO_3$ cúbico)

O estudo das inclinações (*tiltings*) em perovskitas já foi abordado por diversos pesquisadores, pelo fato de a propagação da deformação ser extremamente importante para o entendimento de suas propriedades. Dentre os trabalhos mais detalhados, encontra-se

o de Glazer (GLAZER, 1972) (sendo que a nomenclatura das distorções em perovskitas leva seu nome), Woodward (WOODWARD, 1997a; WOODWARD, 1997b) que discutiu e corrigiu alguns aspectos do trabalho de Glazer, e por fim, Howard e Stokes (HOWARD; STOKES, 1998) que fizeram uma avaliação baseada na teoria de grupo, com toda evolução estrutural partindo da célula $Pm\bar{3}m$. Na figura 5, podem ser observados os grupos possíveis de perovskitas, em que o conjunto (a,b,c,0,+,-) é utilizado para determinar diferentes inclinações dos octaedros (os traços vermelhos são referente a teoria de Landau para transições de 1º ordem).

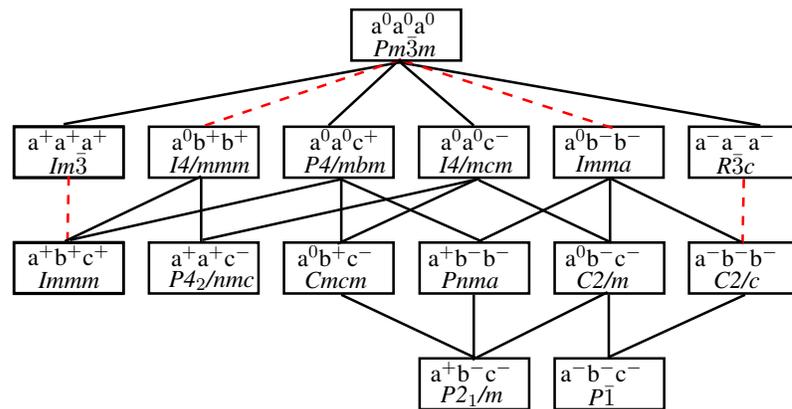


Figura 5 – Diagrama esquemático dos 15 grupos gerados a partir da célula cúbica $Pm\bar{3}m$ (HOWARD; STOKES, 1998)

Também é importante observar que, uma determinada estrutura pode possuir mais de um polimorfo. A estrutura CaTiO_3 , possui quatro: o cúbico, o monoclinico, o ortorrômbico e o tetragonal, essas variações estão apresentadas na figura 6.

Como pode ser observado, mas de um tipo de inclinação (que gera diferentes estruturas) pode ser encontrada para uma mesma fórmula unitária. E essas diferentes estruturas possuem diferentes energias de superfícies, dessa forma, uma terminação pode ser mais estável que outra, como ocorre no caso do hafnato de estrôncio para as estruturas cúbica e ortorrômbica (LIU et al., 2012b).

3.3.2 Avaliação computacional de superfícies de perovskitas.

Por possuírem um arranjo mais complexo que metais, os óxidos são mais difíceis de tratar computacionalmente, especialmente quando possuem simetrias mais baixas, como é o caso das perovskitas, em particular as que desviam da ideal (cúbica). Isso ocorre

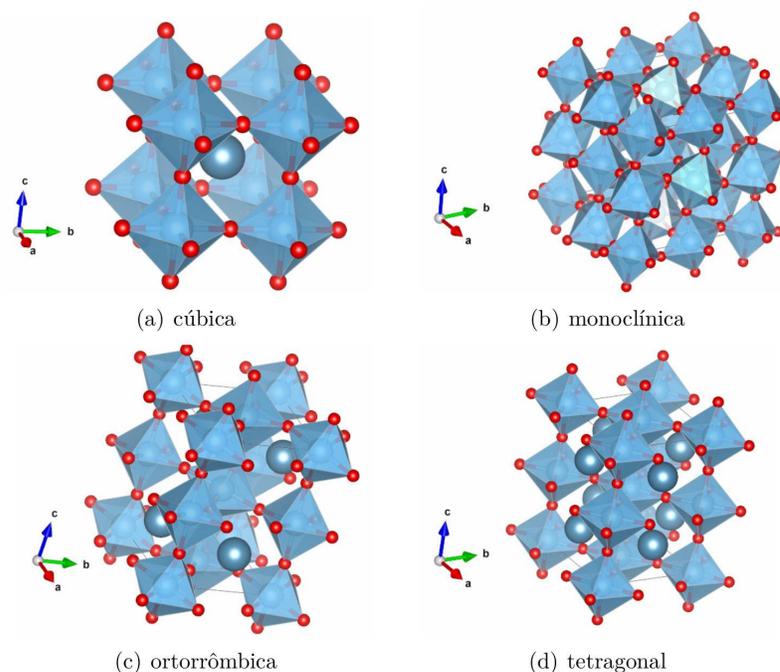


Figura 6 – Diferentes polimorfos do CaTiO_3 (cif ICDD códigos: 31865, 38212, 62149, 153173)

como já mencionado, pelo fato de complicações e situações polares poderem surgir muito rapidamente. De forma simples, um material de fórmula AB, não deve começar a superfície com o átomo A e finalizar com o átomo B, pois claramente há a geração de um dipolo, e a falta de simetria se torna prejudicial ao desenvolvimento do cálculo.

Uma das perovskitas mais estudadas, computacionalmente, na literatura é o SrTiO_3 , pois além de possuir muitas aplicações em sua fase cúbica, possui uma simetria mais suscetível à clivagem. Um dos primeiros trabalhos DFT sobre superfícies de perovskitas com fórmula ABO_3 foi apresentado por [Kimura et al. \(1995\)](#). Os autores, em seus cálculos utilizaram DFT com a aproximação da densidade local com o formalismo PW. Efeitos de troca-correlação foram incluídos na forma de potencial local usando a parametrização Ceperley-Alder. Utilizaram também os pseudo-potenciais ultraleves de Vanderbilt para a interação elétron-íon, com o intuito de investigar a influência de vacâncias de oxigênio nas propriedades condutoras da superfície (001) do SrTiO_3 terminada em $-\text{TiO}_2$. Os autores observaram que a formação da vacância de oxigênio induziram estados condutores na superfície, assim como nos experimentos de microscopia de varredura de transmissão (STM), em que era possível observar a superfície com vacância, enquanto a superfície sem vacância devia ser dopada para atingir condutividade suficiente para ser explorada pela técnica STM. Vale salientar que na época dificilmente conseguia-se fazer a otimização dos

parâmetros de rede de uma estrutura, dessa forma embora não seja explicitado no texto, todos os dados de *bulk* e superfícies são *single-points*.

Cohen (1997) apresentou seus cálculos pioneiros em LAPW, para o BaTiO₃ com foco nas superfícies (001) e (111), com o objetivo de estudar fenômenos ferroelétricos. Ele observou que, bem como no caso do SrTiO₃, no BaTiO₃ o relaxamento superficial é considerável, havendo estados significantes na superfície, especialmente na terminação -TiO₂. Observou também que o estado de superfície dominante tem caráter Op, o que parece estar relacionado ao colapso das ligações não realizadas na coordenação dos Ti superficiais. A densidade de carga no centro das superfícies é muito próxima à observada no *bulk* do BaTiO₃. Os *slabs* com terminações assimétricas apresentam campos elétricos significativos devido às diferentes cargas dos planos -BaO e -TiO₂. Observou ainda, quanto aos átomos de oxigênio, que estes, mesmo na superfície, apresentaram menor energia nos cálculos restritos (RHF). Vale ainda salientar que em sua metodologia, Cohen (1997) não relaxou completamente a estrutura (apenas a parte mais externa).

Ainda sobre a superfície (100) do SrTiO₃, Heifets et al. (2002) utilizaram os métodos HF e DFT como implementados no programa CRYSTAL, incluindo uma ampla variedade de funcionais (LDA, B3LYP, B3PW, BLYP, PBE, PWGGA). Observaram que estados de superfícies, conhecidos como *Tamm states*, surgiam devido às diferenças entre as terminações -SrO e -TiO₂. Estes poderiam estimular a “formação” de buracos na banda de valência, ou de elétrons na banda de condução, dependendo da terminação da superfície, e assim aumentar a atividade catalítica. Também observaram que, na superfície, havia um aumento considerável no caráter covalente da ligação Ti-O, em concordância com dados experimentais de fotoemissão ressonante (PES). Através dos DOS eles observaram que, qualitativamente, seus resultados estavam de acordo com dados previamente reportados de UPS. (HIKITA et al., 1993) Finalmente, os autores também reconheceram o funcional híbrido B3LYP como muito bom, para descrever a energia do *gap*.

Como já mencionado no item 3.5 a reconstrução da superfície possui grande influência na energia de estabilização. Com esse intuito, Warschkow et al. (2004), estudaram a reconstrução da superfície (001) da perovskita SrTiO₃, e observaram que a estabilidade energética relativa é controlada, principalmente, pela habilidade de deslocar o átomo de oxigênio na perpendicular com relação ao plano da superfície. Estes foram chamados pelos autores de oxigênios “flutuantes”, estando ligados aos titânios da primeira camada superficial e não às camadas mais internas (que se comportam como *bulk*). Assim também, o posicionamento dos átomos de titânio superficiais influencia diretamente na habilidade de distorção fora do plano dos oxigênios “flutuantes”. Dessa forma, quanto maior a coordenação

dos átomos de Ti, mais difícil é a movimentação dos oxigênios. Assim, os autores puderam correlacionar a habilidade do relaxamento atômico fora do plano com a tensão superficial. Na figura 7, é apresentada uma ilustração feita pelos autores sobre o sítio superficial -TiO_5 .

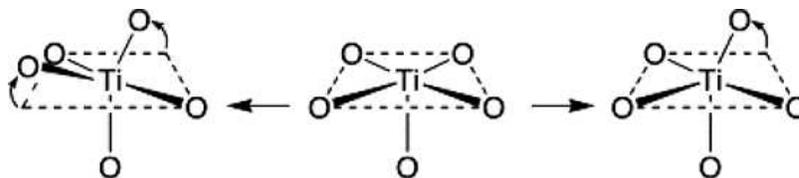


Figura 7 – Ilustração da formação da reconstrução a partir do sítio TiO_5 (WARSCHKOW et al., 2004)

Um trabalho experimental recente (GERHOLD et al., 2014), utilizando a técnica de espalhamento fotoeletrônico de raios-X (XPS) e espalhamento de íons de baixa energia (LEIS, do inglês *Low Energy Ions Scattering*, que utiliza muitos princípios empregados no XPS e UPS, com o foco em composição), estudaram a mesma superfície do trabalho computacional descrito acima. Eles concluíram que na superfície (001), as estruturas podem ser alteradas reversivelmente pela deposição de Sr ou Ti, seguido de queima em O_2 . As medidas indicaram que a camada superficial das reconstruções apresenta uma estequiometria diferente. Além disso, foi observado que a evaporação (vacância) de um íon aumenta o potencial químico e, portanto, a energia livre da superfície. A estequiometria da superfície é considerada a razão básica para a criação de diferentes reconstruções. Dessa forma, modelos estruturais válidos devem levar em consideração diferentes estequiometrias, já que os dados de LEIS mostraram resultados incompatíveis com uma terminação de TiO_2 puro.

Do mesmo modo, mas com uma brilhante descrição físico-química do processo de clivagem superficial, Bottin, Finocchi e Noguera (2005) estudaram a superfície (110) do SrTiO_3 , utilizando a teoria DFT e também o método clássico “*shell model*” (DICK; OVERHAUSER, 1958), e notaram que, para esta, a reconstrução satisfaz a compensação da polaridade. Os autores também observaram que das três terminações possíveis para essa superfície, a terminada em Sr em um ambiente pobre de oxigênio era a mais estável, e que a reconstrução nessa superfície era conduzida pela energia eletrostática (compensação de polaridade). Também mencionaram que os resultados DFT subestimavam ΔE_{form} (variação da energia de formação) em 27% com relação ao valor experimental, enquanto, o “*shell model*” teve um variação maior ($\cong 60\%$). Os autores ressaltaram que grandes variações são esperadas no ΔE_{form} , mesmo entre os cálculos de primeiros princípios, principalmente relacionado ao funcional de “troca-correlação”.

Kubo, Orita e Nozoye (2011) também observaram as superfícies do titanato de estrôncio, com grande correlação experimental. Para tanto, os autores trabalharam diretamente com a reconstrução da superfície micrografada por STM (Figura 8). Várias estruturas de superfície defeituosas com uma resolução experimental “verdadeiramente” atômica, sob condições de vácuo extremamente alto. E conseguiram verificar que nas microfacetas (001), (100), (010) todos os defeitos são terminados em $-\text{TiO}_5$. E propuseram que a clivagem terminada em $-\text{TiO}_5$ teria um átomo adsorvido de Sr. Assim como no caso Gerhold et al. (2014), eles também observaram que os vários tipos de defeitos são dependentes da estequiometria. É importante informar que, os autores utilizaram o pacote CASTEP, com o formalismo PW, usando as aproximações generalizadas de gradiente (GGA), juntamente com o funcional PBE. As composições modeladas da superfície (001) do SrTiO_3 , para o modelo com vacância de SrO_2 foi $(\text{Sr}_{32}\text{Ti}_{42}\text{O}_{108})$ e para modelo com a vacância de Sr_4TiO_5 foi $(\text{Sr}_{40}\text{Ti}_{58}\text{O}_{150})$, e que todas as geometrias foram totalmente otimizadas, sem restrições de simetria.

Utilizando os pacotes GULP e MARVIN, com otimização da estrutura através do algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanon (BFGS) e com utilização do “*shell model*” para descrever a polarização gerada pelo defeito Alfredsson et al. (2007) estudaram a mudança de morfologia causada pela introdução de dopantes, porém com uma fase mais complexa, a ortorrômbica, da perovskita CaTiO_3 . Além da grande diferença nas morfologias, os autores também perceberam que dopantes com raios atômicos maiores inibiam a formação de degraus nas superfícies, e que raios menores que Ca^{2+} favoreciam a formação de superfícies mais facetadas. Dados experimentais de seu grupo e da literatura suportaram suas descobertas computacionais.

Continuando com superfícies de perovskitas ortorrômbicas, é importante citar o trabalho de Evarestov, Bandura e Blokhin (2008), que utilizaram a aproximação LCAO com o funcional PBE0, pois uma de suas observações foi quanto a erros que poderiam surgir devido a não equivalência dos conjuntos de bases (em seu caso, superfícies de hafnato de estrôncio SrHfO_3). Assim, propuseram que fosse realizada a correção de superposição de base (BSSE). Também observaram, para esse sistema, que a inclinação do sítio HfO_5 nas superfícies terminadas em $-\text{HfO}_2$ muda consideravelmente após relaxamento, resultando em um alinhamento de ligações Hf-O-Hf similares às observadas em uma estrutura pseudocúbica. Liu et al. (2012b), também trabalharam com este mesmo material por PW, e obtiveram resultados similares, no entanto, colocaram que, termodinamicamente, a superfície terminada em $-\text{SrO}$ era mais estável, mas em altas concentrações de Hf a terminação $-\text{HfO}_2$ prevalecia.

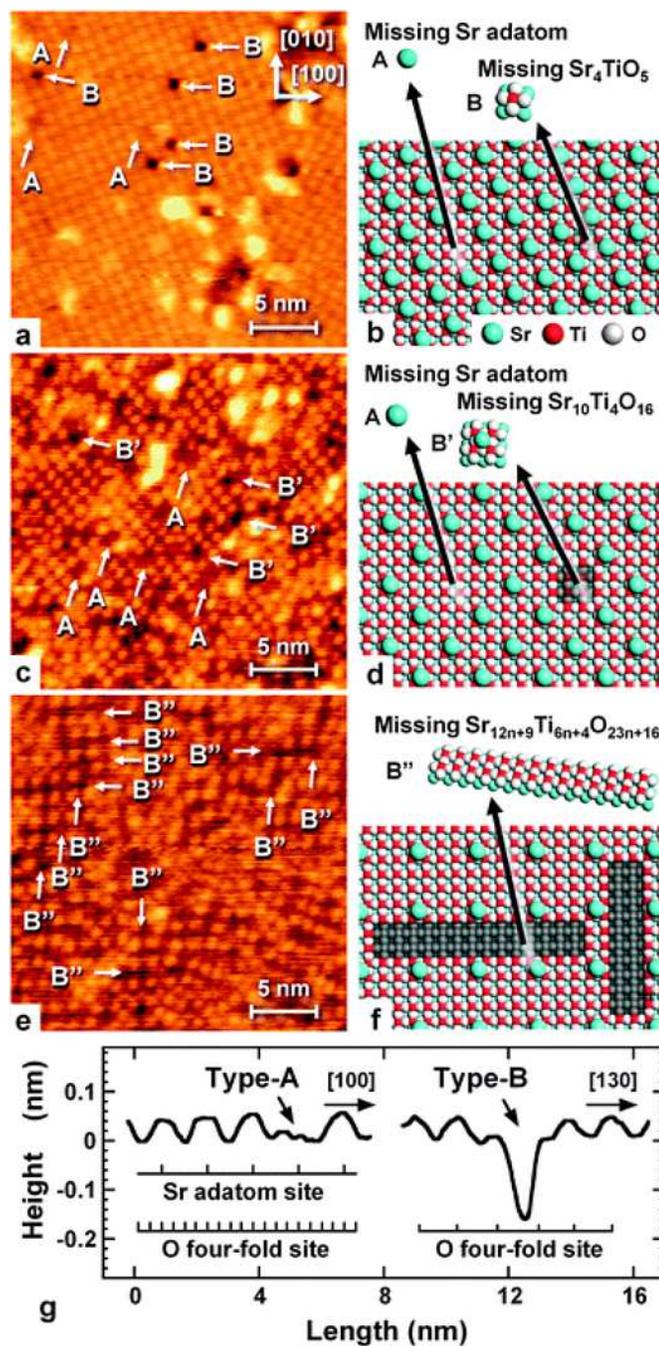


Figura 8 – O trabalho de Kubo, Orita e Nozoye (2011) traz imagens de STM (a,c,e), sua reconstrução computacional (b,d,f) e perfil vertical dos defeitos do tipo A e B

Até o presente não foram encontrados trabalhos acerca das superfícies de CaSnO_3 .

3.3.3 Simulação catalítica em perovskitas.

As reações catalíticas de gases, em especial os tóxicos, tem um grande apelo ecológico (AL-ABADLEH; GRASSIANI, 2003). Dessa forma, não é difícil encontrar bi-

bliografia sobre o assunto. As perovskitas também podem ser utilizadas para esse fim catalítico. O enfoque nesta seção será dado a algumas perovskitas não necessariamente estannatos devido a estudos de superfícies sobre o último serem pouco explorados nesse tema.

[Hamami, Batis e Minot \(2009\)](#) em um estudo combinado experimental e computacional, estudaram a adsorção de CO_2 na perovskita LaMnO_{3+y} , utilizando o VASP com PBE como funcional de troca-correlação. Os autores observaram que o compartimento era bem diferente para as duas terminações $-\text{MnO}_2$ e $-\text{LaO}$. Na primeira terminação ($-\text{MnO}_2$), a adsorção era fraca provavelmente devido a sua baixa basicidade, na segunda ($-\text{LaO}$) dois sítios se apresentavam como bons candidatos, o primeiro era o sítio deficiente de oxigênio, o segundo o sítio não defeituoso. No caso defeituoso a adsorção era mais forte, além do mais a adsorção na superfície $-\text{LaO}$ foi interpretada como irreversível. Vale ressaltar que, embora os dados experimentais deles tenham sido ajustados satisfatoriamente através da isoterma de Freundlich, eles não utilizaram um monocristal com face específica como a simulada (100).

Para essa mesma perovskita (LaMnO_{3+y}) e também para a perovskita de PbTiO_3 , [Pilania e Ramprasad \(2010\)](#) estudaram a adsorção de oxigênio, utilizando o pacote VASP com as aproximações GGA e LDA. Eles observaram que, diferente das superfícies (001) do PbTiO_3 , o sítio preferencial de adsorção do oxigênio nas superfícies (001) da LaMnO_{3+y} , ocorria nas posições onde naturalmente “estaria” oxigênio, caso a superfície tivesse sido cortada nos cátions, ou seja, no local da ponte La-La na faceta terminada em $-\text{LaO}$ e no Mn-*ontop* para a terminada em $-\text{MnO}_2$. Os autores também estudaram o relaxamento de superfície e, mais importante, as insaturações na coordenação. Devido à natureza subestequiométrica desta superfície ($-\text{LaO}$), a ligação com oxigênio foi altamente exotérmica (-4,57 eV), diferentemente da observada para a superfície terminada em $-\text{MnO}_2$, na qual ligação foi muito menos exotérmica (-1,75 eV). É importante ressaltar que, embora aparentemente a adsorção de um só átomo de oxigênio não pareça ajudar muito, a capacidade de uma quimissorção reversível de oxigênio acontecer sobre uma superfície de perovskita, pode representar um elemento fundamental sobre sua atividade catalítica para qualquer reação de oxidação e, geralmente, está associada aos estados de valências mistas do íon metálico de transição B (referindo-se a estrutura perovskita ABO_3) ([PILANIA; RAMPRASAD, 2010](#)).

Na figura 9 a análise da redistribuição da densidade eletrônica, devido à adsorção do oxigênio (o que adicionalmente confirmou a formação de uma espécie “*quase-molecular*”, entre o oxigênio adsorvido e o oxigênio da rede na perovskita de chumbo) são apresentados para as superfícies terminadas em $-\text{PbO}$ e $-\text{TiO}_2$ para o titanato de chumbo e em $-\text{LaO}$ e

-MnO₂ para o manganato de lantânio.

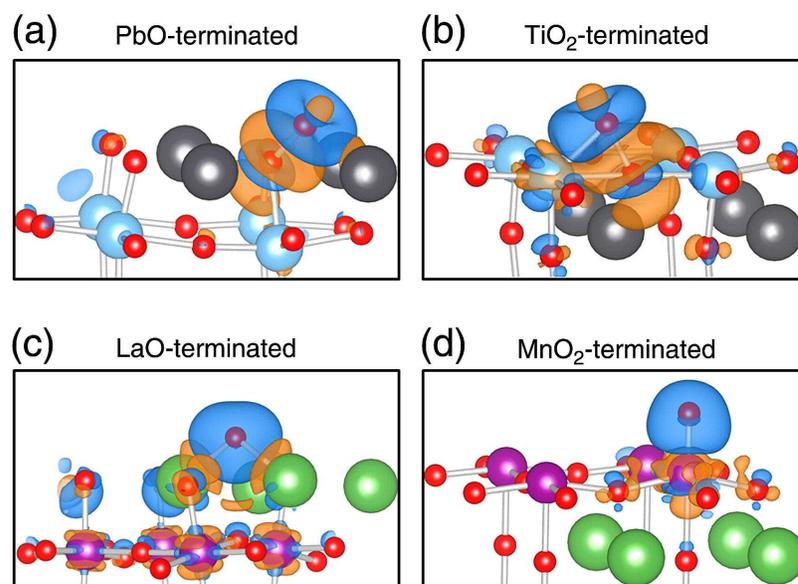


Figura 9 – Mapas de densidade de carga com adsorção de oxigênio, das terminações (a) -PbO, (b) -TiO₂, (c) -LaO e (d) -MnO₂; da face (001) das perovskitas cúbicas PbTiO₃ e LaMnO_{3+y} (PILANIA; RAMPRASAD, 2010)

A atividade de redução do oxigênio foi estudada em três perovskitas de lantânio (LaMnO_{3+y}, LaFeO_{3+y}, LaCrO_{3+y}) por Wang e Cheng (2013), seguindo um esquema similar ao estudo supracitado de Pilania e Ramprasad (2010). No entanto, eles utilizaram o funcional PBE e incluíram o método GGA+U para reduzir o erro de auto-interação e melhorar a descrição do efeito de correlação, e ainda um híbrido HSE06-HF (nesse caso trocando 1/4 da contribuição PBE por HF). Um esquema geral mostrado por eles pode ser visto na figura 10. Vale salientar, que o ciclo da figura é uma representação balanceada de carga e massa, envolvendo a água como agente de oxirredução. No lado direito os potenciais dos eletrodos (Φ) são dados em eV.

Sun et al. (2011) estudaram, utilizando o pacote DMol com a aproximação GGA e o funcional PBE, a adsorção do CO na superfície (010) do LaFeO₃, e a influência da dopagem com Ca sobre estas. Eles observaram que a adsorção preferencial ocorria no sítio do ferro, na forma Fe-CO, e que a introdução do Ca aumentava a energia de adsorção. Quando simularam a adsorção sobre a vacância de oxigênio, observaram que a atração era mais forte na forma defeito-CO que defeito-OC. Ainda sobre a perovskita LaFeO₃, utilizando DFT-GGA e o método *ultrasoft pseudo-potential* Kizaki e Kusakabe (KIZAKI; KUSAKABE, 2012), estudaram a adsorção de NO sobre a superfície (001) com terminação -LaO. De início, observaram que os dados experimentais de PES eram, até certo ponto,

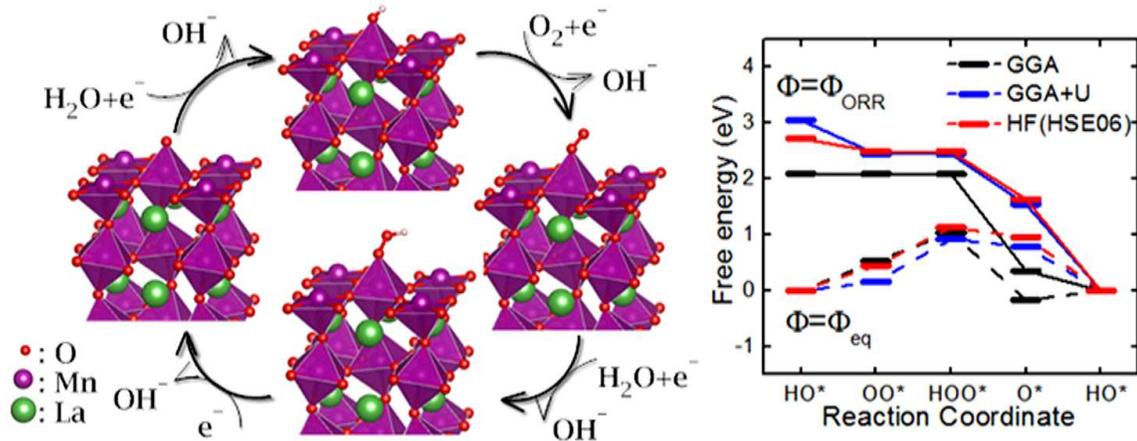


Figura 10 – Esquema do mecanismo da reação de redução do oxigênio e coordenada de reação em função da energia livre (WANG; CHENG, 2013)

consistentes com os resultados de DOS. Assim como no caso anterior, eles observaram que a energia de adsorção aumentava com a formação das vacâncias de oxigênio, podendo variar aproximadamente 3 eV.

Outro trabalho que vale ser mencionado para catálise de NO sobre perovskita é o de Zhou et al. (2014). Estes, em um estudo combinado, avaliaram a superfície (11 $\bar{2}$ 0) da fase hexagonal da perovskita LaCoO₃ e sua dopagem com o cobre. Os autores observaram, experimentalmente através de XPS e H₂-TPR (Redução com temperatura controlada), que havia uma transição eletrônica entre Cu \leftrightarrow Co, e que quanto maior a dopagem, maior a presença da fase secundária CuO. Através das simulações, foram capazes de verificar que a etapa determinante da reação era a dessorção da espécie oxidada (NO₂), e que a introdução do cobre na rede diminuía a barreira dessa reação de 1,23 para 0,64 eV.

Além das reações com gases de interesse ecológico, a adsorção e o split da água em perovskitas (especialmente SrTiO₃) também vêm sendo estudados pelo apelo energético, envolvendo a produção de H₂ (BECERRA-TOLEDO; CASTELL; MARKS, 2012; BECERRA-TOLEDO et al., 2012; EVARESTOV; BANDURA; ALEXANDROV, 2007; WANG et al., 2013). Wang et al. (2013) fizeram um estudo combinado (teórico experimental) envolvendo o SrTiO₃, em que, além do trabalho computacional, no qual utilizaram o pacote VASP com aproximação GGA e funcional PBE e também o método GGA+U para reduzir o erro de auto-interação e melhorar a descrição do efeito de correlação, exploraram dados de STM, PES e XPS, e concluíram que a água se dissocia nas vacâncias de oxigênio enquanto o sítio tetraédrico TiO₄ é aparentemente inerte em contraste com o -TiO₄ na superfície (100) da anatase, que é ativo.

3.4 Modelos utilizados, na avaliação de superfícies

Aqui serão tratados modelos usados recentemente no tratamento de superfícies (e alguns conceitos que podem ser imediatamente aplicados também aos defeitos) e também um descrição do estado da arte na área, cujos materiais, não necessariamente são perovskitas, mas as técnicas empregadas podem ser imediatamente transferidas para as últimas.

Sautet e Delbecq (2010), relataram técnicas interessantes para a simulação de catálise e superfícies de organometálicos. Em seu artigo, de forma breve, descreveram alguns métodos utilizados no estudo de superfícies, que poderão e/ou serão perfeitamente aplicáveis a essa monografia. Assim os autores comentaram que existem dois modelos que são largamente utilizados, provenientes de dois campos da química: a molecular e a do estado-sólido.

Na vertente molecular, um fragmento do material é simulado, e suas terminações usualmente são “satisfeitas” com saturação de hidrogênio ou pseudo-hidrogênios, ou ainda *embedded* em uma matriz de cargas pontuais, para um sólido iônico. Esse modelo molecular, também conhecido como modelo de *cluster*, tem a vantagem de utilizar diversas técnicas da mecânica quântica molecular. Por exemplo, para pequenos modelos (usualmente limitado a 10 átomos), podem ser utilizadas técnicas correlacionadas (CASSCF, CI, ...), enquanto em modelos médios (10≈100 átomos) usualmente é empregada a teoria DFT. Para sistemas muito grandes, métodos híbridos do tipo QM/MM, que combinam tratamento mecânico quântico para o *core* e clássico para a vizinhança, são geralmente aplicados.

Na segunda vertente, advinda da visão do estado-sólido, um tratamento periódico é adotado em 2D e a posição perpendicular é composta por um número finito de camadas. Esses basicamente utilizam a teoria DFT e HF em conjunto com o teorema de Bloch. Recentemente, também foi possível utilizar a teoria perturbativa de Møller-Plesset (no caso MP2) para sistemas bem comportados (de alta simetria). Um dos maiores problemas dessa metodologia é que, devido à natureza periódica, problemas de interações laterais podem surgir.

Obviamente a enormidade de aproximações faz com que nem sempre seja possível a comparação de todas as propriedades, por exemplo, embora DFT seja considerado adequado para a otimização da estrutura, para sistema com interações fracas, como dispersão de van der Waals, ele apresenta problemas. Para os últimos, o método de *cluster* seria mais apropriado, mas infelizmente eles estão confinados a sistemas muito pequenos. Para explorar mecanismos catalíticos, usualmente é necessário usar métodos específicos para acompanhar o caminho da reação, dos reagentes aos produtos. Para tal, uma técnica

popular é a “*Nudged Elastic Band*” (NEB). Esse método é usado para encontrar caminhos de reação quando ambos os estados inicial e final são conhecidos, usualmente em conjunto com dinâmica molecular. Pacotes como VASP (HAFNER, 2008) e CP2K (LAINO et al., 2005; LAINO et al., 2006; LIPPERT; HUTTER; PARRINELLO, 1999; GERALD; HUTTER; PARRINELLO, 1997) podem ser utilizados para essa técnica.

É importante também colocar que, para uma correlação dos resultados teóricos e experimentais, é necessário que ambos possuam uma ressonância quanto à qualidade. Ou seja, em um estudo combinado, por exemplo, os experimentos devem ser capazes de inferir a quantidade e a profundidade dos defeitos, incluindo a deformação e rearranjo de superfícies, etc. Felizmente, hoje em dia, as diversas técnicas experimentais já conseguem fornecer essas informações, que são muito úteis para a simulação computacional.

3.5 Concisa abordagem dos avanços no estudo de superfícies

Um tratamento periódico em 3D, não é conveniente para a simulação de, por exemplo, uma catálise, já que teoricamente não existiria a superfície (2D). Dessa forma, o estudo de superfície vem avançando continuamente, nos âmbitos teórico e experimental, pois resultados mais confiáveis resultam em um avanço científico/tecnológico mais rápido.

Nas palavras de Campbell e Sauer (2013)

O entendimento da química de superfície dos materiais óxidos possui grande promessa de impacto em incontáveis tecnologias que serão críticas para o nosso futuro energético e ambiental. Reações químicas em superfícies de óxidos são centrais para a preparação e operação de catalisadores para a produção de combustíveis limpos, e em seu uso eficiente e livre de poluição durante a combustão. A química das superfícies de óxidos também é crucial para a fabricação e uso de: catalisadores para a fabricação de produtos químicos, mitigadores de poluição, células combustíveis, baterias, adsorventes e reagentes sólidos.

Dito isso, é importante colocar que muitos pesquisadores fizeram contribuições extremamente importante para este campo, mas é humanamente impossível compilar todas essas contribuições em qualquer documento. Dessa forma, apenas uma visão geral, com enfoque em alguns tópicos de interesse, baseando-se praticamente em alguns grupos de renome internacional devido ao brilhantismo na comunicação das ideias será feita. Desse grupos, pode-se nomear como referência em aplicação de métodos computacionais em superfícies: J. Sauer (CAMPBELL; SAUER, 2013; PAIER; PENSCHKE; SAUER, 2013), G. Pacchioni (PACCHIONI, 2013; PACCHIONI, 2014), B. Hammer (KRISTOFFERSEN et al., 2013; KRISTOFFERSEN; MARTINEZ; HAMMER, 2014; VILHELMOSEN; HAMMER, 2014) e J.

K. Nørskov (NILSSON; PETTERSSON; NØRSKOV, 2011; WELLENDORFF et al., 2012).

Kristoffersen et al. (2013), avaliaram o papel dos degraus (*steps*) na adsorção dissociativa da água sobre a superfície (110) do rutilo (TiO_2). Segundo eles, apenas o caso de vacância em terraços (*terraces*) haviam sido considerados como sítio ativo para a desorção da água. Os autores propuseram através de um estudo combinado utilizando HRSTM (STM de alta resolução) e cálculos DFT com o funcional de troca-correlação PBE, com o pacote GPAW. A superfície explorada computacionalmente foi a $\langle 1\bar{1}1 \rangle_R$ (em que R serve como marcador de uma reconstrução estável) com degraus e quinas (*step*, *edges*) modelados usando as superfícies vicinais do rutilo (981) com estequiometria $\text{Ti}_{109}\text{O}_{218}$. Eles observaram um segundo canal de dissociação da água, na superfície (001) tratada a vácuo, associado aos *step* e *edges* da superfície $\langle 1\bar{1}1 \rangle$, e que a supressão desse canal pode ser realizada utilizando etanol.

Três dos autores do artigo anterior, utilizaram a mesma superfície (110) do rutilo, no caso sem reconstrução, para modelar a reação de foto-oxidação do clorometano, levando em consideração os oxigênios encontrados na superfície (KRISTOFFERSEN; MARTINEZ; HAMMER, 2014). Eles nomearam os oxigênios como O_{br} , para as vacâncias de oxigênio em ponte, e O_t , para os oxigênios terminais, usualmente gerados, para esse sistema, após tratamento térmico a partir dos O_{br} . Partindo do princípio de que para essa superfície, a atividade fotocatalítica é derivada da criação do par elétron-buraco¹, no modelo usado, este buraco foi criado a partir da introdução de defeitos (formação de OH^- e substituição $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$) no sistema. Os resultados, mostraram que a diferença com relação a fotocatalise de como esses buracos (que são gerados por diferentes defeitos), é negligenciável, o que mostra consistência no método adotado.

Como o DFT pode não conseguir localizar bem o buraco, devido ao erro de auto-interação, os autores também utilizaram o esquema DFT+U (onde U é o parâmetro de Hubbard). Assim, eles empregaram o último esquema para investigar o “auto-aprisionamento” de um único buraco nos oxigênios de interesse (O_{br} , O_t e OH_t). Vale salientar, que o conceito de buraco em si não é pertencente a um átomo específico, mas a um conjunto de átomos que formam uma banda. Os autores também explicitaram que para que a foto-oxidação aconteça, os buracos devem residir a uma certa distância dos estados naturalmente desocupados do rutilo, do contrário seria como ter um material sem defeito. A observação dessa modificação do posicionamento do buraco no *band gap* pode ser visto na figura 11.

¹ Do inglês “electron-hole”, é uma quasipartícula de dois corpos chamada de éxciton.

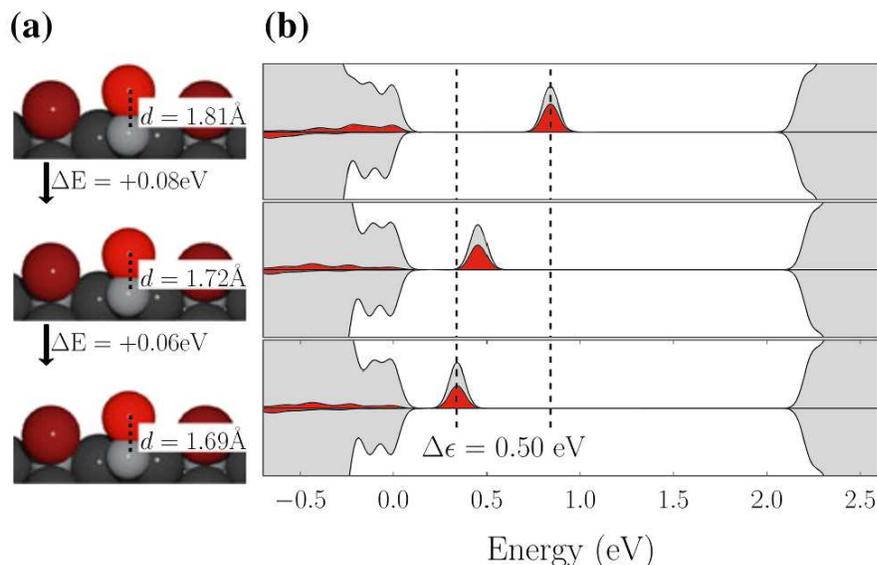


Figura 11 – (a) Custo energético para a redução da distância da ligação Ti-O_t (buraco localizado em O_t) e (b) DOS alinhados em 0 eV, para cada modificação de distância (KRISTOFFERSEN; MARTINEZ; HAMMER, 2014)

A correção do parâmetro U , de 0,75 eV nos estados-p do O, foi necessária para a localização eletrônica no O_t. Os autores também informaram que esses valores podem variar bastante dependendo da implementação no pacote utilizado, entre 1,5 a 3 vezes. Com o U utilizado, o buraco era encontrado a 0,85 eV acima da banda de valência, associada ao aumento da ligação Ti-O_t (formação do polaron²). No entanto, a diminuição da ligação Ti-O_t em 0,12 Å (Figura 11a) move o *estado do gap* 0,5 eV em direção à banda de valência (Figura 11b) com um custo de apenas 0,14 eV. Como conclusão, os autores observaram que os dois co-adsorbatos O_t e OH_t, facilitavam a oxidação (CH₃Cl → CH₂O), o que estava de acordo com dados experimentais. E que embora CH₃Cl seja uma molécula simples, os mecanismos identificados podem ser representativos para a foto-oxidação de grupos alquila em geral, e ainda que O_t e OH_t embora reativas, não são muito seletivas.

Também em relação à superfície (110) do TiO₂ na fase rutilo, é interessante mencionar o trabalho de Vilhelmsen e Hammer (2014). Eles simularam um *cluster* com 24 átomos de ouro sobre essa superfície, para investigar o oxidação do CO. Como já visto, a superfície é determinante para o processo catalítico, e nesse trabalho os autores conseguiram identificar que, em uma mesma superfície (110) interfaceada com um *cluster* de ouro, a direção também era determinante (Figura 12). Para a avaliação dessa reação, que acontecia apenas na direção $[1\bar{1}0]$, eles utilizaram o pacote GPAW. O *slab* continha 4 *layers* e embora

² Assim como no caso do par elétron-buraco, o polaron é uma quasipartícula, utilizada para entender a interação entre elétrons e átomos em sólidos.

muita fina, eles colocaram que as diferenças de energia eram mínimas, e considerando que havia ainda átomos extras para descrever o *cluster* de ouro, esse modelo era aceitável. Além disso, utilizaram o funcional M06-L, que segundo eles, descrevia adequadamente os átomos de Au tanto em *bulk* quanto em *cluster* e também previa precisamente a energia de formação do O₂.

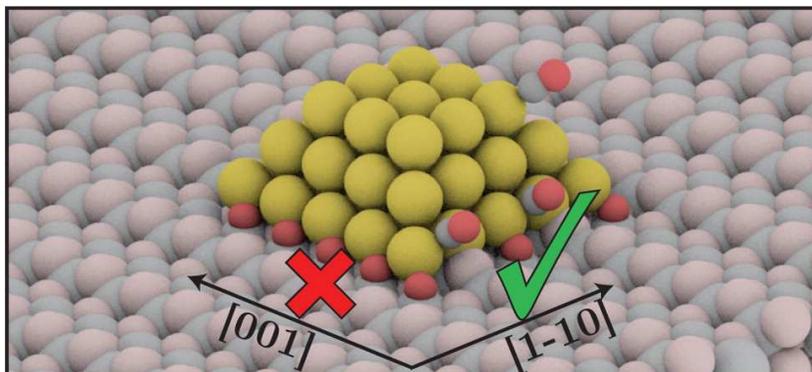


Figura 12 – Ilustração da catálise do CO sobre a superfície (110) do TiO₂/Au₂₄, nas direções [001] e [1 $\bar{1}$ 0] (VILHELMSSEN; HAMMER, 2014)

Pacchioni (2013) escreveu brilhantemente, em seu *perspective* para o PCCP, sobre os mais diversos casos abordados atualmente na área de superfícies. Nele, quanto ao estudo da dopagem e metais na superfícies (casos abordados nos trabalhos apresentados acima) os autores ressaltaram que: “Muito comumente, mas não sempre, o desempenho catalítico de óxidos pode ser melhorado, se alguns cátions na camada mais externa da superfície forem trocados por cátions diferentes (dopagem catiônica), em particular, nos óxidos nos quais os dopantes possuem valência menor que os cátions da matriz, (por exemplo, La substituindo o Ce tetravalente, formando La_xCe_{1-x}O₂). Esses dopantes são usualmente chamados ‘*low valence dopants*’. Devido à baixa valência os oxigênios na superfície se ligam de forma mais fraca e devido à menor energia de ligação, são mais reativos. Assim, o efeito na rede de um dopante de menor valência é tornar a matriz mais oxidante. Eles também favorecem a formação de vacâncias, que são centros onde a transferência de elétrons é facilitada”. A transferência é usualmente observada assim que ocorre qualquer modificação na matriz.

A figura 13 apresenta o caso de dois óxidos simples no qual o estudo da dopagem e também a formação de um *cluster* metálico foi realizado. O estudo experimental (Figura 13 parte superior) sugere que, ao dopar o CaO com Mo, com uma deposição de ouro na

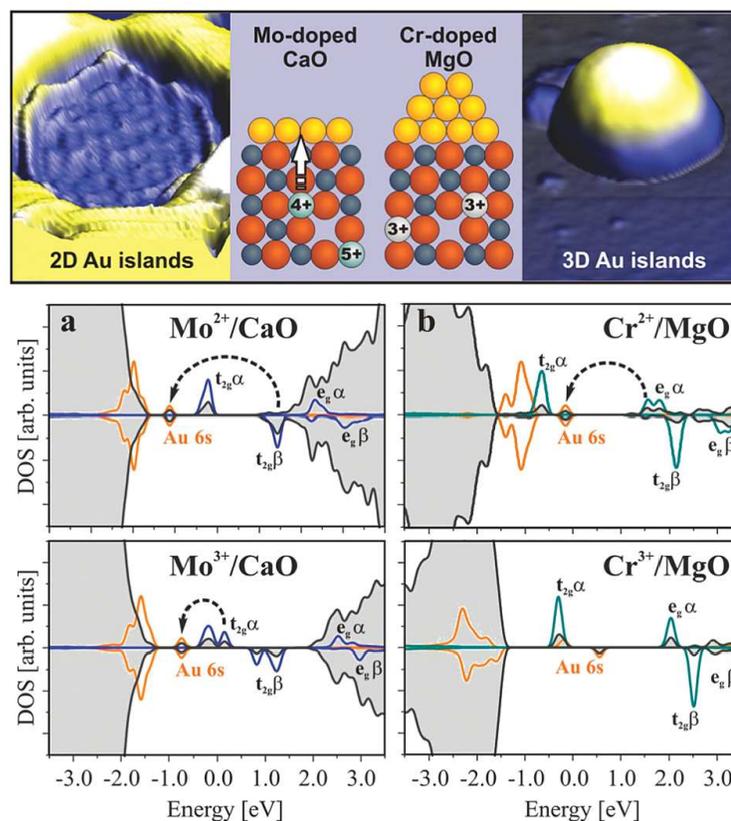


Figura 13 – Imagens topográficas de STM (superior) dos filmes CaO/Mo MgO/Cr. Na parte inferior DOS dos materiais (a) CaO/Mo^(2+,3+) e (b) MgO/Cr^(2+,3+) com Au (PACCHIONI, 2013)

superfície, uma transferência de carga entre o óxido dopado e a partícula de ouro era gerada, e assim o formato e a estrutura do fragmento metálico era modificado. No entanto, nenhuma mudança significativa era observado no formato para os filmes de MgO também com deposição de ouro, quando este era dopado com cromo. E isso indicava que não havia transferência de carga entre o MgO e MgO/Cr e o metal (ouro), e também não havia qualquer incremento na propriedade doadora do óxido, com a dopagem do Cr.

Para tentar explicar esse processo, cálculos DFT (VASP, com o formalismo PW, PBE, e as investigações mais importantes com o híbrido PBE0) foram realizados, com a ênfase particular na energia de ligação do átomo de Au adsorvido na superfície. No caso do CaO/Mo, foram estudados diferentes estados de oxidação tanto para o Mo [+2 (4d⁴), +3 (4d³) e +4 (4d²)] (apenas dois desses estão representados na figura 13). Em todos os casos, foi observado que o íon Mo no CaO/Mo é capaz de doar um elétron a um Au na superfície, ou a uma partícula o que subitamente aumenta a força da ligação. Dessa forma, foi constatado que a química redox é a base do crescimento 2D das “ilhas” de ouro sobre o CaO/Mo.

No caso do MgO/Cr, uma situação diferente também foi encontrada. A espécie Cr^{3+} (forma mais estável) não pode ser mais oxidada e não transfere carga para o Au. Na troca Cr^{3+} por Mg^{2+} , há a formação de vacância de oxigênio para a manutenção da neutralidade eletrônica. O nível doador t_{2g} do Mo é progressivamente mais próximo da BV com o aumento da carga ($\text{Mo}^{2+} \rightarrow \text{Mo}^{3+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$) reduzindo o ganho de energia associado com a transferência eletrônica para o Au, mas ficando acima do nível $6s$. Em contraste, embora a posição do Cr^{2+} , seja acima do nível $6s$ do Au, ele cai abaixo do nível quando Cr^{3+} , assim não deixando espaço para a transferência de elétrons. Como a espécie Cr^{2+} é instável no *bulk* do MgO, apenas a espécie Cr^{3+} é observada, o efeito sobre a adsorção do ouro é diferente do caso CaO.

Alguns diferentes funcionais DFT são utilizados, como a maioria dos trabalhos citados foram realizados em PW, o funcional PBE foi predominante, mas na seção posterior, serão vistos outros casos para o estudo de *bulk* e superfícies em um ambiente periódico. Para entender essa diferença entre os funcionais é interessante citar o trabalho de [Cramer e Truhlar \(2009\)](#), que escreveram um *review* sobre a utilização da teoria DFT e sua aplicação em metais de transição. Nesse, eles relatam os mais diversos funcionais e em que sistemas estes foram aplicados, em quais houve sucesso ou não. No entanto, quanto à modelagem de processos catalíticos, eles colocaram que: “apesar dos grande avanços, a comparação entre modelos teóricos e experimentos ainda é limitada não apenas pela qualidade dos funcionais de densidade, e algumas vezes, conjunto de bases inadequados ou não inclusão dos efeitos escalares e/ou relativísticos, mas também devido à incapacidade de incluir simultaneamente aspectos como: temperatura, cobertura (em caso de adsorção), pressão parcial de todas as espécies presentes, dopantes, co-adsorventes, reconstrução, morfologia local, defeitos e inclusão de todos os caminhos possíveis para que a reação ocorra”. E assinalaram como uma das direções positivas para a realização de cálculos mais relevantes, com relação a uma catálise real, a utilização de modelos cinéticos em Monte Carlo e modelos micro-cinéticos em conjunto com cálculos DFT.

Assim como o trabalho de [Cramer e Truhlar \(2009\)](#), é também conveniente citar o trabalho de [Wellendorff et al. \(2012\)](#) que realizaram um parametrização com propósito geral de encontrar um funcional para aplicação em estudos de catálise e superfícies, o qual (o funcional “otimizado”) deveria descrever com acurácia a quebra e a formação de ligações, e ainda preferencialmente deveriam incluir interações de dispersão de van der Waals. Para tanto, utilizaram para “estimar e decidir” a inferência bayesiana (Teorema de Bayes). Assim, eles apresentam estimativas de erros para diversos funcionais aplicados estritamente para casos de superfícies.

Esse problema com modelos catalíticos, apontado por Cramer e Truhlar (2009), foi abordado por Kristoffersen, Martinez e Hammer (2014), com relação à fotocatalise, na qual os autores colocam que, um modelo “ideal” deveria abordar: a criação e recombinação do par elétron-buraco, a possibilidade dos reagentes retornarem ao estado fundamental através de interações canônicas e por fim ir ao estado fundamental do produto. A representação de uma reação catalítica ideal e a reação acessada pela DFT, pode ser observada na figura 14. Nessa representação (Figura 14), observa-se que excluindo-se o elétron, converte-se o estado excitado em um estado fundamental fictício. Assim, apenas o caminho da energia potencial pode ser explorado.

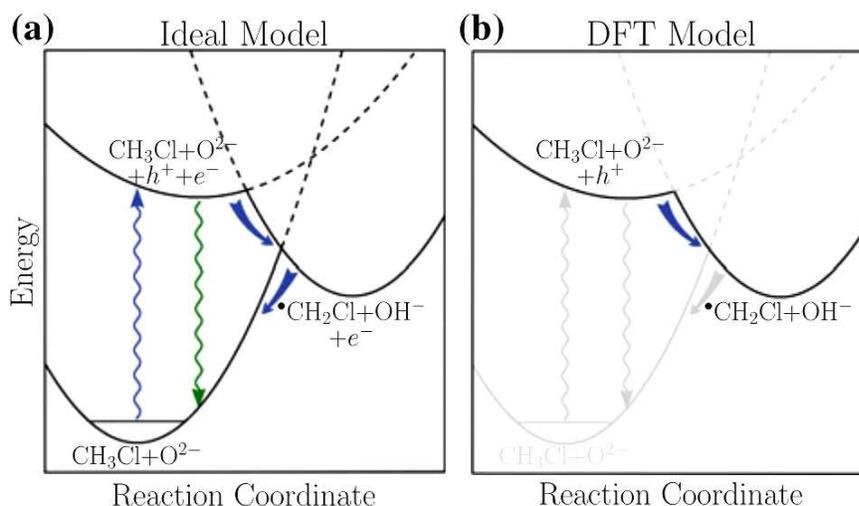


Figura 14 – Modelos de uma reação fotoquímica (a) ideal (b) DFT (KRISTOFFERSEN; MARTINEZ; HAMMER, 2014)

À parte do tratamento mecânico quântico especificamente periódico, assim como explorado no início da seção 3.4, outros modelos também são empregados. Para a vertente molecular, um trabalho interessante é o de Klüner (2010), que escreveu um *review* sobre a foto-dessorção de moléculas diatômicas em superfícies, e nele relata uma estratégia sistemática para o cálculo das energias de interação das espécies CO e NO adsorvidas na superfícies (100) do NiO. Para que o nível de cálculo fosse elevados, os *clusters* foram incorporados em uma matriz de cargas pontuais, técnica conhecida como *embedding*, para que fosse possível a descrição correta das interações eletrostáticas das moléculas e superfícies, com otimização sistemáticas dos parâmetros ‘*cluster, embedding, basis set*’ em nível CASSCF, CASPT-2, CCSD(T). De acordo com Klüner (2010), este é um excelente método para sólidos e superfícies que exibem uma estrutura eletrônica localizada, como óxidos. De fato, é possível ver que há uma grande correlação entre os dados teóricos e

experimentais (Figura 15).

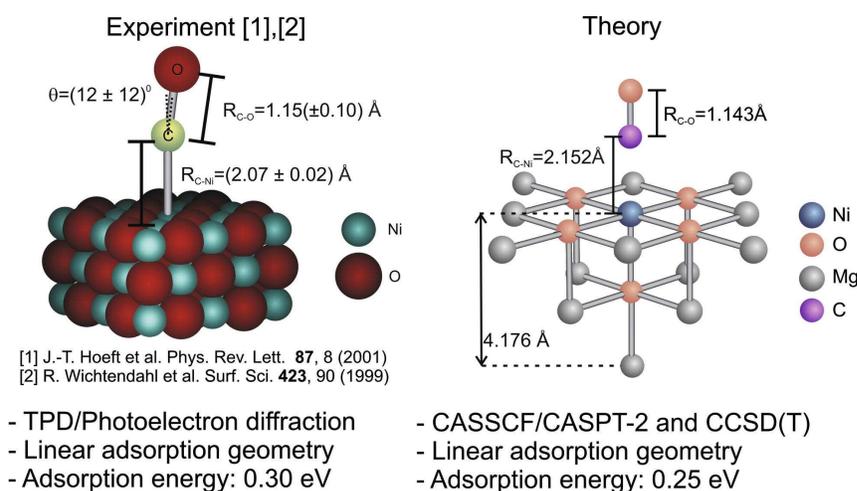


Figura 15 – Comparação de resultados teóricos e experimentais para geometria e energia de adsorção do CO sobre a superfície (100) do NiO (KLÜNER, 2010)

Para maior correlação dos dados, foi necessário levar em consideração o erro de superposição de base (BSSE), corrigido através do esquema *counterpoise*, e o tamanho do *cluster* adotado. Após todas as correções (BSSE, Energia de Ponto Zero, efeito do tamanho do *cluster*), o valor teórico da energia de adsorção foi de 0,25 eV (nível CCSD(T)), apenas 0,05 eV menor que o valor experimental (0,30 eV).

Illas (2008) também descreveu que existia grande correlação entre dados teóricos e experimentais em sistemas iônicos com uso da técnica *cluster-embedding*. No entanto, diferente do estudo anterior, este é relacionado com o acoplamento magnético de cupratos. Em seu *review* pode ser visto que os cálculos em *unrestricted Hartree-Fock* (UHF) são diferentes em, pelo menos, uma ordem de grandeza quando comparados aos dados experimentais, enquanto os resultados de *difference-dedicated configuration interaction* (DDCI) possuem diferenças muito menores, quase negligenciáveis.

Continuando com os diversos métodos, para sistemas muito grandes usualmente é utilizado dinâmica molecular, com aproximações clássicas e/ou quânticas, as mais populares são Monte Carlo e Car-Parrinello (OHNO; ESFARJANI; KAWAZOE, 1999). Sistemas razoavelmente grandes como uma argila eram praticamente impossíveis de ser simulados satisfatoriamente com aproximação DFT, há por exemplo 20 anos, no entanto, essa simulação por Monte Carlo, já era possível. Nessa época, por exemplo, Delville (1995) simulou a hidratação de três argilas por Monte Carlo, envolvendo 24 células unitárias com expansão lateral de 31,08 e 35,88 Å, com adição de hidrogênio nas bordas para compensar

a truncagem, e considerando a convergência quando número de moléculas de água na superfície, é estável por mais de 10^6 interações. Embora ele não tenha confrontado seus dados com isotermas experimentais, devido ao fato de não ter explorado porosidade, etc., conseguiu comparar comportamento de hidratação entre a caulinita e a mica.

Uma aproximação quanto à simulação catalítica foi realizada por [Kieken, Neurock e Mei \(2005\)](#) através do método *kinetic Monte Carlo* (kMC) conjuntamente com DFT. Eles concluíram que essa técnica era muito boa para avaliação *in silico* de superfícies catalíticas e relações sistemáticas de mudanças na estrutura da superfície. Composição e combinações atômicas podem ser realizadas com o intuito de modificar a atividade catalítica, através mudanças nas taxas dos passos elementares da reação. Eles puderam avaliar as composições em uma superfície (100) da liga Pt-Au, e a interação catalítica do NO, com pressão de oxigênio. Conseguiram determinar, por exemplo, que em concentrações maiores que 60% de ouro, a superfície se tornava pouco seletiva. E a eficiência máxima para a conversão $NO \rightarrow N_2$ era observada com uma composição de 44% de ouro. Em seus cálculos, utilizaram o pacote VASP, com GGA (Perdew-Wang). Para avaliação dos estados de transição, eles utilizaram a técnica *Nudged Elastic Band*. Em sua simulação Monte Carlo, eles avaliaram um total de 144 sítios. Uma abordagem similar foi feita para simular oscilações de CO em altas pressões por [Noussiou e Provata \(2008\)](#), que alinharam seus dados utilizando o esquema de Langmuir–Hinshelwood, para oxidação do CO.

Uma revisão da aplicação da técnica (kMC) para superfícies não seria “completa” sem a menção do trabalho de Farkas, Hess e Over ([FARKAS; HESS; OVER, 2012](#)), que fizeram um trabalho combinado (experimental/teórico), da oxidação catalítica do CO sobre a superfície (110) do óxido de rutênio (RuO_2). Eles avaliaram tanto a variação da pressão (10^{-7} a 10 mbar), quanto da temperatura (300 a 600 K). Os autores avaliaram todos os passos elementares do processo como: difusão, adsorção/dessorção, e recombinação dos CO e O na superfície. Para acurada correlação da teoria com o experimento, além das avaliações de adsorção/dessorção com temperatura programada (TPR/TPD) terem sido realizadas em condições de *Ultra High Vacuum* (UHV), eles utilizaram uma técnica espectroscópica *in situ*, chamada reflexão de absorção no infravermelho (RAIR), que auxiliava no entendimento, quanto ao desenvolvimento da reação na superfície. A correlação da simulação kMC com os resultados experimentais de TPR e TPD pode ser vista na figura 16.

A simulação das técnicas (TPD/TPR) foi realizada com a dependência do tempo, baseada no método *First Reaction*, descrito por Gillespie e Jansen. Na figura 16, eles

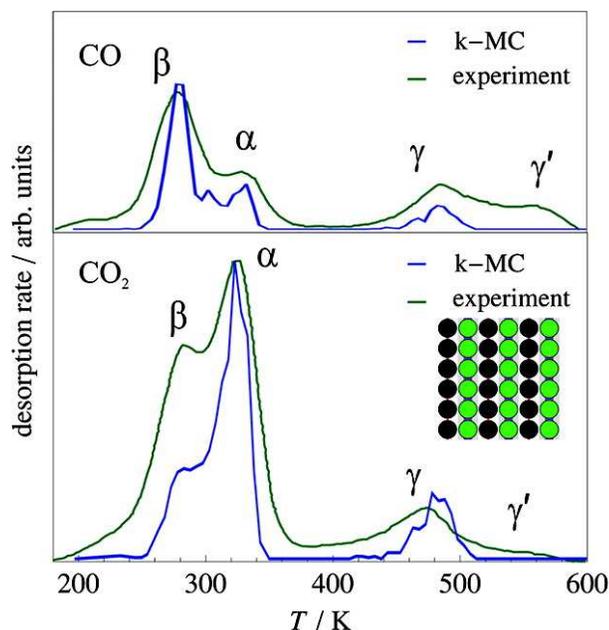


Figura 16 – Comparação de resultados teóricos (kMC linha azul) e experimentais (TPD(CO)/TPR(CO₂) linha verde) (FARKAS; HESS; OVER, 2012)

avaliaram a simulação do CO₂ e determinaram a energia de ativação para a recombinação do CO *on-top* (CO_{ot}) e com O em ponte (CO_{br}) como sendo 89 kJ/mol, enquanto para o espectro TPD do CO (parte superior), eles encontraram a energia como sendo 129 kJ/mol. O *splitting* da dessorção do CO ocorria em torno de 300 K, e atribuído à interação entre o CO_{ot} – CO_{ot}, que é repulsiva em aproximadamente 10,6 kJ/mol, a qual também causa um *splitting* na formação do pico CO₂, assumindo um fator de 0,45 na relação de Brønsted-Evans-Polanyi. Eles concluíram que a boa correlação dos dados teóricos experimentais se devia ao fato da utilização de técnicas de STM e RAIR, pois a partir desses dados, foi possível efetuar a reconstrução computacional.

O método de Car-Parrinello também é muito bem empregado para o estudo de superfícies, sendo popular a “reformulação” conhecida como Metadinâmica (BARDUCCI; BONOMI; PARRINELLO, 2011)). Por exemplo, Langel (WALTER, 2002) a utilizou, para descrever a dissociação da água sobre as superfícies (100) e (110) no rutilo (TiO₂). Ele utilizou, em seus cálculos, o esquema de Becke para correção do gradiente, que geraram resultados melhores que simples LDA para a ligação de hidrogênio e utilizou bases pseudo-potenciais do tipo Vanderbilt. A estabilidade das superfícies foi avaliada através do deslocamento no eixo z com relação às posições do *bulk* em função do tempo. Ele também descreveu vacâncias de oxigênios. Como conclusão, ele informou que as divergências observada entre seu trabalho e dados experimentais, era provavelmente devido à diferença entre o material experimental e o sistema simulado. Diferente do caso anterior, não houve

reconstrução a partir do experimental, dessa forma o material simulado não possui as mesmas “características” do experimental. Mas o autor foi capaz de inferir que o balanço energético da fisissorção e quimissorção seria determinado por três contribuições (i) ligação de hidrogênio e a diferença entre as energias $O - H$ [$D(H - OH_{agua}) - D(H - O_{superfície})$], (ii) relaxamento da superfície como consequência do processo de adsorção e (iii) a interação entre espécies adsorvidas vizinhas.

4 Avaliação estrutural do CaSnO_3 e sua influência na intensidade Raman

4.1 Introdução

Em condições ambiente, o estanato de cálcio (CaSnO_3) é uma perovskita uma rede ortorrômbica caracterizada por uma estrutura de grupo espacial $Pbnm$ do tipo GdFeO_3 , que pode ser racionalizada em termos de uma armação de compartilhamento de vértices dos octaedros SnO_6 (Figure 17). Em relação à estrutura ideal cúbica, $Pm\bar{3}m$, de muitas perovskitas ABO_3 , os octaedros SnO_6 são ligeiramente inclinados e distorcidos. (GLAZER, 1972; WOODWARD, 1997a) Propriedades estruturais e elásticas do estanato de cálcio têm sido determinadas até pressões de 8 GPa sem apresentar nenhuma evidência de transição de fases (KUNG; ANGEL; ROSS, 2001; ZHAO; ROSS; ANGEL, 2004), o que posteriormente foi sugerido por um estudo teórico, realizado em nível LDA (DFT), como ocorrendo a 12 GPa (a partir da estrutura perovskita do tipo GdFeO_3 para a estrutura pós-perovskita do tipo CaIrO_3). (TSUCHIYA; TSUCHIYA, 2006) Dado o interesse geológico nesse material, sendo ele um análogo estrutural da perovskita MgSiO_3 (uma das maiores constituintes do manto inferior da Terra), (HELFFRICH; WOOD, 2001) nos anos recentes estas descobertas estimularam o esforço na caracterização de suas propriedades sob o aumento da pressão. Experimentos de difração de raios-X até 26 GPa (KUNG; LIN; LIN, 2011), experimentos de espalhamento Raman até 20 GPa (KUNG; LIN; LIN, 2011), medidas de velocidade elástica ultrassônica *in situ* (velocidade de propagação) até 18 GPa (SCHNEIDER; LIU; LI, 2008), e medidas de difração de raios-X (*synchrotron*) até 86 GPa em altas temperaturas (TATENO et al., 2010) foram realizadas. Nenhuma evidência experimental foi reportada de tal transição ocorrer nas condições mencionadas por Tsuchiya e Tsuchiya (2006), no entanto, foi observado que transições poderiam ocorrer em condições extremas acima de 40 GPa e temperaturas acima de 2000 K. (TATENO et al., 2010)

Recentemente, muitos estudos experimentais foram realizados com o objetivo de caracterizar espectroscopicamente a “impressão digital” do estanato de cálcio devido as informações estruturais de curto alcance (distorções locais e simetria) que podem ser inferidas através dessa com relação às de longo alcance comumente obtidas por experimentos de difração de raios-X. Neste sentido, uma grande variedade de medidas de espectroscopia no infravermelho (IV) e espalhamento Raman foram reportadas. (ALVES et al., 2009; LI et al., 2012; ALVES et al., 2013; MCMILLAN; ROSS, 1988; ZHANG; TANG; YE, 2007; TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009; REDFERN et al., 2011; KUNG; LIN; LIN, 2011; TATENO et al., 2010; PANG et al., 2011; GALUSKIN et al., 2011; ZHENG et al., 2012) Algumas delas mediram o espectro Raman em altas temperaturas (REDFERN et al.,

2011) ou pressão.(KUNG; LIN; LIN, 2011) Um estudo teórico recente discutiu os espectro Raman em condições ambientes apenas em termos de número de onda (intensidades não foram calculadas e assim, o espectro total não foi reproduzido).(YANGTHAISONG, 2013) A intensidade Raman em situação de equilíbrio foi calculada utilizando ondas planas e com grande desvio quando comparado aos dados na região de menor número de onda por Moreira et al. (2015).

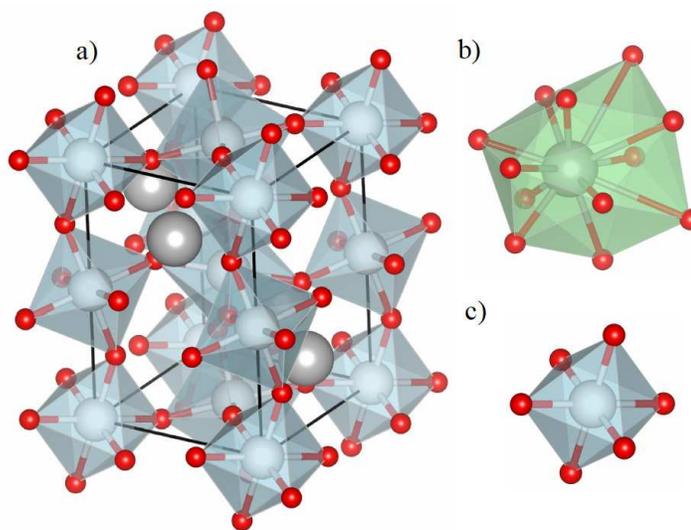


Figura 17 – a) estrutura do estanato de cálcio, CaSnO_3 , grupo espacial $Pbnm$; b) cubo-octaedro distorcido CaO_{12} c) octaedro SnO_6

Várias características da resposta espectroscópica deste mineral ainda são desconhecidas, como a exata atribuição das bandas de todos os modos fônicos, a decomposição da simetria do espectro Raman para o monocristal e a evolução sob pressão do espectro IV. Utilizando as recentes implementações feitas no programa CRYSTAL14 (DOVESI et al., 2014b; DOVESI et al., 2014a) no que tange a avaliação analítica do esquema implementado, para cálculo dos números de onda e intensidades nos espectros (IV e Raman),(MASCHIO et al., 2012; MASCHIO et al., 2013) neste capítulo, será apresentado um estudo estrutural, elástico e espectroscópico do CaSnO_3 sob pressão até 25 GPa. Um *setup* computacional consistindo de um conjunto de bases do tipo orbitais gaussianos e funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1993) foi empregado. A maior parte dos modelos aqui adotados já foram aplicados com sucesso no estudo estrutural, dielétrico, elástico, piezoelétrico e espectroscópico de outras perovskitas ABO_3 como: SrTiO_3 (ERBA et al., 2013a) e BaTiO_3 .(MAHMOUD et al., 2014b) O esquema de simulação do espectro Raman recentemente implementado, como combinado com os demais esquemas mencionados anteriormente, já mostrou prover resultados confiáveis para um largo número de materiais.(PRENCIPE et al., 2014; DOVESI et al., 2014a) Diversos algoritmos, como implementados no programa CRYSTAL14, para a

determinação teórica de diversas propriedades de materiais cristalinos são aqui combinadas com a intenção de descrever de forma confiável a perovskita ortorrômbica CaSnO_3 em altas pressões: equação de estados,(ERBA et al., 2014a; LACIVITA et al., 2014) tensor elástico,(ERBA et al., 2014b; ERBA et al., 2015d) resposta dielétrica,(FERRERO et al., 2008) frequência fonônica (ERBA et al., 2013c) e intensidades nos espectros IV e Raman.(MASCHIO et al., 2012; MASCHIO et al., 2013)

4.2 Modelo Computacional

O programa CRYSTAL14 foi utilizado para todos os cálculos reportados nesse estudo.(DOVESI et al., 2014a) O funcional híbrido B3LYP (20% Hartree-Fock/Funcional da densidade termo de troca e correlação) e o conjunto de bases Gaussiano *All-electron* GTF foram utilizadas. Os átomos Ca, Sn e O são descritos por $8(s)6511(sp)21(d)$,(VALENZANO et al., 2006) $9(s)763111(sp)631(d)$ (SENSATO et al., 2012) e $6(s)2111(sp)1(d)$ (BAIMA et al., 2013) com contração de primitivas GTFs, respectivamente.

Como implementado no programa CRYSTAL, as somas infinitas Coulombicas e de troca foram truncadas de acordo com 5 parâmetros, colocados em condições severas (default 6 6 6 6 12) de convergência 10, 10, 10, 10, 20 (essa seleção é feita a partir do critério de *overlap*, a primeira e a segunda referente a parte Coulombica de *overlap* e penetração, a terceira *overlap* to tipo HF e a quarta e quinta referente ao *pseudo-overlap* das séries de troca).(DOVESI et al., 2014b) O fator “shrink” da rede foi definido como 6 no espaço recíproco, que corresponde a 64 pontos \mathbf{k} na zona irreduzível de Brillouin. As técnicas de integração para a descrição das contribuição de troca-correlação dentro da DFT foi feita utilizando a palavra-chave XXLGRID.(DOVESI et al., 2014b) A convergência do campo auto-consistente (SCF) foi colocada em alta convergência 10^{-10} hartree para otimização de geometria e 10^{-11} hartree para cálculo de fônon e equação de estados. Para o cálculo da EOS a energia do sistema foi minimizada em 21 volumes diferentes em um alcance de -15% de compressão a +15% de expansão com respeito ao volume de equilíbrio V_0 .

As configurações em equilíbrio e deformadas foram otimizadas utilizando gradientes analíticos de energia calculados com respeito às coordenadas atômicas e parâmetros de rede ou apenas coordenadas atômicas (construção do volume),respectivamente.(DOLL, 2001; DOLL; SAUNDERS; HARRISON, 2001) Uma técnica quase-Newtoniana, combinada com o algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) foi usada para a atualização da Hessiana.(BROYDEN, 1970; FLETCHER, 1970; GOLDFARB, 1970; SHANNO, 1970) A convergência foi checada em ambos: componentes do gradiente e o deslocamento atômico; as tolerâncias correspondentes à raiz média quadrática (RMS) foram colocadas mais severas que os valores *default* para a simples otimização: 0.0001 a.u. e 0.0004 a.u., respectivamente.

No presente estudo, os parâmetros para aquisição do espectro Raman foram: $T =$

298.15 K e ω_L correspondente a 514 nm, que são os mesmos parâmetros utilizados no experimento de [Kung, Lin e Lin \(2011\)](#), no qual os cálculos são baseados. As intensidades relativas do Raman foram calculadas analiticamente explorando um esquema recentemente implementado no programa CRYSTAL14. ([MASCHIO et al., 2012](#); [MASCHIO et al., 2013](#)) Ambos esquemas são baseados na solução das equações de *Coupled-Perturbed-Hartree-Fock/Kohn-Sham* (CPHF/KS) de primeira e segunda ordem. ([FERRERO et al., 2008](#)) A partir da equação (3.13), é possível observar que seis espectros Raman independentes simetricamente podem ser calculados para o monocristal, correspondentes aos seis componentes independentes do tensor polarizabilidade.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Propriedades estruturais e elásticas

Antes de discutir o efeito da pressão nas propriedades espectroscópicas, as propriedades estruturais até uma pressão de ≈ 25 GPa são reportadas e estes dados são comparados com dados da literatura, tanto experimentais quanto estudos computacionais prévios. Para tanto, a aproximação EOS foi adotada (ver Seção 3.2.1 para mais detalhes), para obtenção das relações pressão-volume da perovskita CaSnO_3 .

São apresentados, na Figura 18, a razão V/V_0 e os valores absolutos dos três parâmetros de rede independentes, a , b e c , do estanato de cálcio, em função da pressão. Os valores calculados são apresentados como linhas contínuas e comparados principalmente com dados precisos de difração de raios-X de monocristal, ([KUNG; ANGEL; ROSS, 2001](#)) apresentado como símbolos. A figura claramente mostra que os cálculos em nível B3LYP superestimam levemente os comprimentos dos três parâmetros de rede (por 0.5%, 1.2% e 0.9% a pressão zero para a , b e c , respectivamente). A inclusão da energia do ponto zero (ZPM) e outras propriedades térmicas (nesta seção negligenciados) poderiam corrigir (*a posteriori*) os parâmetros de rede calculados. No entanto, a dependência da pressão mostrou elevada correlação com os dados experimentais, como pode ser visto pela concordância dos valores relativos V/V_0 comparados com os dados de [Kung, Angel e Ross \(2001\)](#) Outros dados experimentais também são apresentados na figura com relação à razão V/V_0 obtidas por experimentos de difração de raios-X do material policristalino ([KUNG; LIN; LIN, 2011](#)) (símbolos vazios) que apresentam um desvio significativo tanto dos dados experimentais quanto dos valores calculados.

Como introduzido na seção 3.2.1, quatro diferentes expressões de EOSs foram utilizadas para fazer o *fitting* dos dados de energia-volume. Diferentes EOSs promovem valores bem similares: o *bulk modulus* é predito em 179 GPa, e sua derivada com relação pressão encontra-se entre 4,0 e 4,1, com volume de equilíbrio em $252,5 \text{ \AA}^3$. Na tabela 1, os parâmetros computados são comparados com os dados experimentais disponíveis, bem como

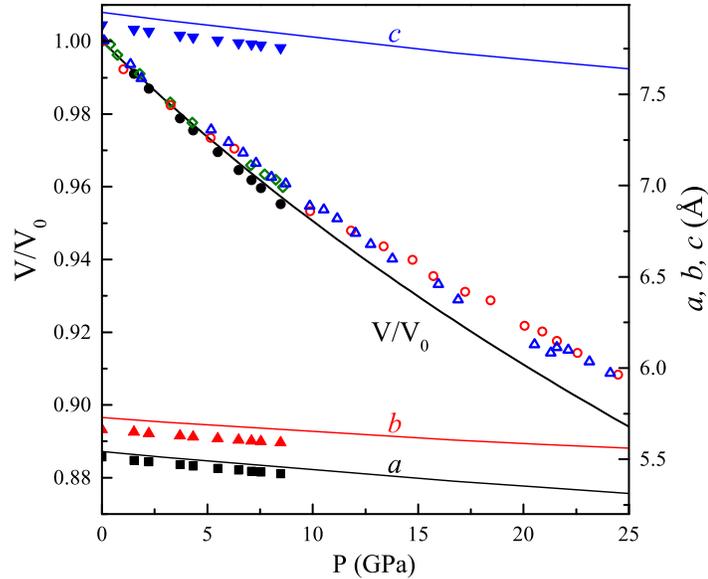


Figura 18 – Evolução sob pressão (escala da direita) dos três parâmetros de rede a , b e c e (escala esquerda) a razão V/V_0 para a perovskita CaSnO_3 com grupo espacial $Pbnm$. Linhas contínuas representam os valores computados. Os dados experimentais são retirados de Kung *et al.* (KUNG; ANGEL; ROSS, 2001) a partir de medidas de difração de raios-X e são reportados em símbolos cheios (quadrados para a , triângulos para b , triângulos invertidos para c e círculos para V/V_0). Para V/V_0 , outros dados experimentais retirados de Kung, Lin e Lin (2011) referentes a amostras policristalinas são colocados como símbolos vazios (os símbolos diferentes são referentes a diferentes varreduras).

Tabela 1 – *Bulk modulus* no equilíbrio, K_0 , sua derivado com relação à pressão, K'_0 e o volume de equilíbrio V_0 do CaSnO_3 calculados pela aproximação EOS e comparado com dados experimentais (em temperatura ambiente) e dados calculados da literatura.

	K_0 (GPa)	K'_0	V_0 (\AA^3)
Exp.(SCHNEIDER; LIU; LI, 2008)	166	5,4	-
Exp.(KUNG; ANGEL; ROSS, 2001)	163	5,6	246,1
Este trabalho (B3LYP)	179	4,0 - 4,1	252,5
Yangthaisong (2013) (LDA)	200	-	232,6
Yangthaisong (2013) (GGA)	182	-	241,7
Tsuchiya e Tsuchiya (2006) (LDA)	172	3,5	243,7
Cherrad et al. (2013) (LDA)	182	-	235,5

alguns dados calculados da literatura. Como esperado, as determinações experimentais do *bulk modulus* são inferiores aos calculados. Isto, em parte, é pelo fato de que os dados calculados são referentes a 0 K de temperatura e, além dos efeitos da ZPM, que são conhecidos por reduzir *bulk moduli* e aumentar os volumes de equilíbrio.(ERBA, 2014)

No entanto, surpreendentemente, dado a descrição satisfatória da dependência de V/V_0 com a pressão, os valores de K'_0 aqui apresentados são significativamente inferiores quando comparados aos dados experimentais (que oscila entre 5,4-5,6). Os resultados de cálculos prévios em DFT subestimam bastante o volume de equilíbrio (mais ainda para o nível LDA que para o GGA) e superestima correspondentemente o *bulk modulus* (com valores entre 182-200 GPa), com exceção dos valores do primeiro estudo LDA realizado por [Tsuchiya e Tsuchiya \(2006\)](#) que apresentam valores em maior concordância com o experimento.

Com o intuito de verificar os resultados das determinações EOS para o *bulk modulus*, K^{EOS} , do estanho de cálcio, os tensores elástico completos de quarta ordem foram calculados, seguindo o procedimento comentado na seção 3.2.2), do qual uma estimativa independente, K^{elast} , pode ser obtida para o *bulk modulus*. Como já discutido, a partir do conhecimento do tensor elástico, uma variedade de propriedades elásticas podem ser deduzidas. O esquema médio Voigt-Reuss-Hill (VRH) produz expressões para computar o *bulk* e *shear moduli* (\bar{K} e \bar{G} , respectivamente) médios, para um agregado policristalino isotrópico, a partir das constantes elásticas e compliância (*compliance* em inglês). ([HILL, 1963](#)) Destas propriedades, o módulo de Young, E , e o coeficiente de Poisson, σ , podem ser definidos como:

$$E = \frac{9\bar{K}\bar{G}}{3\bar{K} + \bar{G}} \quad \text{e} \quad \sigma = \frac{3\bar{K} - 2\bar{G}}{2(3\bar{K} + \bar{G})}. \quad (4.1)$$

Valores médios das velocidades de ondas sísmicas transversal (*shear*) e longitudinal também podem ser calculadas a partir de \bar{K} , \bar{G} e da densidade ρ do cristal como em [Ottonello et al. \(2010\)](#):

$$\bar{v}_s = \sqrt{\frac{\bar{G}}{\rho}} \quad \text{e} \quad \bar{v}_p = \sqrt{\frac{\bar{K} + 4/3\bar{G}}{\rho}}. \quad (4.2)$$

Tabela 2 – Propriedades estáticas em equilíbrio do CaSnO_3 . Constantes elásticas do monocristal, C_{vu} (em GPa), e média isotrópica policristalina do *bulk modulus* \overline{VRH} , \overline{K} (em GPa), *shear modulus*, \overline{G} (em GPa), *Young modulus*, \overline{E} (em GPa), *Poisson ratio*, $\overline{\sigma}$ (adimensional), velocidades sísmicas longitudinais e transversais, \overline{v}_p e \overline{v}_s (em km/s). Os dados experimentais encontram-se a temperatura ambiente.

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	\overline{K}	\overline{G}	\overline{E}	$\overline{\sigma}$	\overline{v}_p	\overline{v}_s
Exp.(SCHNEIDER; LIU; LI, 2008)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	166	88	-	-	7.28	4.02
Exp.(KUNG; ANGEL; ROSS, 2001)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	163	89	-	-	-	-
Este estudo (B3LYP)	325	304	289	85	98	102	110	130	109	179	95	242	0.28	7.48	4.16
Cherrad et al. (2013) (LDA)	285	335	318	104	85	107	138	107	107	182	-	-	-	-	-
Yangthaisong (2013) (LDA)	340	348	347	133	117	111	131	132	121	182	111	-	-	-	-
Yangthaisong (2013) (GGA)	325	323	318	129	118	100	108	116	111	200	115	-	-	-	-

Todas essas propriedades elásticas são reportadas na Tabela 6 e comparadas com os dados experimentais disponíveis e os valores calculados da literatura. Vale salientar que, o valor do *bulk modulus* obtido a partir da avaliação dos tensores elásticos, 179 GPa, concorda perfeitamente com aquele encontrado a partir das diferentes EOSs, 179 GPa, assim confirmando uma excelente correspondência de todos os algoritmos utilizados. Como já observado para o *bulk modulus*, os dados calculados para o módulo de cisalhamento (*shear modulus*), \bar{G} , é levemente superestimado (95 GPa comparado aos valores experimentais de 88-89 GPa). Schneider, Liu e Li (2008), no seu estudo de velocidade ultrassônica, reportaram valores experimentais de \bar{v}_p e \bar{v}_s , que quando comparados os dados calculados, também apresentam leve superestimação: 7,48 km/s com relação a 7,28 km/s para \bar{v}_p , e 4,16 km/s com relação a 4,02 km/s para \bar{v}_s . Dadas as relações (4.2), esta superestimação das velocidades de onda sísmicas pode ser entendida em termos da superestimação do módulo elástico e do volume de equilíbrio (e assim, a leve subestimação da densidade ρ do sistema). Nenhum dado experimental de constantes elásticas de um monocristal para o CaSnO_3 foi encontrado, para que fosse possível fazer uma comparação. Todos os estudos retirando os realizado em nível GGA por Yangthaisong (2013) correspondem em ordem relativa com os diferentes *subsets* das constantes elásticas: constantes diagonais (C_{11} , C_{22} e C_{33}) são maiores que as não diagonais (*off-diagonal*) (C_{12} , C_{13} e C_{23}) que são por sua vez, maiores que as de cisalhamento (*shear*) (C_{44} , C_{55} e C_{66}).

Pode-se então ilustrar, brevemente, a influência da pressão sobre as principais distâncias interatômicas do estanato de cálcio, $Pbnm$. As duas subunidades mais importantes no CaSnO_3 são os octaedros SnO_6 e os cuboctaedros distorcidos CaO_{12} (ver Figura 17 para a representação gráfica das duas subunidades). O sítio do Ca, que em uma perovskita perfeitamente cúbica encontra-se em um sítio CaO_{12} , no grupo espacial $Pbnm$ encontra-se distorcido e pode ser considerado como um poliedro CaO_{12} ou um poliedro CaO_8 . As subunidades CaO_{12} (ou CaO_8) apresentam maior propensão à compressibilidade quando comparada as subunidades SnO_6 . (ZHAO; ROSS; ANGEL, 2004) Na figura 19, estão dispostas as distâncias interatômicas simetricamente independentes de ambos os sítios do estanato de cálcio, em função da pressão. As linhas foram usadas para apresentar os dados calculados, que são comparados com os dados experimentais disponíveis de Zhao, Ross e Angel (2004), até 7 GPa. A partir da análise das três distâncias Sn–O independentes da subunidade SnO_6 (praticamente indistinguíveis nessa escala) e das 5 menores distâncias Ca–O independentes da subunidade CaO_8 , pode-se ver claramente que: i) todas as distâncias são levemente superestimadas, como esperado, devido à superestimação do volume; ii) a inclinação de cada distancia com relação à pressão encontra-se em notável acordo com os dados experimentais; iii) A compressibilidade das ligações Ca–O são maiores que as Sn–O. Isto pode ser discutido em termos do grau covalência T. De acordo com a partição da densidade de carga eletrônica de Mulliken, as cargas da rede são +1,6 (Ca), +1,7 (Sn) e -1,1 (O) $|e|$ e a população do *overlap* da ligação em torno de 0,03 e 0,15 $|e|$ para as ligações

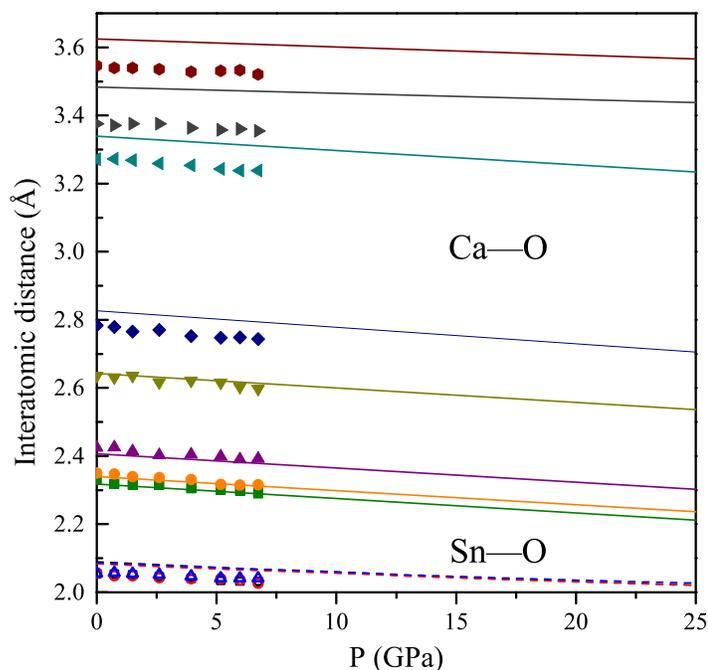


Figura 19 – (Algumas distâncias interatômicas para o estanato de cálcio $Pbnm$ em função da pressão. As linhas tracejadas e contínuas representam as distâncias calculadas Sn–O com relação à subunidade octaédrica SnO_6 e Ca–O da subunidade CaO_{12} , respectivamente. Dados experimentais até 7 GPa, de [Zhao, Ross e Angel \(2004\)](#) são apresentados como símbolos (símbolos cheios referem-se as 8 distâncias simetricamente independentes Ca–O e os símbolos abertos aos 3 Sn–O).

Ca–O e Sn–O, respectivamente, inferindo que as ligações Ca–O são essencialmente iônicas, enquanto as ligações Sn–O apresentam um forte caráter covalente. As três distâncias interatômicas Ca–O mais longas ($> 3,2 \text{ \AA}$) são propriamente referentes ao poliedro CaO_{12} (não ao poliedro CaO_8), sendo bastante superestimados, mas como discutido por [Zhao, Ross e Angel \(2004\)](#) não estão diretamente relacionados a compressibilidade da estrutura, em vez disso, estão relacionados às inclinações dos octaedros da rede.

Bem como a interpretação da Figura 19, a tabela 3 traz os dados de compressão das ligações. Com os valores é fácil observar que o SnO_6 composto pelas 3 ligações Sn–O, é menos afetado que as 5 primeiras ligações do CaO_8 , no entanto como já citado por [Zhao, Ross e Angel \(2004\)](#), as 3 ligações maiores do Ca–O, que no presente caso em nível B3LYP, são as piores, estão atreladas ao sítio CaO_{12} , surpreendentemente chegam a apresentar compressões menores que a do SnO_6 .

Como observação final, nota-se também que a descrição atual da estrutura eletrônica de estanato de cálcio se assemelha à experimental, com um *band gap* calculado de 4,87 eV com relação aos valores experimentais de 4,40 eV ([MIZOGUCHI; ENG; WOODWARD, 2004](#)) e 4,44 eV. ([ZHANG; TANG; YE, 2007](#)) A este respeito, como esperado, o *setup*

Tabela 3 – Diferença das distâncias interatômicas para o estanato de cálcio $Pbnm$ entre 0 e 25 GPa. A diferença das ligações, Δ_{dist} , é dada em Å % para as ligações não simétricas Sn—O e Ca—O, dessa forma, o número de ligações, N. Lig., são 3 e 8, respectivamente. As ligações foram organizadas de forma crescente, referente ao comprimento de ligação, de 1 a N (N é igual a 3 para o caso Sn—O e 8 para o caso Ca—O).

Ligação	N. Lig.	Δ_{dist} (Å)	Δ_{dist} (%)
Sn—O	1	-0.063	-3.039
	2	-0.060	-2.896
	3	-0.070	-3.337
Ca—O	1	-0.107	-4.626
	2	-0.104	-4.435
	3	-0.105	-4.358
	4	-0.107	-4.058
	5	-0.122	-4.324
	6	-0.105	-3.155
	7	-0.045	-1.304
	8	-0.060	-1.649

computacional presente, baseado no funcional híbrido B3LYP, possui melhor descrição teórica quando comparado aos cálculos DFT precedentes com respeito à estrutura eletrônica do CaSnO_3 , as quais, nos níveis LDA e GGA subestimavam largamente os valores do *band gap*, no intervalo de 1,95-3,10 eV. (HENRIQUES et al., 2007; YANGTHAISONG, 2013; CHERRAD et al., 2013)

4.3.2 Propriedades Espectroscópicas

Nesta seção, as propriedades espectroscópicas do CaSnO_3 (espectros IV e Raman) são apresentadas como calculado em nível B3LYP em função da pressão. A célula unitária do estanato de cálcio $Pbnm$ contém 20 átomos. As 57 frequências vibracionais correspondentes (excluindo as três translações) foram calculadas seguindo o procedimento descrito na seção 3.2.4 através da diagonalização da matriz dinâmica da equação (3.12). As propriedades simétricas de todos os modos fônon podem ser descritas em termos da seguinte partição da representação redutível construída com base nas coordenadas cartesianas dos átomos na célula:

$$\Gamma_{total} = 7A_g \oplus 5B_{1g} \oplus 5B_{2g} \oplus 7B_{3g} \oplus 8A_u \oplus 9B_{1u} \oplus 9B_{2u} \oplus 7B_{3u} . \quad (4.3)$$

Todos os modos fônon são não-degenerados. Entre eles, 25 são ativos no IV (B_{1u} , B_{2u} e B_{3u}) e 24 ativos no Raman (A_g , B_{1g} , B_{2g} e B_{3g}). De todos os 24 modos ativos no

Raman, estudos experimentais prévios de espalhamento Raman de amostras policristalinas detectavam apenas de 9 a 12 modos. (MCMILLAN; ROSS, 1988; KUNG; LIN; LIN, 2011; TARRIDA; LARGUEM; MADON, 2009; ZHANG; TANG; YE, 2007) A caracterização do espectro IV é muito mais pobre: apenas 5 bandas, em 25, foram apresentadas por Zheng et al. (2012), entre as quais apenas 3 encontram certa correspondência com os dados calculados aqui apresentados. O cálculo computacional presente, obviamente apresenta todos eles. Uma animação gráfica de todos os modos vibracionais está disponível em www.crystal.unito.it/supplementary-materials.php, que permite uma atribuição de modos detalhada. Intensidades IV e Raman foram calculadas analiticamente, usando a aproximação CPHF/KS, como brevemente introduzido na seção 3.2.4. No que diz respeito a dependência da resposta espectroscópica com a pressão, de um ponto de vista experimental, um estudo detalhado do espectro Raman foi investigado até 20 GPa, (KUNG; LIN; LIN, 2011), sendo que não foram encontrados dados experimentais ou mesmo teóricos para o espectro IV.

Antes de discutir a evolução dos espectros sob pressão, serão discutidos primeiramente os espectros a pressão zero e a comparação com os dados experimentais disponíveis. Na Figura 20, são apresentados os espectros IV e Raman a pressão zero, para o estanho de cálcio (curvas vermelhas).

Com relação ao espectro IV, um estudo recente de Zheng et al. (2012) reportou um espectro IV de transmitância do CaSnO_3 no intervalo de 400-2000 cm^{-1} . Como antecipado, apenas 5 modos foram reportados (cujas posições são representadas no espectro por linhas tracejadas verticais no painel superior da Figure 20) e atribuídos, por tentativa, a modos de alongamentos referentes às ligações Sn–O e vibrações dos octaedros SnO_6 . Dessas 5 bandas, apenas 3 correspondem de alguma forma, aos dados calculados desse trabalho: em 432 cm^{-1} , 501 cm^{-1} e 643 cm^{-1} . Esses últimos picos têm sido encontrados mais frequentemente na literatura, e possuem maior correspondência ao espectro IV simulado. As outras duas reportadas experimentalmente (em 559 cm^{-1} e 876 cm^{-1}) não encontram qualquer correspondência com o espectro calculado nesse trabalho e podem ser, provavelmente, relacionados a fases secundárias no registro do espectro. Boa parte da “impressão digital” do CaSnO_3 , no entanto, é encontrada abaixo de 400 cm^{-1} (ver painel superior da figura), uma região não explorada por Zheng et al. (2012). No geral, a caracterização experimental do espectro IV é bastante pobre, e uma descrição mais rica para comparação calculado *vs.* experimental está disponível, no momento, apenas para o espectro Raman.

No painel inferior da figura 20, o espectro Raman total calculado (curvas vermelhas) é comparado com as determinações experimentais de Kung, Lin e Lin (2011) de seus dados de espalhamento Raman em uma amostra policristalina (curva preta). Se aplicado um *redshift* de 18 cm^{-1} aos dados calculados do espectro, o acordo entre os dois pode

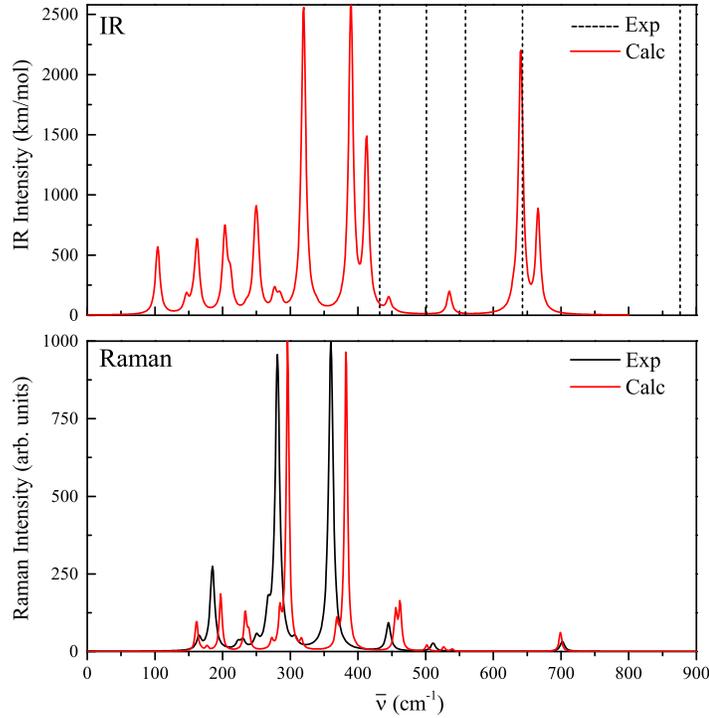


Figura 20 – Espectros IV e Raman calculados do estanato de cálcio a pressão zero (linha vermelha). No painel superior, número de onda experimentais determinados por medidas IV (ZHENG et al., 2012) são colocadas como linhas tracejadas verticais. No painel inferior, o espectro Raman experimental medido por Kung, Lin e Lin (2011) é reportado (linha preta).

Tabela 4 – Números de onda $\bar{\nu}_0$ (em cm^{-1}) a pressão zero e inclinação $d\bar{\nu}/dP$ (em $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) de suas dependências com a pressão para os modos selecionados (*i.e.* os dados encontrados experimentalmente) do CaSnO_3 . Dados experimentais retirados de Kung, Lin e Lin (2011)

Mode	$\bar{\nu}_0$		$d\bar{\nu}/dP$	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
#1 A_g	163	161	2,28	2,13
#2 A_g	183	197	1,29	1,07
#3 B_{1g}	227	233	1,65	1,50
#4 B_{3g}	245	272	2,86	2,24
#5 A_g	264	284	2,67	1,89
#6 A_g	278	296	1,94	1,74
#7 A_g	358	382	4,35	3,82
#8 A_g	443	462	3,06	2,84

ser considerado ainda mais satisfatório, com relação a localização relativa dos picos e à intensidade. O espectro é dominado por dois picos de alta intensidade em aproximadamente

270 cm^{-1} e 360 cm^{-1} com intensidades bastante similares. No entanto, é interessante observar que a informação contida nos dados simulados dos espectros monocristalinos possuem maior conteúdo informativo que aqueles obtidos por amostras policristalinas. O espectro Raman total do estanato de cálcio pode, de fato, ser decomposto em seis componentes direcionais (cada uma correspondendo a um elemento independente do tensor polarizabilidade, ver equação 3.13) com contribuições de modo fonônico específico de uma dada simetria (representações irredutíveis do grupo). Na figura 21, o espectro direcional é apresentado. Em todos os painéis, exceto o inferior, espectros vermelhos apresentam a intensidade relativa com relação a componente xx (painel inferior).

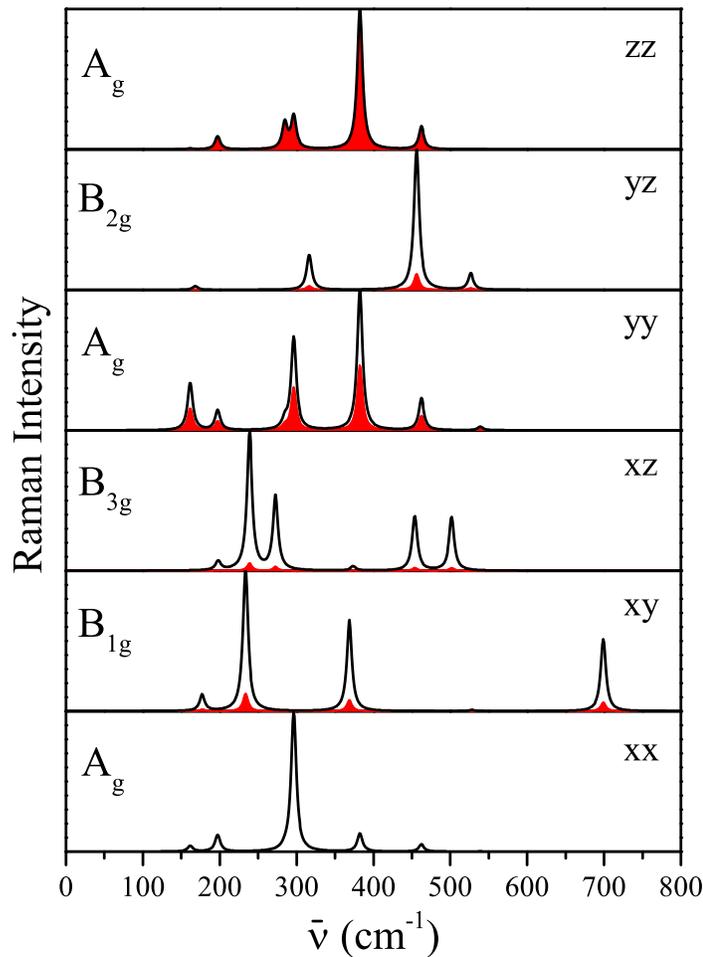


Figura 21 – Espectro Raman direcional calculado para o monocristal da perovskita CaSnO_3 com comprimento do laser 514 nm e 298.15 K. Definições das curvas, descritas no texto.

As linhas pretas apresentam os espectros, em que os picos mais intensos de todos os painéis são normalizados com o mesmo valor para destacar os aspectos dos componentes menos intensos. Os componentes diagonais xx , yy e zz surgem a partir dos modos fonônicos A_g enquanto os modos das componentes não-diagonais, xy , xz e yz , a partir dos modos

fônon B_{1g} , B_{3g} e B_{2g} , respectivamente. Os componentes diagonais são muito intensos, xx e zz mais ainda que yy e são essencialmente responsáveis pelos dois picos de alta intensidade mencionados anteriormente para o espectro total. Os componente não-diagonais apresentam baixa intensidade, especialmente no caso da direção xz . Estas previsões teóricas poderiam ser verificadas por medidas altamente precisas de espalhamento Raman direcional de uma amostra monocristalina, como aquelas apresentadas para a perovskita CaTiO_3 .(MCMILLAN; ROSS, 1988)

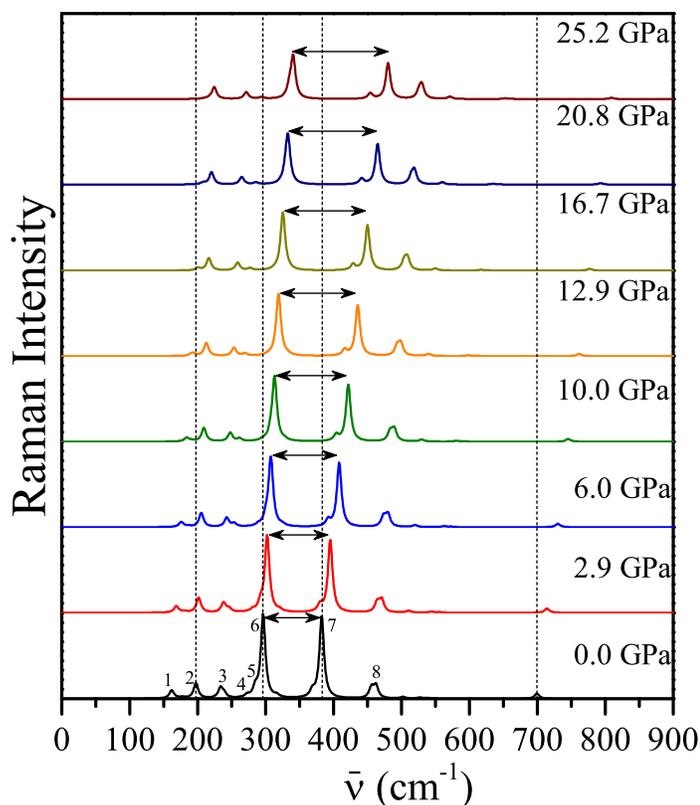


Figura 22 – Evolução sob pressão, até 25 GPa, dos espectros Raman calculados para o CaSnO_3 . As intensidade em todas as pressões são relativas ao calculo realizado a pressão zero. O comprimento das flechas horizontais representam os valores experimentais da separação entre dois picos mais intensos do espectro, como obtido através do *fitting* dos dados medidos por Kung, Lin e Lin (2011). As linhas tracejadas verticais são apenas guias visuais. Na pressão zero, os picos selecionados são identificados de acordo com a tabela 4.

Com o entendimento das propriedades espectroscópicas a pressão zero, pode-se analisar o efeito da pressão na resposta espectroscópica do estannato de cálcio. No seu trabalho recente, Kung, Lin e Lin (2011) registraram o espectro Raman do CaSnO_3 policristalino sob pressão até 20 GPa. Na pressão zero, eles puderam identificar 10 picos os quais, no entanto, foram reduzido a 8 na célula de pressão, assim restringindo o extensão explorada para 0-550 cm^{-1} . Para estes 8 picos, eles puderam determinar a inclinação

$d\bar{\nu}/dP$ (dependência da pressão de um número de onda correspondente). Estes dados são apresentados na Tabela 4 e comparados com os dados calculados. Números de onda experimentais e calculados a pressão zero, $\bar{\nu}_0$, são também apresentados, em conjunto com a presente atribuição de simetria. A partir da análise da tabela, é possível deduzir que: i) independentemente do primeiro pico, como já mencionado anteriormente, os valores calculados apresentam um *blueshift* entre 15-20 cm^{-1} com respeito aos valores experimentais; ii) a dependência da pressão dos números de onda calculados foi avaliada como possuindo notável correlação com os dados experimentais, em particular com relação às inclinações relativas entre esses modos. Se esses 8 modos forem dispostos em ordem decrescente com relação à diminuição da inclinação, de fato, obtêm-se $\#7 \gg \#8 > \#4 > \#5 > \#1 > \#6 > \#3 > \#2$ de acordo com o experimento e $\#7 \gg \#8 > \#4 > \#1 > \#5 > \#6 > \#3 > \#2$ a partir dos dados calculados.

Na Figura 22, o espectro Raman total em função da pressão é apresentado para o CaSnO_3 . Em cada pressão, a seta dupla representa a separação experimental entre os dois picos mais intensos do espectro, como obtido pelo *fitting* dos dados de Kung, Lin e Lin (2011). Comparando a separação entre os modos calculada com a experimental (KUNG; LIN; LIN, 2011), é claramente visível que os cálculos aqui apresentados possuem uma descrição precisa da evolução do espectro com relação à pressão. As linhas verticais tracejadas são guias visuais alinhadas com relação aos picos em pressão zero. Todos os picos no espectro sofrem um *blueshift* com o aumento da pressão, devido ao encurtamento das ligações, mas com diferentes velocidades. Se considerado por um instante, os dois picos mais intensos do espectro (modos $\#6$ e $\#7$ na tabela 4); é claramente observado como o segundo modo varia mais rapidamente comparado ao primeiro (com uma velocidade $d\bar{\nu}/dP$ de 3,82 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ em comparação a 1,74 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$, como apresentado na tabela 4). Como consequência, a separação entre os dois aumenta com o aumento da pressão. O pico pequeno que aparece em torno de 700 cm^{-1} (que não era detectado pelo experimento de Kung, Lin e Lin (2011)) é o mais rápido, evoluindo com uma velocidade de 4,22 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ enquanto o mais lento é o pico em torno de 200 cm^{-1} com uma velocidade de apenas 1,07 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$. A intensidade Raman diminui como função da pressão para todos os picos do espectro, exceto o $\#8$ que apresenta uma intensidade praticamente constante com relação à pressão, de acordo com as evidências experimentais. As intensidades dos picos diferentes variam diferentemente com a pressão. Em particular, o pico $\#7$ diminui muito mais que o pico $\#6$, novamente de acordo com os dados apresentado por Kung, Lin e Lin (2011). Dada a descrição razoavelmente satisfatória da dependência do espectro Raman com a pressão discutida acima, pode-se inferir que as predições aqui apresentadas são bastante confiáveis e constituem um ponto estimulante e útil para futuras medidas experimentais.

Como último ponto, é avaliada a evolução do espectro IV do CaSnO_3 com relação à pressão. Não foi encontrada, na literatura, nenhum dado experimental que pudesse ser

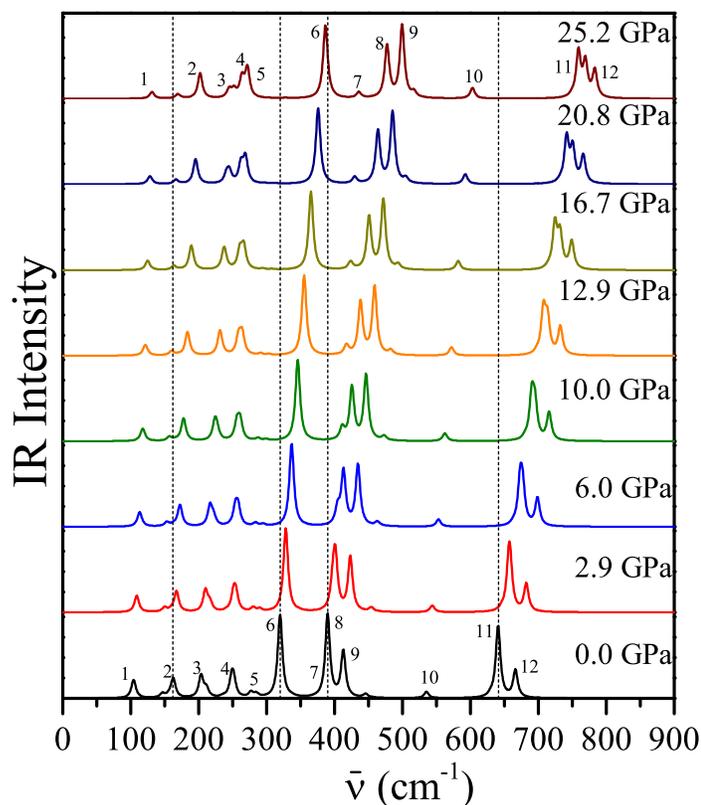


Figura 23 – Evolução sob pressão, até 25 GPa, dos espectros IV calculados para o CaSnO_3 . As intensidades em todas as pressões são relativas a pressão zero. As linhas verticais são apenas guias visuais. Nos espectros a pressão zero e 25 GPa, picos selecionados são rotulados para facilitar a discussão do texto.

comparado. Na figura 23, o espectro IV calculado é apresentado em 8 diferentes pressões de zero a 25 GPa. Os picos selecionados foram rotulados de #1 a #12 (em ambas as partes do espectro inferior e superior) para facilitar a discussão; os 13 picos restantes possuem baixa intensidade a pressão zero. A partir da figura é possível observar que, com o aumento da pressão, o espectro se torna mais estruturado; novos picos aparecem como o #7, um entre #11 e #12 e um próximo a #4. Todos os picos sofrem *blueshift* com o aumento da pressão mesmo que com diferentes velocidades. Dentre os picos selecionados, os mais lentos são #2 e #7 (com velocidades 1.59 e $1.77 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, respectivamente). Os picos com maiores *shifts* são #11 e #12 ($4.70 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) e #8 ($3.45 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$). Com relação à intensidade, nota-se que em geral esta diminui com a pressão, mas apenas com uma redução relativa (aproximadamente 10 % para os maiores picos). Uma característica interessante do espectro é a inversão da intensidade relativa dos picos #8 e #9 em aproximadamente 6 GPa.

4.4 Conclusão

A evolução da resposta espectroscópica sob pressão, até 25 GPa, do estanato de cálcio, CaSnO_3 , foi caracterizada por meio de algoritmos avançada usando a Teoria do funcional da densidades. A dependência dos números de onda fonônicos e intensidades infravermelhas (IV) e intensidades Raman com a pressão foi calculada e comparada com dados experimentais (quando disponíveis). 25 picos ativos IV e 24 Raman foram calculados, com respeito a 5 e 12 experimentalmente reportados. A descrição teórica da evolução sob pressão do espectro Raman apresentou grande correlação com os dados experimentais. Por estes motivos, espera-se que a dependência da pressão do espectro IV (que ainda não está disponível experimentalmente) possa ser tida como confiável e constituir um estímulo para novas medidas experimentais.

A fim de alcançar tal nível de caracterização, foi necessário o uso combinado de um grande número de algoritmos avançados (equação-de-estados, cálculo de tensor elástico, avaliação da frequência fônon, intensidades IV e Raman via o esquema *Coupled-Perturbed-Hartree-Fock/Kohn-Sham*), recentemente implementado no programa CRYSTAL14. Em particular, o cálculo analítico das intensidades nos espectros IV e Raman para sistema periódicos foi apenas disponibilizada recentemente e foi aqui aplicada pela primeira vez para investigar a dependência do espectro com relação a pressão. Uma metodologia computacional precisa, baseada em simulações DFT em nível de teoria B3LYP e usando funções de base Gaussianas, foi concebida para discutir de forma confiável muitas características estruturais, elásticas e espectroscópicas do estanato de cálcio sob pressão até 25 GPa.

5 Propriedades térmicas da perovskita ortorrômbica CaSnO_3 sob pressão através de cálculos Quase-Harmônicos

5.1 Introdução

No presente estudo, uma série de técnicas computacionais foram usadas para a inclusão dos efeitos de temperatura e pressão em diversas propriedades (estrutural, elástica, termodinâmica) para a fase ortorrômbica do perovskita CaSnO_3 . Um esquema recente desenvolvido (fully-automated), implementado na versão DESENVOLVEDOR do programa CRYSTAL14, foi usado para realizar cálculos quase-harmônicos (ALLEN; De Wette, 1969; BOYER, 1979), que permitem ir além da aproximação harmônica padrão da rede periódica e calcular efetivamente a expansão térmica da rede, *bulk modulus* dependente da temperatura, diferença entre calor específico a pressão constante e volume constante, *bulk modulus* adiabático, etc. (ERBA, 2014; ERBA et al., 2015g; ERBA et al., 2015b; ERBA et al., 2015a; ERBA et al., 2015c)

Essa interessante técnica pode ser de interesse para observar as propriedades mecânicas de um catalisador à temperatura de trabalho, por exemplo. Além disso, experimentalmente, é importante mencionar que o trabalho de Redfern et al. (2011) sugeriu que CaSnO_3 possui comportamento altamente quase-harmônico (sem a necessidade de uma descrição anarmônico explícita do sistema).

Aqui também serão tratados o efeito do funcional de troca-correlação da teoria do funcional da densidade (DFT) em diferentes propriedades (estrutural, térmica, elástica) é documentada considerando diferentes níveis de aproximações : de densidade local, a gradiente generalizado, a híbridos e híbridos com triagem Coulômbica.

A resposta elástica anisotrópica do sistema em função da pressão (em termos de constante elástica e velocidade sísmica direcional) é investigada (ERBA et al., 2014b; ERBA et al., 2014a; MAHMOUD et al., 2014a; LACIVITA et al., 2014; ERBA et al., 2015e). Mais ainda, a dispersão fonônica completa do sistema é calculada, o que permite a investigar outras propriedades termodinâmicas e a densidade de estados fonônica (ERBA et al., 2013c; BAIMA et al., 2015). A energia de Gibbs da formação do CaSnO_3 a partir dos dois óxidos simples CaO (cúbico) e SnO_2 (tetragonal) foram também avaliados em função da temperatura. Um esboço das estruturas dos três cristais é apresentado na Figura

24.

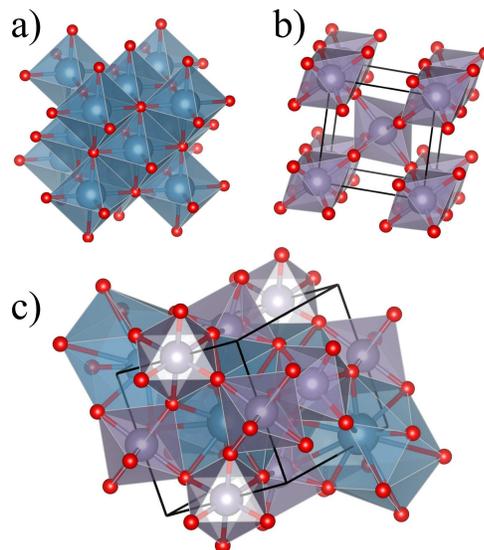


Figura 24 – Estruturas cristalinas a) CaO cúbico ($Fm\bar{3}m$), b) SnO_2 tetragonal ($P4_2/mnm$) e c) CaSnO_3 ortorrômbico ($Pbnm$). (MOMMA; IZUMI, 2011)

5.2 Metodologia Computacional

Todos os cálculos foram realizadas em uma versão DEVELOP (versão fechada para desenvolvedores) do programa CRYSTAL14 (DOVESI et al., 2014a). Um conjunto de bases gaussianos (GTF) foi adotado, onde os átomos Ca, Sn e O foram descritos por $8(s)6511(sp)21(d)$, $9(s)763111(sp)631(d)$ e $6(s)2111(sp)1(d)$, respectivamente (como já descritos no trabalho anterior). Sete diferentes funcionais DFT são adotados: SVWN(DIRAC, 1930; VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980), PBE(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), PBEsol(PERDEW et al., 2008), B3LYP(BECKE, 1993; LEE; YANG; PARR, 1988), PBE0(ADAMO; BARONE, 1999), HSE06(KRUKAU et al., 2006) and HISS(HENDERSON et al., 2007; HENDERSON et al., 2008).

Os valores de tolerância para avaliação das series infinitas Coulombica e de troca foram colocadas como “default” para todos os cálculos. O fator “shrinking” foi colocado como 8 que corresponde a uma amostragem de 125 pontos \mathbf{k} dentro da primeira zona de Brillouin do espaço recíproco. A convergência do procedimento SCF foi colocado a um valor restrito de 10^{-10} hartree. E assim como na seção anterior a otimização das estruturas foi realizada utilizando o algoritmo BFGS.

Os cálculos de dispersão fonônica foram realizados em supercélulas (SCs) de tamanhos diferentes sempre com o funcional PBE. Para CaO foram utilizadas, duas SCs de 216 e 512 átomos, para SnO_2 , duas contendo 384 e 750 átomos e para CaSnO_3 ,

duas com 160 e 540 átomos. As Propriedades quase-harmônicas do CaSnO_3 foram calculadas considerando uma variação do volume que se estende de -3% de compressão a +6% expansão com relação ao volume de equilíbrio, sendo que quatro volumes equidistantes são considerados nesse intervalo. Os cálculos quase harmônicos do CaO e SnO_2 foram realizados com células de 54 e 48 átomos, respectivamente.

5.3 Resultado e discussão

5.3.1 Descrição quase-harmônica

A expansão térmica do CaSnO_3 , obtida a partir dos cálculos de dinâmica de rede teoricamente determinados por meio da aproximação quase-harmônica são apresentados na Figura 25. O painel inferior da figura apresenta o volume da célula em equilíbrio em função da temperatura, até 1000 K, obtido com os sete diferentes funcionais DFT e comparado aos dados experimentais (símbolos vazios) (REDFERN et al., 2011; CHEN et al., 2010a). Fica claro que todos os funcionais proveem diferentes descrições, quando comparados com seus valores absolutos, mas similares em sua tendência, quando se observa a dependência com a temperatura. Como esperado, o funcional LDA subestima o volume da célula. Dois funcionais, o gradiente generalizado puro PBE e o híbrido global B3LYP, superestimam significativamente o volume enquanto os outros funcionais promovem uma descrição razoável da estrutura de equilíbrio. Os dois conjuntos de dados experimentais na figura mostram algumas discrepâncias entre elas, com relação à expansão da rede. Os dados de por Chen et al. (2010a), que apresenta uma expansão inferior, possuem maiores semelhanças com os dados calculados que os dados apresentados Redfern et al. (2011), que possuem uma expansão volumétrica mais acentuada.

A fim de ilustrar melhor a diferente descrição produzida pelos diferentes funcionais, o painel superior da Figura 25, apresenta o coeficiente de expansão térmica $\alpha_V(T) = 1/V(T)[\partial V(T)/\partial T]$. Embora todos os funcionais promovam uma descrição similar da expansão de rede da célula do CaSnO_3 , algumas diferenças minuciosas podem ser observadas: o funcional HISS apresenta a menor expansão térmica enquanto PBE apresenta o maior, seguido por PBEsol e B3LYP, que produzem uma descrição quase idêntica de α_V). Os outros três funcionais descrevem um comportamento incrivelmente similar entre eles.

A aproximação quase-harmônica representa uma ferramenta teórica efetiva para descrição estrutural e de propriedades elásticas médias de sólidos sob altas pressões e temperaturas simultaneamente, que em condições extremas assim, são difíceis de mensurar experimentalmente. Na Figura 26, a evolução térmica é apresentada até 2000 K, enquanto o coeficiente de expansão térmica, do *bulk modulus* isotérmico e os três parâmetros de rede independentes a , b e c , são apresentado em cinco pressões até 20 GPa, como obtido com

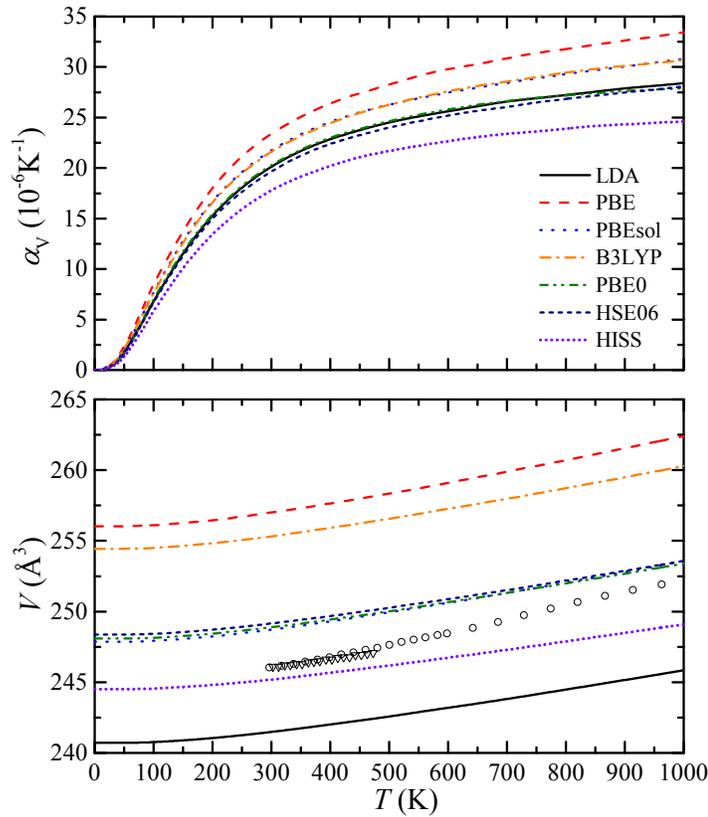


Figura 25 – Coeficiente de expansão térmica (painel superior) e volume da célula dependente da temperatura (painel inferior) do CaSnO_3 até 1000 K, calculado com os sete diferentes funcionais DFT. Os círculos e triângulos vazios são dados experimentais de Redfern et al. (2011) e de Chen et al. (2010a), respectivamente.

o funcional PBE. De um ponto de vista computacional, a dinâmica de rede do sistema foi avaliada em 15 volumes com -10% de compressão a 10% de expansão do volume de equilíbrio a pressão zero, volume a temperatura zero. Do painel superior da figura, é possível observar que a expansão térmica se comporta regularmente até 2000 K (com um pequeno desvio da linearidade), assim confirmando o grande caráter quase-harmônico do CaSnO_3 . Quando a pressão aumenta, obviamente a expansão térmica diminui e o coeficiente fica ainda mais regular e linear em altas temperaturas, como esperado, dado que a pressão tende a suprimir termos explicitamente anarmônicos no potencial da cela. A evolução do *bulk modulus* isotérmico em função da pressão e temperatura é dado qualitativamente no painel central da figura, onde o valor experimental em condições ambiente é dado como um círculo cheio (KUNG; ANGEL; ROSS, 2001). No painel inferior da figura, é documentada a expansão térmica, direcional, anisotrópica, do CaSnO_3 . Observa-se que os parâmetros a e c expandem mais que o b por um fator de 1,2.

Experimentalmente, um fator muito maior foi encontrado, 4,3, por Redfern et al.

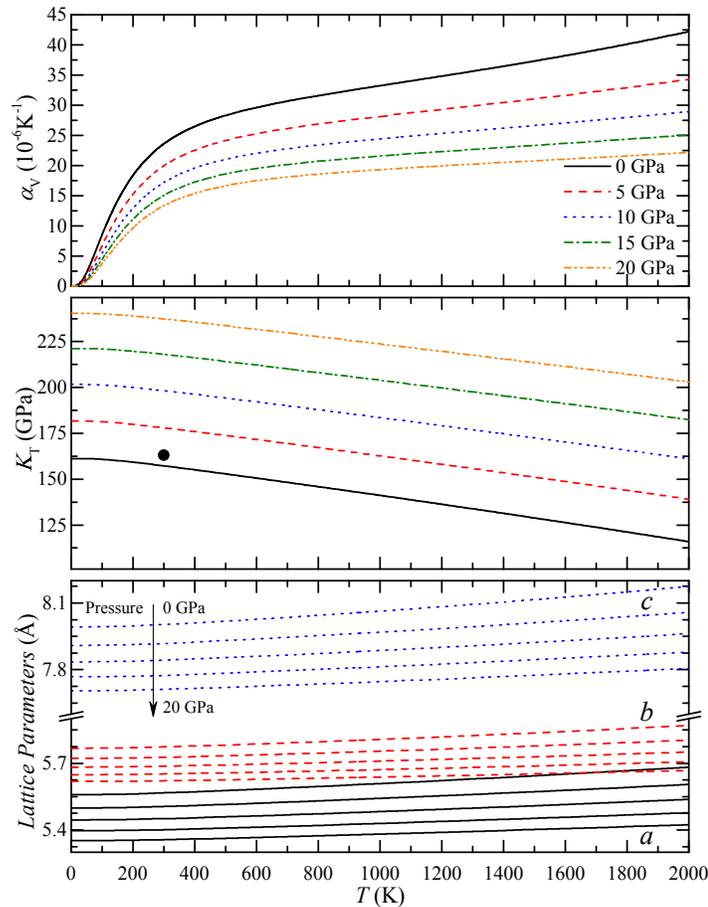


Figura 26 – Coeficiente de expansão térmica (painel superior), *bulk modulus* isotérmico (painel central) e os parâmetros de rede (painel inferior) do CaSnO_3 em função da temperatura, em 5 pressões diferentes de 0 até 20 GPa. No painel central, o círculo cheio representa o valor experimental *bulk modulus* isotérmico em condições ambiente (KUNG; ANGEL; ROSS, 2001). Todos os dados foram obtidos com o funcional PBE.

(2011), que é aparentemente maior que o esperado para um sistema como o CaSnO_3 , que não possui uma anisotropia estrutural tão grande. Essa grande anisotropia experimental é refletida na expansão térmica e é reportada na Figura 25 (em círculos vazios).

5.3.2 Dispersão fonônica e termodinâmica

As propriedades termodinâmicas requerem uma boa descrição da dispersão de fônons para obter um cálculo preciso em nível DFT. Nesta seção, propriedades termodinâmicas, harmônicas em convergência (calor específico a volume constante C_V e entropia S_V) e quase-harmônica (calor específico a pressão constantes C_P e entropia S_P) são apresentadas para a perovskita CaSnO_3 . Além disso, funções termodinâmicas de ambos CaO e SnO_2 foram estudados, com o propósito de determinar a energia de formação da seguinte reação

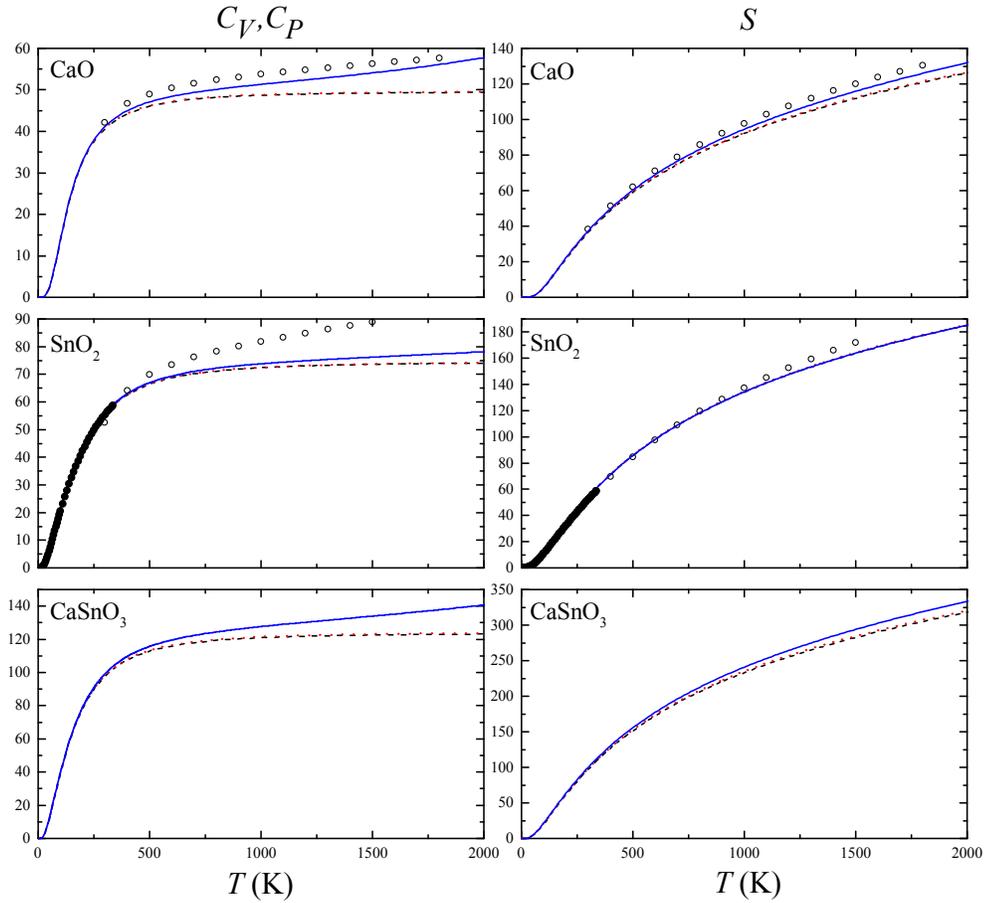
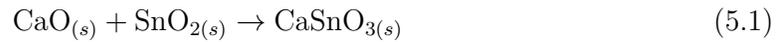


Figura 27 – Capacidades caloríficas (painel esquerdo) e entropia (painel direito) do CaSnO_3 , CaO e SnO_2 . Todos os dados estão em $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. No painel esquerdo, as linhas tracejadas e pontuais referem ao C_V e as linhas contínuas ao C_P , na direita, ao S_V e S_P , respectivamente. Os círculos cheios, dados experimentais de Gurevich et al. (2004) enquanto os vazios Robie, Hemingway e Fisher (1978).

de estado sólido (COFFEEN, 1953; TANAKA, 1942):



Essas funções termodinâmicas são reportadas na Figura 27 para os três sistemas até temperaturas de 2000 K. Propriedades harmônicas são obtidas com as maiores supercélulas consideradas (ver seção 5.2 para detalhes), que assegurarem a convergência total no que diz respeito à amostragem de dispersão de fônons dentro da zona de Brillouin. O calor específico de pressão constante quase-harmônica é obtido pela soma com a harmônica C_V , o termo $C_P(T) - C_V(T) = \alpha_V^2(T)K_T(T)V(T)T$, como derivado das quantidades quase-harmônicas dadas nas Figuras 25 e 26. Os dados experimentais de Gurevich et al. (2004) (círculos cheios) e de Robie, Hemingway e Fisher (1978) (círculos vazios) também são apresentados, quando disponíveis. Uma descrição satisfatória da entropia (um ingrediente chave para o

estudo da energia de formação), além de subestimar levemente em temperaturas muito altas. O calor específico do CaO também é razoavelmente descrito enquanto para o SnO_2 uma descrição pobre é obtida para o calor específico a pressão constante, devido a uma grande subestimação da expansão térmica (a aproximação quase-harmônica parece falhar drasticamente para este sistema). Os valores absolutos para C_V e C_P a temperatura ambiente (com unidade de $\text{J}/(\text{mol K})$) são: 40,77 e 41,18 para CaO; 55,92 e 56,06 para SnO_2 , e 98,24 e 99,26 para CaSnO_3 , respectivamente.

A energia de formação de Gibbs da reação de solução sólida (5.1) é dada na Tabela 5 em algumas temperaturas diferentes. A perovskita CaSnO_3 é encontrada como sendo termodinamicamente mais estável que os dois óxidos separados em todas as temperaturas, o que é consistente com o que é observado experimentalmente através da “irreversibilidade” do CaSnO_3 quando formado dos dois óxidos ou sais fundidos (COFFEEN, 1953; TANAKA, 1942; KUNG; LIN; LIN, 2011; LU et al., 2004; ZHAO; ROSS; ANGEL, 2004; NAKAMURA et al., 2012; SHOJAEI; HASSANZADEH-TABRIZI; GHASHANG, 2014).

Tabela 5 – A energia de formação de Gibbs do CaSnO_3 a partir dos óxidos CaO e SnO_2 , como determinados pelo funcional PBE.

T (K)	ΔG (kJ mol^{-1})
0	-58,65
300	-59,98
1000	-65,32
2000	-73,19

A partir da dispersão completa dos fônons do sistema, a densidade de estados fonônica (PDOS) pode ser determinada, como definida pela equação 5.2 (BAIMA et al., 2015):

$$g(\omega) = \frac{1}{V_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} \sum_{p=1}^{3N} \delta(\omega_{\mathbf{k}p} - \omega) d\mathbf{k}, \quad (5.2)$$

onde V_{BZ} é o volume da zona de Brillouin e a integração é realizada sobre ela. A partir da equação (5.2), pode ser visto que o PDOS é normalizado por $3N$, sendo N o número de átomos por célula ($\int g(\omega) d\omega = 3N$). O PDOS total pode ser particionado em contribuições atômicas $g(\omega) = \sum_a g_a(\omega) x_a$ onde a soma é executada sobre as espécies atômicas do sistema, e x_a é a fração das espécies atômicas a , e

$$g_a(\omega) = \frac{1}{n_{\mathbf{k}}} \sum_{p,\mathbf{k}} |\mathbf{e}_{p,\mathbf{k};a}|^2 \delta(\omega_{\mathbf{k}p} - \omega), \quad (5.3)$$

onde $\mathbf{e}_{p,\mathbf{k}}$ são os autovetores de matrizes dinâmicas $W^{\mathbf{k}}$ e a integral na equação (5.2) foi substituída pela soma $n_{\mathbf{k}}$ sobre amostragem dos pontos \mathbf{k} dentro da zona de Brillouin. Os PDOSs atômicos são ferramentas úteis para a discussão na qual átomos são majoritariamente envolvidos em fônons dentro da região espectral. Na Figura 28, é reportado o PDOS total (linha preta continua) bem como os PDOSs atômicos do Ca, Sn e os dois oxigênios independentes por simetria, o apical O_{ap} e o equatorial O_{eq} . O PDOS do CaSnO_3 apresenta claramente três regiões distintas: uma larga que se estende de 0 a aproximadamente 440 cm^{-1} , uma segunda em cerca de 450 a aproximadamente 625 cm^{-1} e a terceira muito acentuada em aproximadamente 700 cm^{-1} . O espectro óptico vibracional acima de aproximadamente 350 cm^{-1} é praticamente de dominado pela movimentação dos átomos de oxigênios (linhas laranja e verde). Em números de onda mais baixos, todos os átomos são envolvidos nas vibrações da rede, os átomos Ca e Sn tornam-se dominantes em modos fonônicos coletivos suaves.

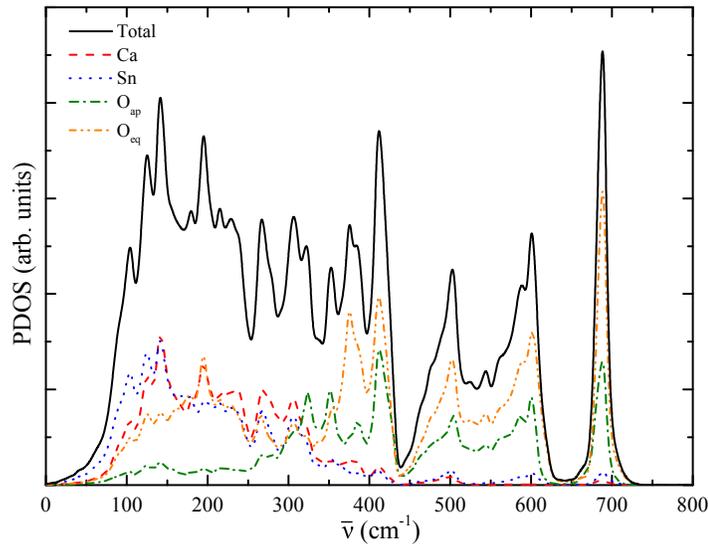


Figura 28 – Densidade de estados fonônicas total e atômicas do CaSnO_3 .

5.3.3 Propriedades elásticas

Esta seção é devotada à discussão da resposta anisotrópica elástica do CaSnO_3 , em condições ambiente e sob pressão. O tensor elástico de quarta ordem da perovskita ortorrômbica CaSnO_3 possui 9 constantes elásticas C_{vu} simetricamente independentes, que são reportados na Tabela 6 como calculado com os diversos funcionais DFT. Todos os funcionais descrevem similarmente a resposta elástica anisotrópica, dado que a razão entre as constantes elásticas são similares em todos os casos. Por outro lado, os valores absolutos variam significativamente. As constantes elásticas de um monocristal de CaSnO_3 ainda não foram mensuradas experimentalmente dessa forma, a performance dos diferentes funcionais pode ser avaliada apenas em propriedades elásticas médias. Seguindo o esquema

médio Voigt-Reuss-Hill (VRH) (HILL, 1963), propriedades elásticas médias de agregados policristalinos isotrópicos podem ser derivados a partir de constantes elásticas computadas. O *bulk modulus* médio, \bar{K} , obtido desta forma é dado na tabela 6. Propriedades elásticas computadas referem a 0 K e negligenciam efeitos de movimento a ponto zero. A partir dos cálculos quase-harmônicos discutido anteriormente, no entanto, o *bulk modulus* isotérmico, K_T , pode ser calculado em função da temperatura. Algumas técnicas experimentais para medição do *bulk modulus* do cristal envolve ondas elásticas e estas são caracterizadas por escalas temporais curtas evitando que o sistema atinja um equilíbrio térmico; nestes casos, assim o *bulk modulus* adiabático, K_S , é medido. Os *bulk moduli* adiabático e isotérmico coincidem apenas à temperatura zero, sendo K_S sempre maior que K_T em uma temperatura finita. A aproximação quase-harmônica também oferece uma forma de calcular o *bulk modulus* adiabático a partir do isotérmico, dado que:

$$K_S = K_T + \frac{\alpha_V^2 VT K_T^2}{C_V} = K_T \times \frac{C_P}{C_V}, \quad (5.4)$$

onde a dependência de todas as quantidades com relação à temperatura são omitidas para maior clareza. Na Tabela 6, ambos *bulk moduli* adiabático e isotérmico são reportados a temperatura ambiente e comparadas com os dados experimentais disponíveis. A partir dessa comparação, vê-se que o funcional HISS fornece a descrição mais rígida do sistema, seguido de LDA e ambos PBE0 e HSE06. Por outro lado, PBE, PBEsol e B3LYP fornecem uma descrição mais flexível do sistema, o que é visto como sendo muito mais perto da rigidez elástica experimental do CaSnO_3 .

Tabela 6 – Constantes elásticas de monocristal C_{vu} do CaSnO_3 como computado com os sete funcionais DFT a 0 K. A média VRH do *bulk modulus* \bar{K} a 0 K e o *bulk moduli* K_T isotérmica e adiabática K_S a 300 K são também apresentados. Todos os dados são em GPa.

	LDA	PBE	PBEsol	B3LYP	PBE0	HSE06	HISS	Exp. (KUNG; ANGEL; ROSS, 2001)
C_{11}	284,6	260,9	269,1	288,2	295,9	293,7	318,3	
C_{22}	351,1	299,5	328,0	325,0	343,8	341,2	366,6	
C_{33}	317,0	281,1	300,0	305,9	324,0	320,6	349,1	
C_{44}	100,1	90,5	95,8	99,3	104,6	104,0	112,9	
C_{55}	77,8	74,3	76,1	83,9	86,8	86,1	94,4	
C_{66}	103,0	90,6	97,7	97,7	105,9	105,1	114,2	
C_{12}	150,7	124,6	136,0	127,9	138,7	139,9	147,2	
C_{13}	121,2	100,6	110,9	107,3	114,3	113,1	121,0	
C_{23}	120,7	100,7	108,9	106,3	111,8	113,0	118,4	
\bar{K}	192,3	165,6	178,1	177,7	187,8	187,1	200,5	
K_S^{300}	185,6	159,4	172,1	171,0	180,4	180,6	194,9	167,2
K_T^{300}	183,9	157,7	170,4	169,3	178,7	179,0	193,4	162,6

O efeito de uma pressão hidrostática aplicada sobre as propriedades elásticas do CaSnO_3 é documentada na Tabela 7, onde a constante elástica de rigidez B_{vu} (calculado como descrito na seção 3.2.2) é reportada juntamente com outras propriedades médias, como *bulk* médio \bar{K} e módulo de cisalhamento \bar{G} obtidas com esquema VRH, a partir do

Tabela 7 – Constantes de rigidez elástica (*stiffness*) B_{vu} (em GPa) do CaSnO_3 sob pressão até 20 GPa, como calculado com o funcional PBE. Propriedades elásticas médias também são reportadas como, *bulk modulus* \bar{K} , módulo de cisalhamento (*shear modulus*) \bar{G} , módulo de Young \bar{E} (em GPa), coeficiente de Poisson σ (adimensional) e ondas sísmicas longitudinais \bar{v}_p e transversais \bar{v}_s (em km/s).

Pressure	0 GPa	5 GPa	10 GPa	15 GPa	20 GPa
B_{11}	260,9	276,1	292,2	308,9	322,3
B_{22}	299,5	335,1	363,0	390,7	418,2
B_{33}	281,1	308,6	332,6	356,2	380,2
B_{44}	90,5	96,4	101,5	105,6	109,8
B_{55}	74,3	77,4	79,9	81,8	83,7
B_{66}	90,6	98,0	103,4	108,5	114,2
B_{12}	124,6	143,4	166,0	185,8	206,8
B_{13}	100,6	118,3	134,5	150,4	165,8
B_{23}	100,7	115,9	133,1	148,2	163,4
\bar{K}	165,6	185,5	205,2	223,8	242,1
\bar{G}	85,0	89,8	92,9	96,0	98,8
\bar{E}	217,7	231,9	242,1	251,9	260,9
σ	0,281	0,292	0,303	0,312	0,320
\bar{v}_p	7,181	7,407	7,594	7,764	7,924
\bar{v}_s	3,960	4,015	4,040	4,063	4,087

bulk modulus e *shear modulus* médio, *Young's modulus* \bar{E} e coeficiente de Poisson σ como definidos na equação 4.1, são calculados os valores das ondas sísmicas transversas (*shear*) e longitudinais, para um agregado policristalino isotrópico, calculados através da equação 4.2. Como esperado, todas as constantes elásticas aumentam com o aumento da pressão. As constantes elásticas diagonais B_{22} e B_{33} aumentam mais rápido com a pressão com inclinação de 5,9 e 4,9, respectivamente, seguidas por B_{12} com uma declividade de 4,1. As constantes do tipo cisalhamento apresentaram uma pequena dependência da pressão, sendo B_{55} a menos afetada pela pressão com uma inclinação de apenas 0,5. A velocidade sísmica transversal não foi muito afetada pela pressão (com uma derivada de 0,006 km/s/GPa), em desacordo com as longitudinais (com 0,037 km/s/GPa). Estes valores estão em acordo qualitativo com as determinações experimentais de Schneider, Liu e Li (2008) de 0,012 e 0,052 km/s/GPa, respectivamente.

A propagação de ondas elásticas em um sistema é um fenômeno físico anisotrópico, que, uma vez determinado o tensor elástico de quarta ordem, pode ser totalmente caracterizado através da resolução da equação de Christoffel (MUSGRAVE, 1970; AULD, 1973). Ondas sísmicas direcionais (uma quase-longitudinal v_p e duas quase-transversais v_{s1} e v_{s2}) do CaSnO_3 , como calculado para diferentes pressões no presente estudo, são reportados na Figura 29. É visto que as direções de menor propagação das ondas longitudinais são entre

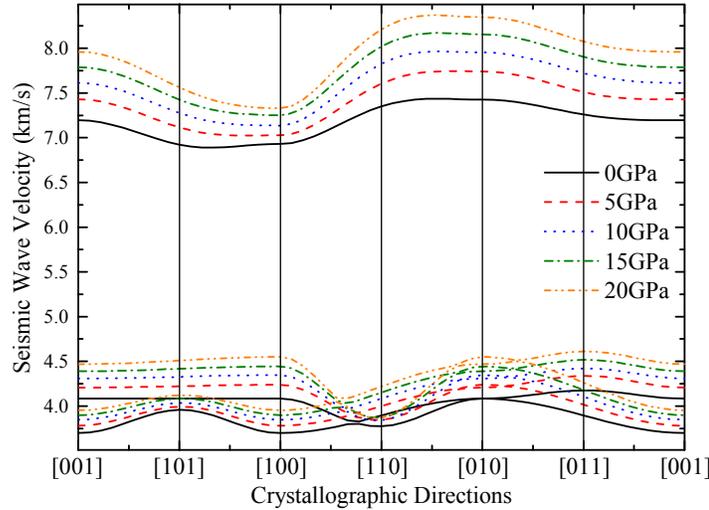


Figura 29 – Velocidades sísmicas direcionais do CaSnO_3 sob pressão até 20 GPa, como obtidas para o funcional PBE.

[101] e [001], enquanto nas direções [110] e [010], as ondas longitudinais são propagadas a maiores velocidades. A parte do obvio aumento na propagação média da velocidade, o efeito da pressão na propagação anisotrópica das ondas elásticas no estanho de cálcio podem ser consideradas relativamente pequenas, com um pequeno aumento nas velocidades de ondas longitudinais.

5.4 Conclusão

Técnicas computacionais avançadas para a investigação de sólidos foram aplicadas para prever propriedades estruturais, elásticas e termodinâmicas da perovskita ortorrômbica CaSnO_3 em altas temperaturas e pressões, das quais muitas são experimentalmente desconhecidas. Cálculos harmônicos e quase-harmônicos, combinados com algoritmos avançados de propriedades elásticas anisotrópicas, de fato representam ferramentas poderosas para a descrição quântomecânica de condições P e T de sólidos em condições de interesse reais para os campos de ciências dos materiais e geoquímica.

O efeito das propriedades calculadas com base na DFT e seus funcionais foi explicitamente discutido. Funcionais pertencentes a quatro famílias de DFT (com aproximações densidade local, gradiente generalizado, híbrido e híbrido com o a triagem Coulômbica) foram considerados. Se grandes diferenças nos valores absolutos das propriedades calculadas foram encontrados, a maioria das propriedades aparentam não depender do funcional adotado com relação aos seus comportamentos em função da pressão ou temperatura. O gradiente generalizado PBE e PBEsol, e o híbrido global B3LYP aparentemente proveem as melhores descrições do comportamento elástico do sistema.

6 Sobre defeitos na CaSnO_3 : vacância ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) e dopagem ($\text{CaSnO}_3:\text{Cu}$)

6.1 Introdução

Os defeitos em materiais é um dos pontos mais estudados na ciência do estado sólido, pois podem alterar significativamente diversas propriedades sejam elas físicas ou químicas. Dentre esses defeitos, a vacância de oxigênio é um dos tópicos mais abordados na literatura de catalisadores a base de óxidos metálicos, seja no âmbito experimental (SUZUKI; MURAKAMI, 1985; PROSANDEYEV; CHERVONOBRODOV; TENNENBOUM, 1994; DURYGIN et al., 1998; BUANNIC et al., 2012; LIU et al., 2012a; SATHIYA et al., 2013; KAGOMIYA et al., 2014), seja no computacional (LU et al., 2002; EVARESTOV; KOTOMIN; ZHUKOVSKII, 2006; TOGO et al., 2006; KOTOMIN et al., 2008; MASTRIKOV et al., 2013; RITZMANN et al., 2013; SU; SUN, 2015). E o motivo da abundância de literatura quanto ao assunto, especialmente em catalisadores consagrados como o TiO_2 é a reatividade desse tipo de defeito e “facilidade” de ser formado.

No entanto, embora a literatura seja farta de tantos detalhes, até o presente, apenas um caso foi encontrado para a perovskita CaSnO_3 . Trata-se do estudo de [Urusov e Leonenko \(2012\)](#) que utilizaram a descrição clássica de rede cristalina iônica, na qual a força que age entre os íons consistem em dois termos principais são: a Coulombica de longo-alcance, somadas através do método de Ewald e os pares a curto-alcance, modelados usando os potenciais Buckingham. Dessa forma, abre espaço para cálculos mais modernos DFT, além disso estudos quanto a dopagem com cobre, não foram encontrados para essa perovskita.

Em sua forma mais comum, a vacância de oxigênio pode se apresentar de três formas distintas, neutra, mono-positiva e di-positiva, os dois últimos casos em perovskitas são responsáveis pelo aparecimento do centro de cor. ([GRYAZNOV et al., 2014](#); [KUKLJA et al., 2012](#); [GRYAZNOV et al., 2013](#)) O outro ponto abordado é a dopagem, ela pode induzir outros defeitos e por si só ser responsável por uma modificação sensível nas diversas propriedades do material. ([LI et al., 2011](#); [OKADA et al., 2011](#); [XIE et al., 2012](#); [DAWSON; CHEN; TANAKA, 2014](#); [RASTOGI; PULIKKOTIL; BUDHANI, 2014](#); [ZORKO et al., 2014](#); [KITAMURA et al., 2014](#); [ITO et al., 2016](#)) Em particular o cobre é tido como um elemento que pode induzir alta atividade catalítica, por exemplo há inúmeros trabalhos envolvendo a sua dopagem na estrutura do óxido de estanho. ([ZHANG et al.,](#)

2014b; JOHARI et al., 2014; GHIMBEU et al., 2008; GARJE; INAMDAR; AIYER, 2011; FULLER; WARWICK, 1974)

Neste capítulo, serão estudados separadamente e conjuntamente a vacância de oxigênio e a dopagem com cobre da perovskita ortorrômbica CaSnO_3 , usando DFT GGA (PBE) e híbrido (PBE0), focando em energia de formação e a implicação destes na densidade de estados.

6.2 Modelo Computacional

Assim como nos casos anteriores todos os cálculos apresentados foram realizados no programa CRYSTAL14 (DOVESI et al., 2014a) versão DESENVOLVEDOR. O conjunto de bases também, Ca, Sn e O foram descritos por $8(s)6511(sp)21(d)$, $9(s)763111(sp)631(d)$ e $6(s)2111(sp)1(d)$, respectivamente, com a adição para o caso das dopagens da base $8(s)64111(sp)41(d)$ para o cobre. Os cálculos foram realizados em dois níveis PBE(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) e PBE0(ADAMO; BARONE, 1999).

Os valores de tolerância para avaliação das series infinitas Coulombica e de troca foram colocadas como 7 7 7 7 14 para todos os cálculos. O fator “shrinking” foi colocado como 8 para o *bulk* e 2 para a supercélula $2 \times 2 \times 2$. A convergência do procedimento SCF foi colocado a um valor restrito de 10^{-8} hartree. E assim como nas seções anteriores a otimização das estruturas foi realizada utilizando o algoritmo BFGS.

Dois modelos foram adotados para o cálculo da vacância do oxigênio para o primeiro caso, foi feita a remoção do átomo junto com o conjunto de bases (ATOMREMO=**AR**), para o segundo caso, a massa e a carga do átomo de oxigênio são retirados (O \rightarrow XX) *mantendo* o conjunto de bases (GHOSTS=**GH**). Esse processo é necessário devido aos cálculos de vacâncias de oxigênio, que embora aparentemente simples, quando tratados de forma rigorosamente sistemática, podem apresentar problemas, especialmente quando tratados com o formalismo dos orbitais gaussianos (GTO). A riqueza da literatura mencionada previamente trata principalmente defeitos realizados com o formalismo de ondas planas (PW). No último, devido às funções não serem centradas nos átomos, a remoção de um átomo é tratada de uma forma mais simplificada, enquanto no formalismo GTO, essa remoção deve ser tratada de forma mais cuidadosa, devido à retirada do átomo automaticamente interferir na quantidade de funções de base utilizadas no sistema. Esse problema é estudado e amenizado na utilização de funções de base sem carga e massa (**GH**), que permite, caso necessário, a localização de elétrons no local previamente ocupado pelo átomo vacante.

Há apenas um trabalho que trata da vacância de oxigênio e dopagem no CaSnO_3 , como já citado anteriormente, dessa forma, para efeito comparativo, quando necessário, serão referenciados sistemas similares como titanatos, zirconatos, entre outros.

Por motivo de simples comparação, um cálculo envolvendo a perovskita ortorrômbica CaTiO_3 , foi realizado nas mesmas condições do CaSnO_3 (utilizando a base $8(s)6411(sp)31(d)$ para o titânio), pois esse sistema é dito possuir um centro F (localização eletrônica na vacância), o que vem a auxiliar nas inferências sobre os dois modelos **GH** e **AR** no estanato de cálcio.

A célula de referência para os defeitos, como já mencionado, é a supercélula isotrópica $2 \times 2 \times 2$ que produz um total de 160 átomos. Em nível PBE foram calculados os dois modelos **GH** e **AR** para as posições oxigênio apical (O_{ap}) e oxigênio equatorial (O_{eq}). Para o nível PBE0 apenas o (O_{eq}) foi calculado, a dopagem também foi feita apenas em nível PBE0. A figura 30 é uma mera representação gráfica dos modelos abordados aqui para explorar os defeitos citados.

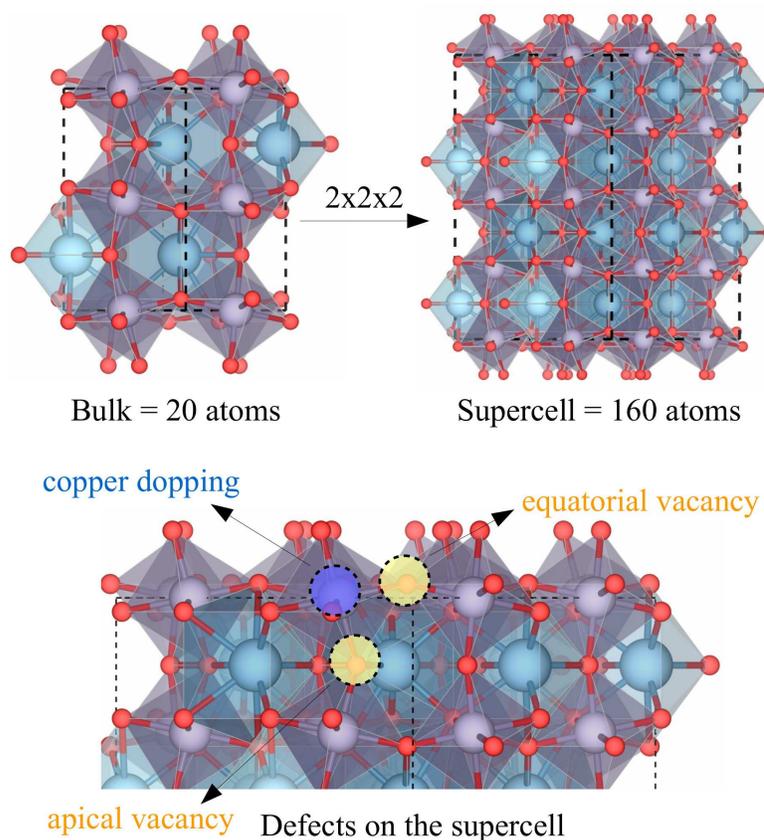
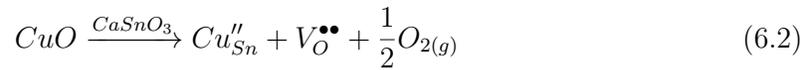
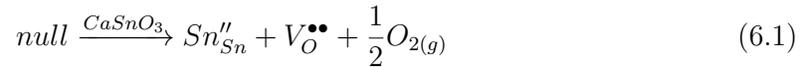


Figura 30 – Desenho das estruturas (VESTA(MOMMA; IZUMI, 2011)) utilizadas (*bulk* e supercélula) e os sítios contendo defeitos no CaSnO_3 .

Vale salientar que inicialmente, pode-se equacionar os referidos defeitos como em duas equações eq.6.1 e eq.6.2 de Kröger-Vink, e tentar observar se a tendência dessas equações são observadas computacionalmente. A primeira eq.6.1 retrata a formação “espontânea” da vacância a qual induz ou é induzida pela redução do estanho. E no segundo eq.6.2 caso é formada para a compensação eletrônica de um átomo substitucional com menor número de valência, no caso o cobre. É importante salientar que as seguintes equações são meras representações balanceadas de carga e massa.



Ainda quanto aos cálculos tem-se que, a perovskita CaSnO_3 é naturalmente um sistema de camada fechada (não possui elétron desemparelhado), dessa forma sua estrutura é calculada de forma restrita (RHF), no entanto, ao induzir uma vacância de oxigênio os dois elétrons provenientes dessa ruptura pode assumir diversas formas, como já mencionado anteriormente, a própria formação do centro F. Sendo assim, dentro dos dois modelos **GH** e **AR** foram feitos três tipos distintos de configurações, a já mencionada restrita RHF, e duas sem restrição (UHF) de spin (Singlete) - leia-se sem restrição de spin uma configuração que foi deixada ter a liberdade de escolher seu “emparelhamento” e que por ventura veio adotar o Singlete ao final da otimização - e a com spin polarizado (Triplete).

Cálculos adjacentes utilizando os mesmo critérios de convergência foram realizados para os *bulks* CuO (monoclínico) e para a molécula de O_2 , a serem utilizados quando convenientes.

6.3 Resultados e discussão

6.3.1 A vacância de oxigênio na perovskita CaSnO_3

Embora tenhamos tratado extensivamente do bulk do estanho de cálcio até aqui, ainda não foram apresentadas características eletrônica como a densidade de estados (DOS), apesar de já ter apresentado a densidade fonônica no capítulo anterior. Assim, o DOS do material puro é apresentada na figura 31, e os orbitais são facilmente identificados, ficando o topo banda de valência (VB) majoritariamente ocupada pelo oxigênio e a base da banda de condução (CB) pelos átomos de estanho. Nesta representação, todos os elétrons de valência foram contemplados. Na região de menor energia aparecem principalmente os orbitais *s* do oxigênio e *p* do cálcio. Um fato interessante é que, a presença dos orbitais *s*

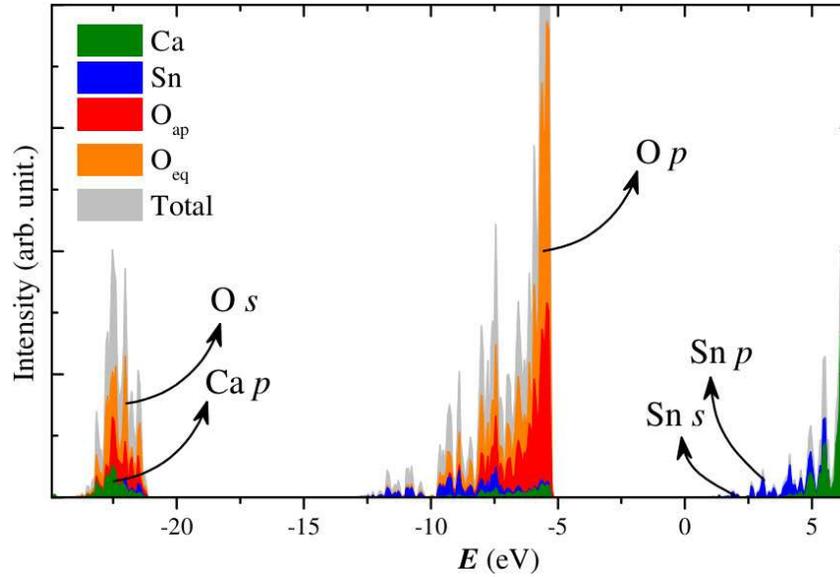


Figura 31 – DOS projetado do CaSnO_3 puro, apresentando os átomos mais importantes e orbitais. O intervalo é tomado em toda a região de valência e mais 100 bandas virtual.

do estanho na CB pode indicar uma total oxidação (formalmente Sn^{4+}) do metal, já que [Bernal e Yang \(2014\)](#) descreveram para a perovskita ortorrômbica $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ que os orbitais s na VB e predominância p na CB caracterizavam o estado reduzido Sn^{2+} .

Assim, a partir do caso puro em que há um *gap* bem definido (sem estados intermediários) entre a VB e CB, é possível facilmente identificar as diferenças nos casos que virão a seguir em que o defeito induzirá diferenças visíveis no DOS.

Ao introduzir a vacância toda a estrutura ao seu redor é afetada significativamente, devido às forças de atração e repulsão provenientes do desbalanceamento eletrônico gerado na quebra das ligações. Tendo em vista essas diferenças, a tabela 8 traz as medidas das distâncias de um octaedro associado a vacância.

Como primeira observação fica claro que, na tabela 8, a variação volumétrica é pequena, e de fato deveria ser, pois a quantidade de defeitos - dos tipos apresentados - na maioria dos materiais é pequena. Os dois casos RHF e Singleto, descrevem uma redução no volume, enquanto o caso Tripleto aumenta. Isso já pode ser descrito como primeira evidência que o caso Tripleto é forçado. O modelo **AR**, por não apresentar o conjunto de bases na vacância, naturalmente oferece menos resistência às movimentações da estrutura, dessa forma tendo uma redução maior no volume. Os níveis PBE e PBE0 apresentaram diferenças relativas, mas não apresentam grande variação. Nos casos RHF e

Tabela 8 – Comprimento de ligações dos átomos de oxigênio com relação ao Sn no sitio octaédrico (puro e defeituoso), o átomo XX representa o átomo vacante no modelo **GH**, ambas posições O_{ap} and O_{eq} são avaliadas para o PBE e O_{ap} para o PBE0. Os comprimentos são dados em Å e a diferença do volume (D_{VOL}) em % tomando em referência o volume do bulk.

Nível	Posição	Método	Config.	D_{VOL}	O_{ap1}/XX	O_{ap2}	O_{eq1}	O_{eq2}	O_{eq3}/XX	O_{eq4}
PBE		<i>Bulk</i>		ref	2.102	2.102	2.095	2.095	2.098	2.098
PBE0		<i>Bulk</i>		ref	2.070	2.070	2.066	2.066	2.069	2.069
	O_{ap}	AR	restricted	-0.04	-	2.155	2.121	2.112	2.127	2.124
			Singleto	-0.04	-	2.155	2.121	2.112	2.127	2.124
			Tripleto	0.35	-	2.079	2.123	2.126	2.134	2.133
		GH	restricted	-0.03	2.145	2.150	2.122	2.111	2.126	2.123
			Singleto	-0.03	2.134	2.150	2.122	2.111	2.126	2.123
			Tripleto	0.36	2.029	2.076	2.122	2.125	2.132	2.131
PBE	O_{eq}	AR	restricted	-0.02	2.129	2.128	2.122	2.130	-	2.168
			Singleto	-0.02	2.129	2.128	2.122	2.130	-	2.168
			Tripleto	0.37	2.123	2.140	2.124	2.122	-	2.079
		GH	restricted	0.00	2.127	2.127	2.120	2.127	1.744	2.154
			Singleto	0.00	2.128	2.127	2.121	2.128	1.898	2.155
			Tripleto	0.38	2.121	2.136	2.121	2.120	2.159	2.075
PBE	O_{ap}	AR	restricted	-0.10	-	2.137	2.090	2.079	2.093	2.091
			Singleto	-0.10	-	2.137	2.090	2.079	2.093	2.091
			Tripleto	0.28	-	2.053	2.102	2.111	2.121	2.112
		GH	restricted	-0.09	2.201	2.134	2.091	2.080	2.093	2.092
			Singleto	-0.12	2.665	2.136	2.088	2.078	2.092	2.090
			Tripleto	0.28	2.181	2.050	2.102	2.111	2.119	2.111

Singleto houve uma considerável expansão no octaedro (efeitos eletrônicos serão discutidos posteriormente), enquanto no caso Tripleto há um encurtamento de pelo menos uma ligação. Fica também evidente que a direção O_{eq} sofre deformação menor que a O_{ap} , isso devido à direção O_{eq} ser mais maleável (mesma direção do parâmetro de rede c).

Para melhor compreender as disposições atômicas, é necessário observar como as cargas estão se comportando em entorno da vacância. Duas tabelas estão dispostas (Tab.9 e Tab.10), uma reportando os cálculos em nível PBE e a segunda em nível PBE0. Essa diferenciação foi colocada simplesmente para facilitar a interpretação tendo em vista a enormidade de dados.

Dois formalismos envolvendo cargas atômicas foram utilizados, o de Mulliken e Hirshfeld-I. O último foi implementado recentemente, e sua comparação com os métodos de Mulliken e BADER foi feita por [Zicovich-Wilson et al. \(2016\)](#). Eles concluíram que o método Hirshfeld-I, fica entre Mulliken e BADER, se assemelhando mais ao último. A maior diferença do Hirshfeld-I com Mulliken, é a maior dependência com o conjunto de

bases que o último tem em relação ao primeiro, tornando assim, Hirshfeld-I um melhor candidato à análise de cargas. No entanto, vale salientar que esta técnica demanda menores recursos computacionais que BADER.

Tabela 9 – Carga atômica da rede (q) e densidade de spin (μ) como calculados por Mulliken (q_M e μ_M) e Hirshfeld-I (q_H and μ_H) do sitio “octaédrico” SnO_6 e vacância em nível PBE. As duas posições do oxigênio são colocadas (O_{ap} e O_{eq}) tendo como referência o Sn central, os valores são dados em $|e|$.

Posição	Metodo	Config.	q/μ	Sn	$O_{ap}1/XX$	$O_{ap}2$	$O_{eq}1$	$O_{eq}2$	$O_{eq}3$	$O_{eq}4$		
O_{ap}	<i>Bulk</i>		q_M	1.516	-1.010	-1.010	-1.014	-1.014	-1.014	-1.014		
			q_H	2.258	-1.274	-1.274	-1.272	-1.272	-1.272	-1.272		
		restricted	q_M	0.979	-	-1.015	-0.990	-1.002	-0.995	-0.995		
	AR	Singleto	q_M	0.979	-	-1.015	-0.990	-1.002	-0.995	-0.995		
			q_H	1.246	-	-1.173	-1.172	-1.177	-1.176	-1.168		
		Tripleto	q_M	0.991	-	-1.006	-0.975	-0.989	-0.981	-0.979		
			q_H	1.350	-	-1.174	-1.183	-1.184	-1.183	-1.177		
			μ_M	0.492	-	0.001	0.073	0.045	0.055	0.070		
		GH	restricted	q_M	1.055	0.174	-1.014	-1.001	-0.998	-0.990	-0.994	
				q_H	1.220	0.000	-1.169	-1.166	-1.170	-1.168	-1.162	
			Singleto	q_M	1.056	0.175	-1.014	-1.001	-0.998	-0.990	-0.995	
				q_H	1.227	0.000	-1.170	-1.167	-1.171	-1.169	-1.163	
			Tripleto	q_M	1.059	0.139	-1.002	-0.973	-0.992	-0.985	-0.977	
				q_H	1.327	0.000	-1.275	-1.177	-1.178	-1.273	-1.172	
				μ_M	0.417	0.126	0.002	0.071	0.045	0.055	0.068	
	O_{eq}		AR	restricted	q_M	0.987	-0.987	-0.993	-1.001	-0.991	-	-1.018
					q_H	1.250	-1.170	-1.174	-1.177	-1.168	-	-1.174
				Singleto	q_M	0.987	-0.987	-0.993	-1.001	-0.991	-	-1.018
					q_H	1.250	-1.170	-1.174	-1.177	-1.168	-	-1.174
				Tripleto	q_M	1.025	-0.970	-0.977	-0.985	-0.978	-	-1.010
		q_H			1.413	-1.180	-1.186	-1.187	-1.181	-	-1.180	
		μ_M			0.454	0.067	0.053	0.048	0.061	-	0.000	
		GH		restricted	q_M	1.093	-0.990	-0.992	-0.994	-0.996	0.176	-1.016
					q_H	1.242	-1.166	-1.170	-1.171	-1.163	0.000	-1.171
Singleto				q_M	1.088	-0.990	-0.993	-0.995	-0.997	0.180	-1.017	
				q_H	1.237	-1.166	-1.170	-1.171	-1.163	0.000	-1.170	
Tripleto				q_M	1.123	-0.975	-0.980	-0.983	-0.986	0.167	-1.008	
			q_H	1.400	-1.176	-1.181	-1.272	-1.176	0.000	-1.178		
			μ_M	0.370	0.065	0.052	0.046	0.061	0.138	0.001		
				μ_H	0.345	0.081	0.069	0.066	0.079	0.000	0.004	

Nas duas tabelas (9 e 10) é fácil verificar que o comportamento entre Mulliken e Hirshfeld-I foram similares, não divergindo quanto a tendência, no entanto, os valores em si são bem diferentes. Comparativamente, Mulliken apresenta uma estrutura mais covalente. É interessante também observar, que a localização do spin, é maior com Mulliken, eviden-

Tabela 10 – Carga atômica da rede (q) e densidade de spin (μ) como calculados por Mulliken (q_M e μ_M) e Hirshfeld-I (q_H and μ_H) do sitio “octaédrico” SnO_6 e vacância em nível PBE0. Apenas a posição O_{ap} é avaliada, e os valores dispostos em $|e|$.

Método	Config.	q/μ	Sn	O_{ap1}/XX	O_{ap2}	O_{eq1}	O_{eq2}	O_{eq3}	O_{eq4}	
AR	restricted	q_M	1.762	-1.115	-1.115	-1.115	-1.115	-1.115	-1.115	
		q_H	2.409	-1.355	-1.355	-1.351	-1.351	-1.351	-1.351	
	restricted	q_M	1.163	-	-1.120	-1.090	-1.103	-1.097	-1.097	
		q_H	1.479	-	-1.276	-1.276	-1.277	-1.281	-1.273	
	Singleto	q_M	1.162	-	-1.120	-1.090	-1.104	-1.097	-1.097	
		q_H	1.477	-	-1.276	-1.277	-1.283	-1.280	-1.273	
	Tripleto	q_M	1.128	-	-1.112	-1.075	-1.092	-1.087	-1.082	
		q_H	1.489	-	-1.262	-1.285	-1.284	-1.284	-1.281	
			μ_M	0.653	0.000	-0.001	0.077	0.043	0.054	0.073
			μ_H	0.482	-	0.001	0.110	0.077	0.087	0.103
	GH	restricted	q_M	1.244	0.184	-1.120	-1.099	-1.101	-1.101	-1.096
			q_H	1.452	0.000	-1.273	-1.272	-1.276	-1.273	-1.267
Singleto		q_M	1.226	0.118	-1.120	-1.101	-1.103	-1.100	-1.098	
		q_H	1.501	0.000	-1.279	-1.278	-1.283	-1.280	-1.274	
Tripleto		q_M	1.218	0.184	-1.111	-1.084	-1.089	-1.091	-1.081	
		q_H	1.462	0.000	-1.258	-1.279	-1.276	-1.276	-1.275	
			μ_M	0.562	0.167	-0.001	0.079	0.043	0.054	0.072
			μ_H	0.495	0.000	0.001	0.108	0.071	0.082	0.098

ciando assim a possível dependência da base, já que no caso de spin polarizado (Tripleto), a localização é comprometida por ser uma situação instável. Ademais, é importante notar a carga na própria vacância, sendo que enquanto Mulliken julga haver carga remanescente, a análise de Hirshfeld-I é nula. É de fundamental importância observar que a configuração Singleto é virtualmente idêntica à RHF, comprovando que se comporta ainda como um sistema de camada fechada.

Outro ponto importante é que os elétrons originários da retirada do oxigênio, são apreendidos pelo estanho que se reduz. Dessa forma não há possibilidade de formação de centro de cor visto em outras perovskitas, sendo assim a vacância de oxigênio na estrutura CaSnO_3 pode ser dita neutra. A redução dos estanho, confirma a equação eq.6.1 da seção 7.2, salvo que o oxigênio tido como dipositivo para o balanceamento de carga é considerado neutro.(GRYAZNOV et al., 2014; KUKLJA et al., 2012; GRYAZNOV et al., 2013)

Com os dados apresentados, ainda não fica claro o impacto dos modelos **AR** e **GH** na avaliação dessa perovskita. Dessa forma, uma das técnicas apropriadas para observar o efeito da retirada completa ou não das funções de base durante a formação da vacância, é a avaliação do DOS. Na figura 32 o DOS em nível PBE0 dos dois modelos **GH** e **AR**,

contemplando também as três configurações RHF, Singlete e Tripleto é apresentado, de forma a destacar as variações mais marcantes quando comparada ao DOS do material puro (fig.31).

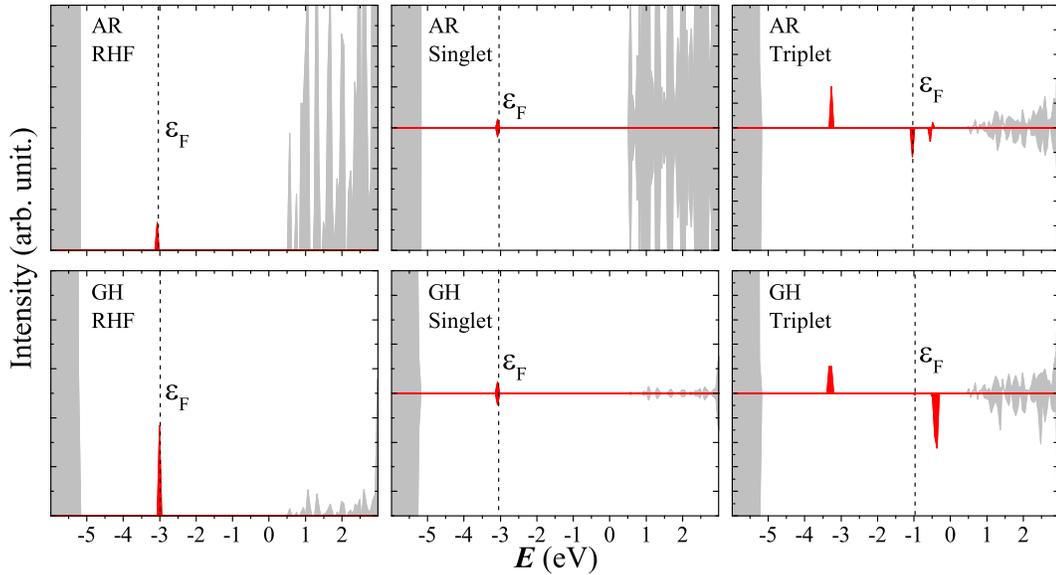


Figura 32 – DOS do CaSnO_3 contendo a vacância de oxigênio (O_{ap} na posição) em nível PBE0. Os seis DOS são compostos pela composição TOTAL, com a parte do defeito evidenciada no *band gap*. Nas posições superiores estão as três configurações RHF, Singlete e Tripleto como calculadas pelo método **AR**, e a parte inferior com **GH**. A linha tracejada apresenta a energia de Fermi, ϵ_F

Diferente do caso puro (fig.31), ao ser induzida a vacância de oxigênio, há a formação de um *gap* intermediário, que está relacionado aos átomos de estanho ladeados ao defeito, como já avaliado nas tabelas(9 e 10), que agora encontram-se reduzidos (formalmente Sn^{2+}). Os orbitais que compõem esse *mid gap* são *s* e *p* do estanho de forma majoritária seguidos por *p* do oxigênio e quando o modelo é o **GH**, também participam as funções do átomo fantasma XX. Assim, observa-se que a única diferença que há entre os modelos é a intensidade, mesmo para o caso do Tripleto em que aparentemente há diferença entre -1 e 0 eV. Como já observado pelos dados de carga e spin que a configuração Singlete e RHF são equivalentes para este caso, também é fácil observar que não há diferenças significativas entre os DOS. A introdução da vacância de oxigênio aparentemente gera um defeito do tipo-n, que aumenta a condutividade do semiconductor.

O caso Tripleto diferente do Singlete e RHF apresenta três regiões intermediárias, que são formadas pelos mesmos orbitais já descritos, a diferença é que não são formadas apenas por bandas preenchidas, mas também por vazias (acima da energia de Fermi ϵ_F). Na tabela 11 serão dados os valores mais precisos sobre as implicações da vacância no

âmbito energético.

Tabela 11 – Implicações energéticas da formação da vacância de oxigênio no CaSnO_3 nos níveis PBE e PBE0. As posições apical e equatorial estão presentes para o nível PBE. A energia de relaxamento E_R , a energia entre as diferentes metodologias para gerar a vacância **GH** e **AR** E_{meth} , as três diferentes configurações (RHF, Singleto e Tripleto) $E_{conf.}$, energia de formação E_f e a energia do *gap* (E_{gap}), são dadas em eV. A energia do *bulk* como calculado por PBE e PBE0 também estão dispostas.

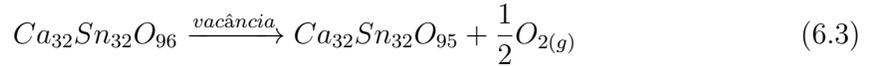
Nível	Posição	Método	Config.	E_R	E_{meth}	$E_{conf.}$	E_f	E_{gap}
PBE			RHF	-	-	-	-	2.90
PBE0			RHF	-	-	-	-	5.60
		AR	RHF	-0.21	-	-	4.88	1.52
		AR	Singleto	-0.21	-	0.00	4.88	1.52
		AR	Tripleto	-0.13	-	1.47	6.35	0.74
	O_{ap}	GH	RHF	-0.17	-0.23	-	4.65	1.47
		GH	Singleto	-0.17	-0.22	0.00	4.66	1.48
		GH	Tripleto	-0.13	-0.27	1.43	6.08	0.65
PBE		AR	RHF	-0.30	-	-	4.76	1.52
		AR	Singleto	-0.30	-	0.00	4.76	1.52
		AR	Tripleto	-0.25	-	1.43	6.19	0.73
	O_{eq}	GH	RHF	-0.24	-0.21	-	4.56	1.45
		GH	Singleto	-0.24	-0.21	0.00	4.56	1.45
		GH	Tripleto	-0.24	-0.27	1.37	5.93	0.66
		AR	RHF	-0.33	-	-	5.23	3.56
		AR	Singleto	-0.33	-	-0.01	5.23	3.55
PBE0	O_{ap}	AR	Tripleto	-0.23	-	1.79	7.03	1.52
		GH	RHF	-0.28	-0.21	-	5.02	3.50
		GH	Singleto	-0.29	-0.22	-0.01	5.01	3.57
		GH	Tripleto	-0.23	-0.25	1.75	6.77	1.45

Na tabela 11 percebe-se que a energia de relaxamento E_R , que nada mais é que $E_R = E^{SCF} - E^{OPT}$, é praticamente idêntica para todos os casos RHF e Singleto (UHF), o que novamente confirma a identidade de ambos. O caso Tripleto (UHF) apresenta menor energia de relaxamento, dada a rigidez imposta pela polarização. A energia do método E_{meth} , que é a diferença entre as energias otimizadas $E^{\text{GH}} - E^{\text{AR}}$, em todos os casos é negativa, dessa forma, descrevendo que a liberdade variacional permitida pelo uso das funções fantasmas, reduz a energia total dos sistema.

Para que não haja dúvida quanto à preferência da configuração Singleto e RHF em detrimento da Tripleto, foi calculado a energia de configuração $E_{conf.}$, que tem como referencia o estado RHF, é possível observar que em todos os casos a energia Singleto e RHF são praticamente idênticas, e a Tripleto praticamente 1.5 eV superior. Também é

interessante observar que no caso equatorial essa diferença diminui um pouco.

A energia de formação E_f da vacância é a simples relação estequiométrica 6.3, baseado na energia total.



Pelos valores apresentados fica evidente que o estado Tripleto possui uma energia de formação maior que a Singleto e RHF, em torno de 2 eV. A energia da posição equatorial é ligeiramente menor que a apical, em torno de 0.1 eV. Os valores apresentados pelo funcional PBE0 são pelo menos 0.5 eV superiores ao PBE. A energia de formação da vacância no CaSnO_3 está próxima à apresentada por [Dicks et al. \(2016\)](#) que foi em torno de 3.5-4.2 eV para o LaAlO_3 .

Devido à inclusão da parcela Hartree-Fock no PBE0, o *gap* apresentado por esse funcional é superior ao apresentado pelo GGA puro PBE. Em todo caso, é fácil observar como também já era previstos pela análise dos DOS, que o *gap* diminui após a formação do defeito. Para o O_{ap} a variação é em torno de 48% para o PBE e 37% para o PBE0, em ambos os casos (RHF e Singleto), a redução salta para mais de 70% nos casos Tripleto. É também interessante dizer que, mesmo no caso PBE que possui um menor *gap*, o material não torna-se condutor.

Para ter uma comparação estrutural quanto ao problema da formação do centro de cor, tão extensivamente descrito para outras perovskitas (sempre adotadas as cúbicas), dois cálculos um **GH** e um **AR** foram realizados na estrutura ortorrômbica do CaTiO_3 , neste observou-se que diferente do caso CaSnO_3 , há uma localização de 0.6 |e| na vacância (caso **GH**), dessa forma comprovando a formação da vacância carregada, e a necessidade de uso de funções fantasmas, pois no método **AR** é retirada a liberdade do elétron se localizar na vacância. Em termos energéticos para o CaSnO_3 a diferença de metodologias entre **GH** e **AR** é de aproximadamente -0.2 eV, enquanto para o CaTiO_3 é -1.93 eV para o caso RHF, 1.04 eV para o caso Singleto e -1.11 para o Tripleto. Também é importante colocar que diferente do estanato de cálcio, a configuração mais estável para o CaTiO_3 é a Tripleto sendo apenas 0.12 eV mais estável que a RHF e Singleto.

6.3.2 O caso da dopagem do CaSnO_3 com cobre

Os mesmos passos utilizados na caracterização da vacância de oxigênio na seção anterior, foram empregados para avaliar o efeito da dopagem no CaSnO_3 . Vale salientar,

que o sítio escolhido para fazer a modificação foi o octaedro formado pelo SnO_6 . Apenas uma posição foi escolhida, a O_{eq} , e nível de cálculo PBE0. Também é importante dizer, que há um caso em que não há a presença da vacância (**NV**) e apenas a substituição Sn por Cu. Além disso, para contemplar uma gama superior de situações três posições que foram escolhidas com relação à vacância para a substituição do estanho. A substituição que ocorre no primeiro vizinho da vacância foi chamada de *1st*, no segundo vizinho, *2nd*, e no terceiro de *3rd*. Todos os casos foram calculados sem restrição de spin, com resultado final Dubleto, devido à configuração do cobre na estrutura d^9 .

Assim como no caso anterior, dar-se-á início à discussão tratando das distâncias de ligação (Tabela 12), que como no caso anterior traz algumas informações interessantes sobre a influência da vacância. Também vale lembrar que diferente do caso anterior aqui também será avaliado concomitante mente ao sítio “octaédrico ligado” à vacância, o sítio formado pelo Cu.

Tabela 12 – Comprimentos de ligação baseados nos octaedros formados por Sn e Cu e defeitos (quando o método **GH**, aparece o pseudo-átomo XX), na O_{ap} como calculado em nível PBE0. Os comprimentos são dados em Å e a diferença volumétrica (D_{VOL}) é dada em % tendo como referência o volume do bulk.

Átomo	Vizinho	Método	D_{VOL}	Oap1/XX	Oap2	Oeq1	Oeq2	Oeq3	Oeq4
	-	-	ref	2.070	2.070	2.066	2.066	2.069	2.069
	-	NV	-0.37	2.137	2.066	2.052	2.058	2.061	2.051
	<i>1st</i>	AR	-0.16	-	1.969	2.032	2.026	2.038	2.026
	<i>1st</i>	GH	-0.15	1.778	1.969	2.033	2.026	2.038	2.026
Sn	<i>2nd</i>	AR	0.04	-	1.975	1.961	2.019	2.041	2.066
	<i>2nd</i>	GH	0.04	1.838	1.976	1.961	2.018	2.040	2.066
	<i>3rd</i>	AR	0.08	-	1.977	2.051	2.064	2.011	1.968
	<i>3rd</i>	GH	0.09	2.153	1.978	2.052	2.065	2.009	1.968
	-	NV	-	2.070	2.070	2.066	2.066	2.069	2.069
	<i>1st</i>	AR	-	1.945	1.945	2.071	2.072	1.959	1.960
	<i>1st</i>	GH	-	-	2.092	2.013	2.034	2.012	2.040
Cu	<i>2nd</i>	AR	-	2.551	2.088	2.012	2.038	2.011	2.040
	<i>2nd</i>	GH	-	2.036	2.043	2.049	2.069	2.248	2.172
	<i>3rd</i>	AR	-	2.034	2.043	2.048	2.069	2.253	2.170
	<i>3rd</i>	GH	-	2.040	2.051	2.166	2.292	2.046	2.093

Analisando primeiramente a diferença do volume (D_{VOL}), é importante relatar que devido o volume ser uma grandeza total, os valores foram colocados na tabela 12 apenas ao lado da descrição do estanho. É interessante observar que nos casos em que não há vacância (**NV**) e no caso *1st*, o volume é inferior ao do *bulk*, comparando-se ao caso em que apenas a vacância está presente. No entanto, nos casos *2nd* e *3rd*, nos quais o cobre é segundo e terceiro vizinho com relação a vacância, o volume aumenta um pouco. Isso se

deve ao fato de algumas ligações com oxigênio serem alongadas, sugerindo uma deformação do octaedro CuO_6 para o quadrado plano CuO_4 , que é evidente no caso **NV**, mas é ainda maior nos casos *2nd* e *3rd*, tendo em vista que no caso **NV** apenas a substituição é realizada.

Para observar as implicações apresentadas na tabela 12, é importante avaliar as cargas apresentadas nos casos dos defeitos, e estas estão dispostas na tabela 13. Essa tabela é similar à já discutida na seção anterior para a vacância de oxigênio.

Em primeiro lugar é necessário frisar que a densidade de spin não foi colocada para o sítio “octaédrico” SnO_6 , pois em todos os casos não há localização nele. De forma geral, a avaliação entre Hirshfeld-I e Mulliken é idêntica à já realizada anteriormente para o caso da vacância de oxigênio. Entretanto, é interessante observar as mudanças com relação a posição em que ocorre à substituição pelo átomo cobre. Também é importante relatar que assim como no caso anterior, a vacância é tida como neutra.

Devido à equação que representa a substituição ser a 6.2 (novamente vale ressaltar que a vacância é neutra, e que a equação apenas demonstra um balanço de carga e massa.), é fundamental ter em mente que esse caso não exige particularmente a redução do estanho, mas os resultados mostram que para os casos em que o cobre está mais distante da vacância - e dos primeiros vizinhos assim como no caso da seção 6.3.1 - os resultados são praticamente idênticos. Isso também é interessante do ponto de vista computacional por intuir que a célula escolhida possui dimensões apropriadas para a acomodação dos defeitos.

Diferente do que acontecia para o caso Triplete na tabela 10 em que Hirshfeld-I apresentava menor localização de spin, para o sítio do cobre pode-se observar exatamente o contrário, a localização aumenta comparada a Mulliken. Ainda sobre a localização, é interessante observar que no caso *1st* a localização é inferior e vai gradativamente aumentando conforme a distância do vizinho. Somado a isso ainda é interessante observar que mesmo com a mudança da vizinhança do defeito ao colocar um Cu, os métodos **GH** e **AR** apresentam certa coerência, mais uma vez indicando que para o presente caso, a metodologia possui um impacto pequeno.

Também é importante observar a atuação dos métodos **GH** e **AR** no DOS, assim como foi feito na seção anterior. Para tanto, a figura 33 foi feita no mesmo molde da já apresentada figura 32, com única diferença para o destaque ao elemento Cobre, além do defeito.

Tabela 13 – Carga atômica da rede (q) e densidade de spin (μ) como calculadas por Mulliken (q_M and μ_M) e Hirshfeld (q_H and μ_H) para dois sítios “octaédricos” SnO_6 e CuO_6 e seus defeitos. As quantidades são dadas em $|e|$.

Átomo	Vizinho	Método	q/μ	Sn	O_{ap1}/XX	O_{ap2}	O_{eq1}	O_{eq2}	O_{eq3}	O_{eq4}	
<i>Bulk</i>	-	-	q_M	1.762	-1.115	-1.115	-1.115	-1.115	-1.115	-1.115	
			q_H	2.409	-1.355	-1.355	-1.351	-1.351	-1.351	-1.351	
	-	NV	q_M	1.737	-0.945	-1.113	-1.116	-1.104	-1.110	-1.110	
			q_H	2.376	-1.054	-1.353	-1.351	-1.338	-1.344	-1.345	
	<i>1st</i>	AR	q_M	1.546	-	-1.087	-1.078	-1.073	-1.072	-1.067	
			q_H	2.275	-	-1.334	-1.325	-1.328	-1.322	-1.318	
	<i>1st</i>	GH	q_M	1.565	0.080	-1.081	-1.072	-1.071	-1.071	-1.069	
			q_H	2.265	0.000	-1.334	-1.324	-1.325	-1.319	-1.316	
	Sn	<i>2nd</i>	AR	q_M	1.495	-	-1.086	-1.039	-1.082	-1.078	-1.086
				q_H	2.230	-	-1.337	-1.246	-1.323	-1.333	-1.338
		<i>2nd</i>	GH	q_M	1.522	0.072	-1.083	-1.042	-1.078	-1.081	-1.086
				q_H	2.221	0.000	-1.337	-1.242	-1.322	-1.331	-1.335
<i>3rd</i>		AR	q_M	1.489	-	-1.080	-1.080	-1.094	-1.067	-1.042	
			q_H	2.230	-	-1.334	-1.347	-1.340	-1.315	-1.248	
<i>3rd</i>		GH	q_M	1.513	0.075	-1.076	-1.073	-1.094	-1.072	-1.046	
			q_H	2.223	0.000	-1.334	-1.344	-1.341	-1.312	-1.245	
Cu		-	NV	q_M	0.889	-0.945	-0.949	-1.007	-1.007	-0.954	-0.953
				q_H	0.926	-1.054	-1.061	-1.150	-1.151	-1.066	-1.064
				μ_M	0.469	-0.026	0.012	0.231	0.228	0.034	0.003
				μ_H	0.519	-0.038	0.019	0.207	0.205	0.031	-0.004
	<i>1st</i>	AR	q_M	0.689	-	-1.103	-1.068	-1.073	-1.064	-1.068	
			q_H	0.668	-	-1.275	-1.220	-1.215	-1.211	-1.220	
			μ_M	0.712	-	0.000	0.058	0.064	0.068	0.059	
			μ_H	0.728	-	-0.002	0.055	0.059	0.062	0.056	
	<i>1st</i>	GH	q_M	0.720	0.080	-1.099	-1.069	-1.078	-1.068	-1.073	
			q_H	0.661	0.000	-1.274	-1.218	-1.214	-1.208	-1.218	
			μ_M	0.712	-0.003	0.000	0.059	0.064	0.068	0.059	
			μ_H	0.727	0.000	-0.002	0.055	0.060	0.063	0.056	
<i>2nd</i>	AR	q_M	0.798	-1.092	-1.091	-1.093	-1.093	-1.039	-1.106		
		q_H	0.747	-1.235	-1.235	-1.232	-1.239	-1.246	-1.288		
		μ_M	0.758	0.053	0.053	0.051	0.048	0.001	0.000		
		μ_H	0.766	0.051	0.052	0.049	0.047	-0.002	-0.002		
<i>2nd</i>	GH	q_M	0.798	-1.092	-1.091	-1.093	-1.094	-1.042	-1.106		
		q_H	0.746	-1.234	-1.234	-1.232	-1.239	-1.242	-1.288		
		μ_M	0.757	0.053	0.053	0.051	0.048	0.001	0.000		
		μ_H	0.766	0.051	0.052	0.049	0.047	-0.002	-0.002		
<i>3rd</i>	AR	q_M	0.792	-1.092	-1.088	-1.108	-1.042	-1.086	-1.098		
		q_H	0.742	-1.235	-1.231	-1.283	-1.248	-1.233	-1.243		
		μ_M	0.755	0.055	0.055	0.000	0.001	0.054	0.046		
		μ_H	0.764	0.053	0.053	-0.002	-0.002	0.052	0.046		
<i>3rd</i>	GH	q_M	0.792	-1.092	-1.087	-1.108	-1.046	-1.087	-1.098		
		q_H	0.741	-1.234	-1.228	-1.283	-1.245	-1.233	-1.243		
		μ_M	0.755	0.055	0.055	0.000	0.001	0.054	0.046		
		μ_H	0.763	0.053	0.053	-0.002	-0.002	0.052	0.046		

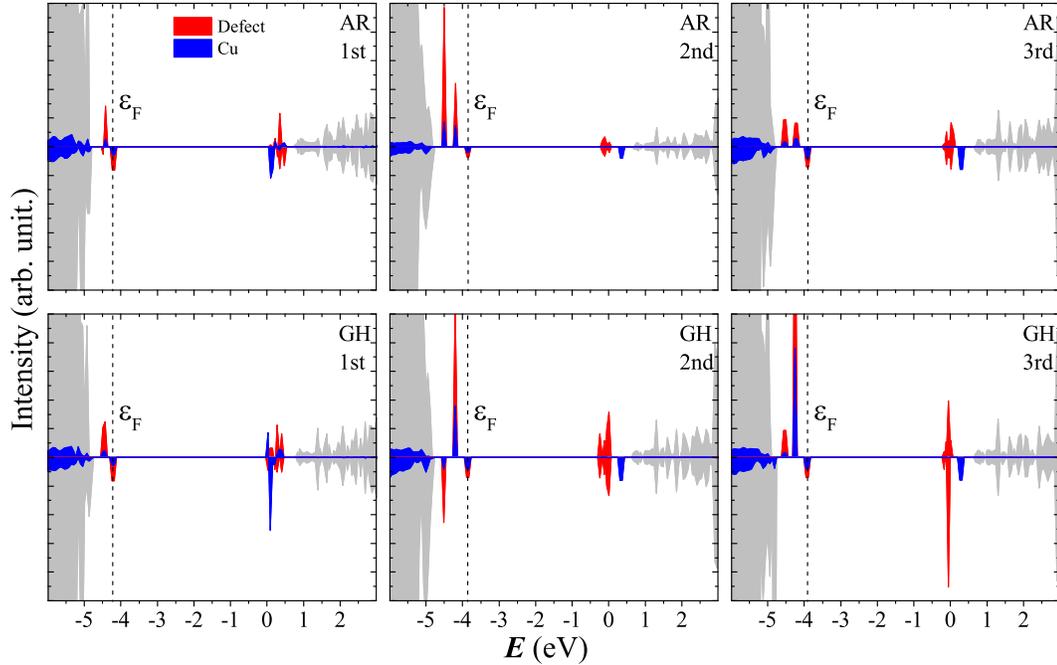


Figura 33 – DOS do caso CaSnO_3 dopado com cobre e com a vacância de oxigênio no nível PBE0. Os seis DOS são compostos pela composição das projeções em Ca, Sn, O and XX, quando feito com o método **GH**, e o DOS projetado nos átomos de Cu. A região entre o *band gap* é evidenciada. As linhas tracejadas apresentam a energia de Fermi, ε_F

Assim como no caso anterior nenhuma diferença é verdadeiramente evidenciada em razão do método de cálculo **GH** e **AR**, no entanto, se torna evidente que a posição (mais próximo ou mais longe da vacância de oxigênio) afeta os resultados. Isso ocorre por dois motivos, embora em todos os casos a carga esteja compensada pela presença do para vacância+dopagem, nos casos em que o cobre não é um primeiro vizinho (*2nd* e *3rd*), os átomos de estanho ainda tendem a se reduzir, formando assim uma espécie de bipolaridade na estrutura, o que pode ser interessante para a catálise.

Analisando gradativamente tem-se que: para o primeiro caso, *1st*, os defeitos formados próximos à VB são constituídos primariamente pelos orbitais p do oxigênio e d_{z^2} e d_{xy} do cobre, enquanto os defeitos formados próximos à CB são majoritariamente d_{xy} do Cu e s e p do Sn. Nos casos *2nd* e *3rd*, distintamente aparece mais um pico no DOS próximo a VB, esse caso está relacionado ao d_{xy} do Cu e s e p do Sn, provavelmente induzidos pela redução do último. A parte superior da CB nestes dois últimos casos praticamente não diferem do caso *1st*, a não ser por uma pequena variação na energia, estas não são ocupadas como pode ser observada através da ε_F . Diferente do caso anterior, onde a vacância de oxigênio pode ser classificada como um defeito indutor do tipo-n, na dopagem com o cobre tem-se uma dualidade, pois se analisadas a valência do cobre e o átomo

substituído de estanho, pode-se classificar o defeito como sendo do tipo-p, por outro lado, há a compensação desse defeito com a formação da vacância de oxigênio.

A partir dos dados apresentados até o momento, ainda não é possível inferir a estabilidade relativa entre as posições de substituições estudadas, dessa forma uma tabela de energia foi elaborada e é disposta na Tabela 14.

Tabela 14 – Implicações energéticas da dopagem com cobre no CaSnO_3 em nível PBE0, na posições apical. A energia de relaxamento E_R , a energia entre as diferentes metodologias para gerar a vacância **GH** e **AR** E_{meth} , a diferença da energia com relação a posição da dopagem, E_p , energia de formação E_f e a energia do *gap* (E_{gap}), são dadas em eV. A energia do *bulk* como calculado em nível PBE0 também está disposta.

Vizinho	Método	E_R	E_{meth}	E_p	E_f	E_{gap}
-	BULK	-	-	-	-	5.60
-	NV	-0.47	-	-	3.33	1.79
<i>1st</i>	AR	-2.18	-	-	3.23	4.29
<i>1st</i>	GH	-2.17	-0.23	-	3.01	4.25
<i>2nd</i>	AR	-2.39	-	1.46	4.70	3.65
<i>2nd</i>	GH	-2.31	-0.23	1.46	4.46	3.62
<i>3rd</i>	AR	-2.50	-	1.44	4.67	3.71
<i>3rd</i>	GH	-2.42	-0.24	1.43	4.44	3.69

Inicialmente fica claro que a energia de relaxamento é praticamente uma ordem de grandeza superior à apresentada na tabela 11, exceto, para o caso **NV**, que não tem comparação com aquele, por não possuir a vacância. Em conformidade com o caso anterior, está a energia da metodologia aplicada (*GH* e **AR**), *GH* novamente mais estável, devido ao grau de liberdade superior.

Quanto à estabilidade, fica fácil concluir que o caso **NV**, em que a substituição é realizada sem que haja uma compensação de carga não é o mais favorável. O caso mais favorável, é aquele no qual a substituição (dopagem com Cu) está diretamente ligada a vacância, sendo este, pelo menos, 1 eV mais estável que os casos *2nd* e *3rd*, e mais, os últimos ainda são mais instáveis que o caso **NV**. É interessante relatar que há uma tendência de associação para caso de defeitos de cargas contrárias, tornando assim a posição *1st* a mais estável. (CHIANG; KINGERY; BIRNIE, 1996; EBSWORTH; MADDOCK; SHARPE, 2011) Esta mesma tendência de emparelhamento de defeitos foi observado para o caso $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ por Vos et al. (2016).

Com relação ao *band gap*, é surpreendente que a adição de um novo elemento não

tenha causado um impacto maior no mesmo, haja visto a maior quantidade de estados intermediários entre a VB e CB. Isso mais uma vez corrobora a intuição de que o tamanho da célula é adequado à formação dos defeitos estudados. O menor *gap* é observado para o caso **NV**, muito provavelmente relacionado aos elétrons extras não verdadeiramente compensados (haja visto que a tabela de cargas e distancias apresentam compensações envolvendo os oxigênios vizinhos). O *gap* do primeiro vizinho é maior que os casos *2nd* e *3rd*, e ainda maior que o caso com apenas a vacância de oxigênio.

Ainda é possível observar que os orbitais *d* do cobre, estão fundamentalmente exercendo o papel especial no *mid gap*, o que também pode trazer vantagens catalíticas. (KUMAGAI; NI; IRIE, 2011; PYPYER; YOUREY; BARTLETT, 2013; WANG et al., 2014a; YAGHOUBI et al., 2015)

6.4 Conclusão

A partir dos dados discutidos, é observado que os dois modelos apresentados com inclusão ou não de funções fantasmas para a avaliação do defeito, respectivamente nomeados GH e **AR**, não possuem grande impacto para o sistema CaSnO_3 que inicialmente não possuem um centro de cor. Os cálculos foram realizados de forma restrita (RHF) e não restrita (UHF).

A supercélula utilizada $2 \times 2 \times 2$ apresentou tamanho adequado para o trabalho com os defeitos no estanato de cálcio. A vacância de oxigênio quando formada tende a reduzir os Sn vizinhos, que por ventura formam um *mid gap* próximo à banda de valência (VB), sendo a configuração mais estável a RHF ou Singleto (UHF), em detrimento da situação de spin polarizado Triplete (UHF). A vacância de oxigênio foi caracterizada como não carregada, sendo assim uma vacância neutra, diferente de caso próximos como CaTiO_3 , onde há a formação de centro de cor. Também foram realizados cálculos de dopagem em que o estanho é substituído pelo cobre, nestes foi relatado que a situação mais estável é aquela em que o cobre encontra-se como um primeiro vizinho da vacância de oxigênio. Também aparecem *mid gaps*, e os orbitais *d* do cobre possuem grande participação na formação destes, desta forma, sabendo que o cobre é notadamente conhecido como um catalisador poderoso para diversas reações, pode-se dizer que esse material dopado pode vir a ser um possível catalisador.

As análises de carga que foram realizadas por Mulliken e Hirshfeld-I, não apresentaram discrepâncias, a parte, que a Hirshfeld-I não descreve carga remanescente na vacância,

o que é mais consistente com as demais análises. Também, em valores absolutos, a técnica de Hirshfeld-I apresenta uma estrutura mais iônica quando comparada a apresentada por Mulliken.

7 Perovskita ortorrômbica CaSnO_3 : Superfícies e adsorção

7.1 Introdução

A maioria das reações que envolve sólidos ocorre na superfície, dessa forma para se estudar um reação envolvendo um material e um gás, por exemplo, é necessário primeiramente conhecer a superfície desse material.

Na revisão bibliográfica foi abordado o caso das superfícies, sendo que a maioria das pesquisas realizadas com superfícies de perovskitas, são derivadas das estruturas cúbicas, não só por estas serem importantes, mais também por apresentarem vantagens computacionais como número de operadores. No entanto, nos anos recentes, uma classe de perovskitas vem sendo bastante investigada devido às suas propriedades fotovoltaicas, estas são as perovskitas híbrida, e muitas delas possuem estrutura ortorrômbica. (HARUYAMA et al., 2014; BERNAL; YANG, 2014; UMARI; MOSCONI; ANGELIS, 2014; WANG et al., 2015; HARUYAMA et al., 2016; CHEN; LU; KEE, 2015; SHE; LIU; ZHONG, 2016)

Associado a isso vem o fator catalítico das superfícies, a catálise de gases especialmente os tóxicos, que além de importante industrialmente tem grande apelo ecológico. Para tanto diversos gases e materiais vem sendo estudados, experimentalmente (MELLE-FRANCO; PACCHIONI, 2000a; ZIJLMA et al., 2002; WIERZCHOWSKI; ZATORSKI, 2003; MATSUI et al., 2006; ZHANG et al., 2014b; MICHALAK et al., 2014; JOHARI et al., 2014; MARIKUTSA; RUMYANTSEVA; GASKOV, 2015; DAVÓ-QUIÑONERO et al., 2016; BHARDWAJ et al., 2016) e computacionalmente (BREDOW; MárQUEZ; PACCHIONI, 1999; MELLE-FRANCO; PACCHIONI, 2000b; WALTER; LEWIS; RAPPE, 2001; LI et al., 2011; ROYER; DUPREZ, 2011; UBERUAGA; VERNON, 2013; PASCUCCI et al., 2014; ROHMANN; METSON; IDRIS, 2014; PATEL et al., 2014; SCARANTO; GIORGIANNI, 2013).

Dentre essa enormidade de trabalhos, a estrutura perovskita também vem se destacando especialmente para conversão do CO (ROYER; DUPREZ, 2011; PRASAD; SINGH, 2012; MEGARAJAN et al., 2015; ZHU; ZHANG; DAI, 2015).

Neste capítulo, serão apresentados resultados quanto à superfície (001) da perovskita ortorrômbica CaSnO_3 . Até o momento não foram encontrado estudo computacionais sobre esta perovskita, bem como a adsorção dos gases monóxido de carbono (CO) e a

amônia (NH_3).

7.2 Modelo Computacional

Assim como nos casos anteriores todos os cálculos apresentados foram realizados no programa CRYSTAL14 (DOVESI et al., 2014a) versão DESENVOLVEDOR. O conjunto de bases também, Ca, Sn e O foram descritos por $8(s)6511(sp)21(d)$, $9(s)763111(sp)631(d)$ e $6(s)2111(sp)1(d)$, respectivamente. Para as adsorções as bases utilizadas para C, N e H foram $6(s)311(sp)11(d)$, $6(s)311(sp)1(d)$ e $511(s)1(p)$, respectivamente. Os cálculos foram realizados em dois níveis PBE(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) e PBE0(ADAMO; BARONE, 1999).

Tabela 15 – Superfícies de baixo índice de Miller da perovskita $Pbnm$ CaSnO_3 .

Camadas	001	010	100	011	101	110	111
1	2 O_{eq}	1 O_{ap}	1 Ca	1 O_{eq}	2 O_{eq}	2 O_{eq}	1 O_{eq}
2	2 Ca, 2 O_{ap}	1 Ca	1 O_{ap}	1 Ca	2 Ca	1 Ca	1 O_{eq}
3	2 O_{eq}	2 O_{eq}	2 O_{eq}	1 O_{ap}	2 O_{eq}	1 Ca	1 O_{ap}
4	2 Sn	2 O_{eq}	2 O_{eq}	1 O_{eq}	2 O_{ap}	1 O_{ap}	1 Ca
5	2 O_{eq}	1 Ca	1 O_{ap}	1 O_{eq}	2 Sn	2 O_{eq}	1 Ca
6	2 Ca, 2 O_{ap}	1 O_{ap}	1 Ca	1 O_{ap}	2 O_{ap}	1 O_{ap}	1 O_{eq}
7	2 O_{eq}	2 Sn	2 Sn	1 Ca	2 O_{eq}	4 Sn	1 O_{ap}
8	2 Sn	1 O_{ap}	1 Ca	1 O_{eq}	2 Ca	1 O_{ap}	1 O_{eq}
9	-	1 Ca	1 O_{ap}	2 Sn	2 O_{eq}	2 O_{eq}	2 Sn
10	-	2 O_{eq}	2 O_{eq}	1 O_{eq}	2 Sn	1 O_{ap}	1 O_{eq}
11	-	2 O_{eq}	2 O_{eq}	1 Ca	-	1 Ca	1 O_{ap}
12	-	1 Ca	1 O_{ap}	1 O_{ap}	-	1 Ca	1 O_{eq}
13	-	1 O_{ap}	1 Ca	1 O_{eq}	-	2 O_{eq}	1 Ca
14	-	2 Sn	2 Sn	1 O_{eq}	-	-	1 Ca
15	-	-	-	1 O_{ap}	-	-	1 O_{ap}
16	-	-	-	1 Ca	-	-	1 O_{eq}
17	-	-	-	1 O_{eq}	-	-	1 O_{eq}
18	-	-	-	2 Sn	-	-	2 Sn

Os valores de tolerância para avaliação das series infinitas Coulombica e de troca foram colocadas como 7 7 7 7 14 para todos os cálculos. O fator “shrinking” foi colocado como 8 para o *bulk* e 2 para a supercélula 2x2. A convergência do procedimento SCF foi colocado a um valor restrito de 10^{-8} hartree para o caso de otimização e 10^{-10} para o caso da frequência (o cálculo da intensidade Raman foi realizados aos moldes do capítulo 4). E assim como nas seções anteriores a otimização das estruturas foi realizada utilizando o

algoritmo BFGS.

As superfícies de baixo índice de Miller que podem ser geradas para a perovskita ortorrômbica CaSnO_3 são apresentadas na tabela 15. Nela estão dispostos todos os átomos, levando em consideração os dois oxigênio independentes O_{ap} e O_{eq} .

Como é possível observar, as superfícies apresentam certa complexidade devido à multiplicidade atômica. Quando escolhida a superfície, esta preferencialmente deve atender alguns critérios (caso se queira estudar as mais estáveis, como é o caso): não possuir ou possuir pequeno momento de dipolo, não ser carregada (mantenha a neutralidade de carga inerente ao *bulk*), e de preferência mantenha o máximo de operadores de simetria. Para o caso $Pbnm$ isso é ainda mais importante devido ao fato de seu *bulk* já possuir poucos operadores (apenas 8). A partir desses critérios, é necessário avaliar a convergência da superfície com o número de camadas.

Para o caso atual foi escolhida a superfície (001) que é a mais frequentemente empregada na literatura para esse tipo de estrutura. (LIU et al., 2012b; SHE; LIU; ZHONG, 2016; GARCIA-CASTRO et al., 2016) Bem como embora não estequiométrica, atende aos critérios de dipolo e neutralidade supracitados. Essa superfície gera duas terminações (001)-CaO e a (001)- SnO_2 . Para explorar a adsorção, apenas a superfície (001)- SnO_2 foi utilizada. Cálculos adjacentes utilizando os mesmos critérios de convergência foram realizados para os *bulks* CaO, SnO_2 e a molécula de O_2 .

Para o caso das adsorções foi calculado o erro de superposição de base (BSSE), dado que, a característica finita das funções de base gaussianas pode trazer esse tipo de erro. Para tanto o método *counterpoise*. Esse método *a posteriori* se vale das funções GHOST já descritas no capítulo anterior. Dessa forma, a energia BSSE é realizado usando como base cálculos *single points* da molécula adsorvida (GHOST) e a superfície sem adsorbato (importante notar que como há um impacto estrutural considerável após a adsorção, aqui foi escolhido aplicar o ATOMREMO na molécula).

7.3 Resultados e discussão

7.4 A superfície (001) do CaSnO_3

Através da tabela 15 é possível observar que a superfície (001) é não estequiométrica, quando terminada em -CaO e - SnO_2 , e geram respectivamente um “*core*” com fórmula mínima Ca_2SnO_4 e CaSn_2O_5 . Entretanto, é necessário observar que ambos são formalmente neutros, não ferindo assim a neutralidade, ademais, o crescimento das camadas continua

sendo estequiométrico, já que a medida que se cresce a superfície, são adicionados blocos estequiométricos CaSnO_3 . Também é possível observar que não há uma geração de dipolo, nas duas superfícies.

As duas superfícies apresentaram grande estabilidade quanto ao crescimento e foi observado com cerca de 13 camadas para a terminação (001)-CaO e 15 para (001)- SnO_2 eram suficientes, tendo em vista que a variação para (001)-CaO de 5-21 camadas e (001)-SnO de 7-27 camadas foi da ordem de 10^{-3} eV/Å².

Diferente do modelo de *bulk*, em que todas as ligações são satisfeitas *ad infinitum*, a superfície em sua totalidade geralmente apresenta ligações insatisfeitas, mesmo em superfícies não carregadas, sendo portanto uma região em que ocorrem deformações. (EGLITIS et al., 2002; EVARESTOV; BANDURA; ALEXANDROV, 2007; EVARESTOV; BANDURA; BLOKHIN, 2008; EGLITIS; PISKUNOV, 2016) Não é incomum então essa região apresentar reconstruções. (DRUCE et al., 2014; ERDMAN et al., 2002) Para observar se esse problema surge naturalmente com a perovskita CaSnO_3 foi feito um cálculo em que a superfície é expandida lateralmente (2x2). A figura 34 traz a representação das duas superfícies.

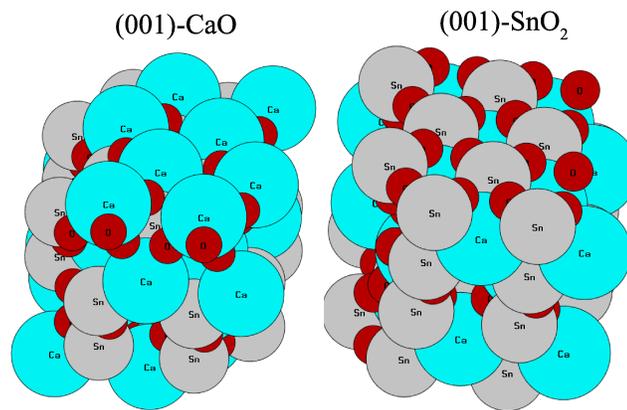


Figura 34 – Representação das superfícies (001)-CaO e (001)- SnO_2 .

Ao final da otimização, a superfície (001)-CaO tem a espessura de 11.9 Å em nível PBE e 11.8 Å em nível PBE0, já a superfície (001)- SnO_2 possui os valores 12.9 e 12.8 Å, respectivamente. Vale salientar que ambas, possuem a quatro unidades de CaSnO_3 por superfície. Para os casos 2x2, devido à liberdade lateral, as superfícies possuem menor comprimento: 11.6 e 11.4 Å para o (001)-CaO e 11.4 e 11.2 Å para (001)- SnO_2 , seguida a disposição anterior.

A energia de relaxamento da superfície, é de fundamental importância pois avalia como se acomodam as camadas de uma forma geral, de modo que uma maior energia de relaxamento, pode significar uma menor energia de superfície (considerando, por exemplo, o método de clivagem usado por Eglitis (2015)). Essa energia de relaxamento tem o mesmo princípio aplicado no capítulo anterior, a palavra colocada sobrescrito é apenas para enfatizar a superfície $E_{slab}^{rel} = E_{slab}^{SCF} - E_{slab}^{OPT}$. A energia de relaxamento em nível PBE0 para (001)-CaO -0.91 eV e para (001)- SnO_2 é -0.54 eV, e para a supercélula esse valores tornam-se -3.65 e -2.14 eV, respectivamente. Esse aumento é notável, mostrando a influencia da expansão lateral, no entanto se dividido pelo número de unidades acrescentadas ao fazer a supercélula 4, retorna aos valores originais. Também, se comparada a energia de superfície, que é definida como $E^{surf} = (E_{slab}^{OPT} - N \cdot E_{bulk}) / 2A$, onde N é o número de unidades do *bulk* (note que devido a falta de estequiometria a energia dos *bulks* SnO_2 e CaO foram incluídas, respeitando a estequiometria já apresentada), e A é a área da superfície bidimensional, não variou o que demonstra que não há aparentemente qualquer tipo de reconstrução.

O DOS do *bulk* e da superfície pode ser avaliado na figura 35, em nível PBE0. Como é possível observar, embora não apareçam nenhum estado diferente, como o *mid gap* observado no capítulo anterior, é fácil notar que há uma clara movimentação da VB e CB com relação ao *bulk*.

As mudanças que ocorrem, tomando como referência a energia de Fermi, ε_F , é causada principalmente pela variação estequiométrica entre as superfícies e o *bulk*. A energia do *gap*, E_{gap} , em nível PBE0 foi de 5.69 eV para o *bulk* de CaSnO_3 , e diminuiu 5% para o caso 001-CaO que foi de 5.39 eV e diminuiu ainda mais (23%) para o caso 001- SnO_2 que teve valor de 4.39 eV. Do ponto de vista catalítico essas alterações são interessantes já que modificam a energia de Fermi do sistema. Alguns trabalhos usam o alinhamento do eletrodo padrão de hidrogênio, por exemplo, para investigar o *split* da água. (WALLE; NEUGEBAUER, 2003; WANG et al., 2011; MONTOYA et al., 2015) Além dos deslocamentos apresentados com relação ao *bulk*, não há qualquer modificação significativa se comparados à composição da VB e CD, dessa forma valendo a caracterização feita no capítulo anterior para o CaSnO_3 puro.

Os mapas de densidade de carga podem ser observados para as duas superfícies na figura 36. Pode-se notar de imediato que na superfície há uma distribuição de densidade diferente do apresentado internamente, já na segunda camada, todos os átomos se comportam de forma semelhante ao *bulk*.

A superfície (001)-CaO apresenta uma elevada característica de carga zero na

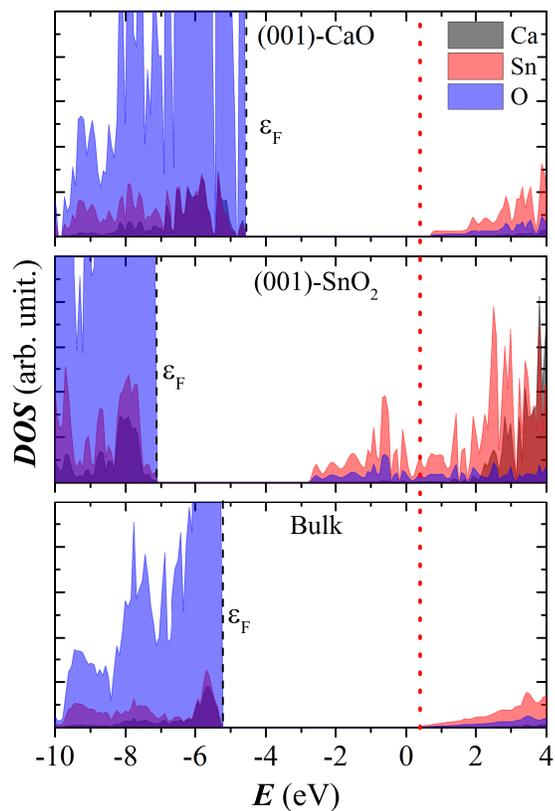


Figura 35 – DOS em nível PBE0 para o *bulk* e as superfícies (001)-CaO e (001)-SnO₂. A linha tracejada apresenta a energia de fermi, ϵ_F , e a linha pontilhada é usada como guia visual e está alinhada com a CB do *bulk*.

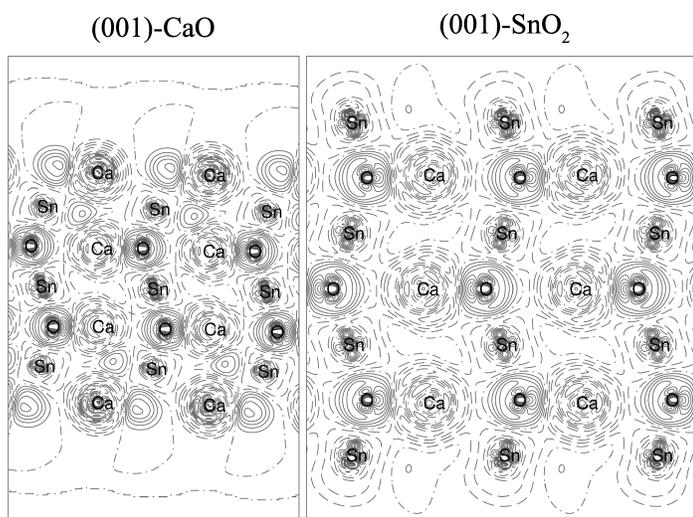


Figura 36 – Mapas de densidade de carga das duas terminações (001)-CaO e 001-SnO₂. As linhas contínuas, tracejadas, ponto-tracejadas correspondem, respectivamente, a valores positivos, negativos e zero da função plotada.

superfície, enquanto a superfície (001)- SnO_2 apresenta uma certa dualidade, na região entre a ligação Sn-O-Sn, há uma protuberância de carga zero relacionada aos átomos de oxigênio, enquanto nos átomos de estanho predomina a característica negativa. Essa figura irá servir de referência para o caso das adsorções.

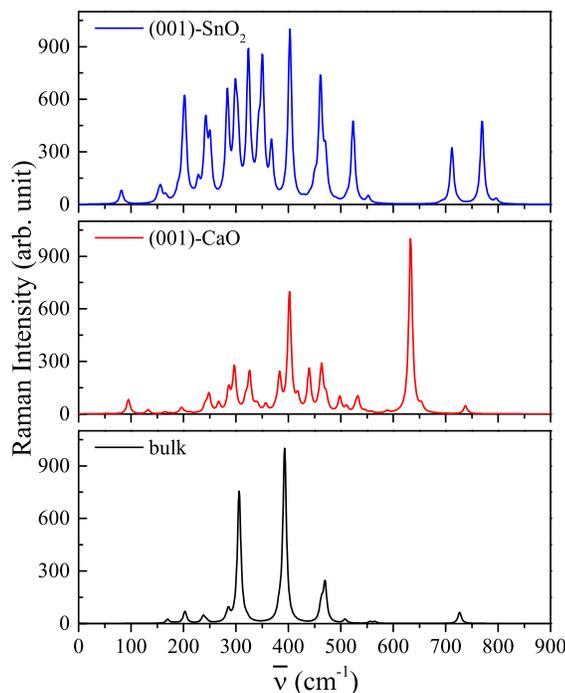


Figura 37 – Intensidade Raman calculada para o *bulk* e as duas terminações (001)-CaO e 001- SnO_2 .

Para finalizar a discussão sobre as duas superfícies, também foram feitos os cálculos da intensidade Raman apresentados na figura 37, nos quais, pode ser observado que os espectros se tornam mais complexos. A simetria $Pbnm$ do CaSnO_3 possui 8 operadores de simetria e 24 modos ativos no Raman (A_g , B_{1g} , B_{2g} e B_{3g}), pertencendo ao grupo pontual D_{2h}^8 . Após a formação das superfícies o número de operadores de simetria é reduzido para quatro. No entanto, não são os mesmos para as duas superfícies. A superfície (001)-CaO pertence ao grupo pontual C_{2h} , enquanto a (001)- SnO_2 pertence ao C_{2v} . Para ter uma dimensão da complexidade das superfícies dos 24 modos do *bulk*, a superfície (001)-CaO possui 48 modos, enquanto a (001)- SnO_2 105 modos. Como muitos desses modos possuem baixa intensidade, para facilitar a identificação na tabela 16, apenas os modos com intensidade superior a 20% do pico com intensidade máxima foram contemplados.

Como já havia sido observado anteriormente para o *bulk* os modos mais intensos

Tabela 16 – Mais intensos modos Raman ($\geq 20\%$ do modo mais intenso), para a superfície (001) e *bulk* do CaSnO_3 como calculado em nível PBE0.

N.	<i>Bulk</i>		(001)-CaO		(001)- SnO_2	
1	306.1	A_g	297.1	A_g	202.6	A_1
2	392.8	A_g	326.0	A_g	241.9	A_1
3	469.9	A_g	402.0	A_g	250.6	A_1
4	-	-	439.6	A_g	283.7	A_1
5	-	-	463.3	A_g	298.5	A_1
6	-	-	633.1	A_g	323.7	A_1
7	-	-	-	-	343.1	A_1
8	-	-	-	-	350.6	A_1
9	-	-	-	-	403.0	A_1
10	-	-	-	-	461.1	A_1
11	-	-	-	-	523.4	A_1
12	-	-	-	-	711.9	A_1
13	-	-	-	-	769.4	A_1

são do tipo A , sendo que essa relação também é mantida para o caso das superfícies. Em todo caso a superfície (001)- SnO_2 ainda apresenta-se como a mais complexas por possuir uma maior gama de modos com intensidades relativamente parecidas.

7.5 Sobre a adsorção do monóxido de carbono, CO, na superfície (001) do CaSnO_3 terminada em (001)- SnO_2 .

A adsorção do CO em superfícies de perovskita tem sido foco de alguns estudos recentemente. (ROYER; DUPREZ, 2011; ZHU; ZHANG; DAI, 2015; LAGUNA et al., 2016) Também é interessante frisar que o dióxido de estanho SnO_2 , também é bastante estudado como sensor, para este gás. (LEE; CHANG; LO, 2010; KIM et al., 2013; ZHANG et al., 2013; LU et al., 2014; WANG et al., 2014b)

A adsorção pode ser considerada o primeiro passo para a catálise de contato em superfícies heterogêneas. (DAVIS; DAVIS, 2002; KRÁLIK, 2014) Assim, no modelo estudado foram feitas diversas tentativas de posicionamentos para o CO sobre a superfície. Duas situações após a otimização foram encontradas. A primeira, nomeada CO-C, possui o carbono direcionado para o Sn da superfície, enquanto a segunda CO-O, se assemelha a uma adsorção lateral à superfície.

A superfície (001)-CaO inicialmente foi estudada para a adsorção, por ser um pouco mais estável que a superfície (001)- SnO_2 , no entanto, não foi possível chegar à convergência para os gases estudados e funcionais aplicados, dessa forma, sendo descartada.

A representação da estrutura $(001)\text{-SnO}_2$ contendo a adsorção de CO pode ser vista na figura 38. Vale salientar que ambas são resultados de cálculos completamente convergidos utilizando o funcional híbrido PBE0.

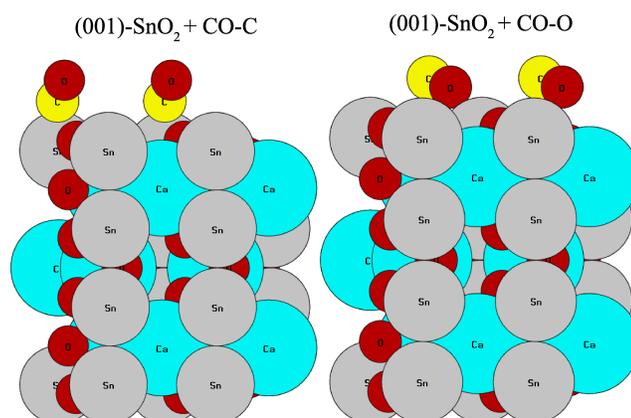


Figura 38 – Representação das adsorções sobre $(001)\text{-SnO}_2$ dos dois modelos CO-C e CO-O.

Notadamente estes dois modelos possuem diferenças na disposição de atração com a superfície. Para observar como a densidade de carga se comporta em ambos, um mapa pode ser feito no mesmo molde do já apresentado anteriormente para a superfície pura. Estes mapas de densidade de carga podem ser observados na figura 39.

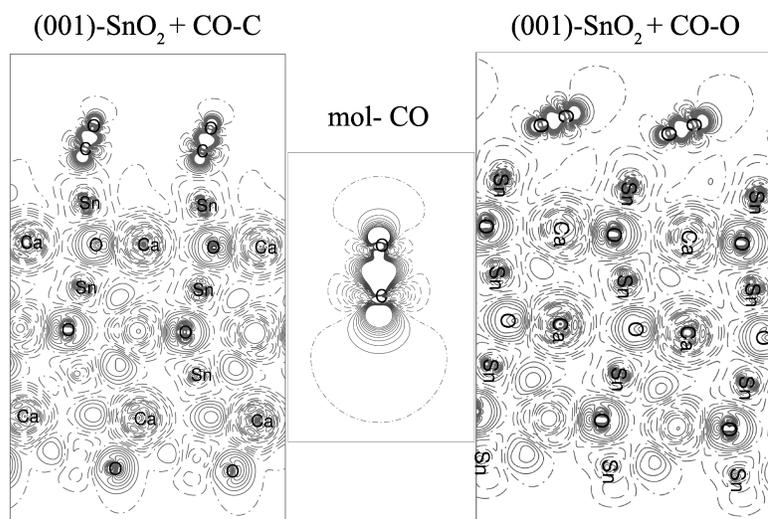


Figura 39 – Mapas de densidade de carga dos dois casos de adsorção nomeados CO-C (carbono está mais próximo da superfície) e CO-O (oxigênio está mais próximo da superfície) e da molécula de monóxido de carbono (mol-CO). As linhas contínuas, tracejadas, ponto-tracejadas correspondem, respectivamente, a valores positivos, negativos e zero da função plotada.

Como já dito, uma das formas de avaliar uma adsorção é através da densidade de carga, e como pode ser observado, a deformação nas cargas apresentadas pela adsorção CO-C é maior que a CO-O. Na última, todos os elementos observados na molécula isolada, mol-CO, podem ser encontrados, apenas uma pequena deformação nas linhas referentes a carga zero na parte posterior a oxigênio, é evidenciada, essa deformação é induzida pelo átomo Sn da superfície. Ainda no caso CO-O, é possível observar que praticamente a densidade de carga do Sn permanece praticamente inalterada. Todavia, é impossível dizer por esse método se é ou não uma quimissorção ou fisissorção. A energia de adsorção pode ser um bom ponto para avaliar a “força” da ligação. A Tabela 17 apresentam os dados de energia de adsorção E_{ads} .

Tabela 17 – Energia de adsorção para a molécula de monóxido de carbono sobre a superfície (001)- SnO_2 , em nível PBE e PBE0, dados em eV/mol. Os adsorbatos são identificados de acordo com o modelo CO-C e CO-O, a inclusão 2x2 refere-se a adsorção feita na superfície (2x2). A energia de adsorção foi exposta sem a correção BSSE, E_{ads} , e com a correção E_{ads}^{BSSE}

ADS	Nível	E_{ads}	E_{ads}^{BSSE}
CO-C	PBE	-0.375	-0.236
CO-C	PBE0	-0.361	-0.244
CO-O	PBE	-0.189	-0.076
CO-O	PBE0	-0.189	-0.085
CO-C 2x2	PBE	-0.381	-0.241

Para calcular a energia de adsorção, E_{ads} , é feita por: $E_{ads} = E_{001-\text{SnO}_2+\text{CO}} - E_{001-\text{SnO}_2} - E_{\text{mol}-\text{CO}}$, onde $E_{001-\text{SnO}_2+\text{CO}}$ é a energia total do sistema adsorvido, $E_{001-\text{SnO}_2}$ é a energia total da superfície 001- SnO_2 e $E_{\text{mol}-\text{CO}}$ é a energia total da molécula (CO) isolada. No entanto, devido à natureza finita do conjunto de bases, é necessário fazer a correção de superposição de bases, que mitiga os efeitos forçados de *overlap*.

Primeiramente é possível observar que mesmo sem a correção do BSSE, os valores apresentados são pequenos, podendo ser caracterizados como fisissorção. Após a correção BSSE, os valores de energia de adsorção diminuem consideravelmente, sendo que, para a CO-C em torno de 37% para PBE e 32% para PBE0, no caso do CO-O a correção é ainda maior, 60% e 55%. É interessante comparar esses dados com os previamente calculados por Melle-Franco e Pacchioni (2000a) para a superfície (110) do SnO_2 em nível B3LYP. Os autores estimaram a energia de adsorção em ≈ 0.25 eV. Para que não houvesse dúvidas quanto ao tamanho da célula para a adsorção, a célula 2x2 foi utilizada para a adsorção do CO em nível PBE (CO-C 2x2), coerente com os resultados já obtidos, além da adsorção

ter sido similar à obtida para a célula menor.

O DOS das adsorções de CO são comparados ao da estrutura pura, na figura 40. Apenas para um melhor visualização, um *single point* da estrutura, junto com a molécula de CO colocado a aproximadamente 25 Å (CO-Livre) foi calculado. Esse último cálculo tem por função apresentar qualquer pequena variação sofrida pelo DOS devido à interação, já que esse foi julgado um caso não interagente.

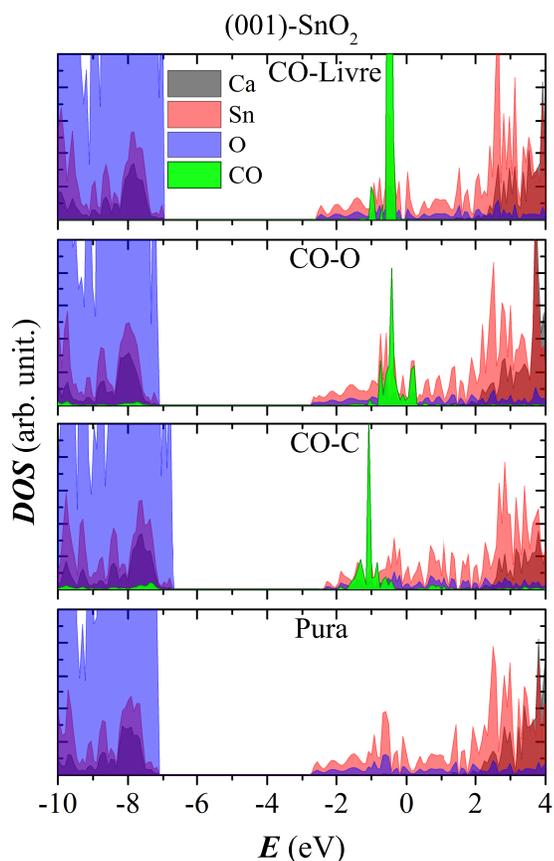


Figura 40 – DOS da superfície pura, dos dois estados adsorvido CO-C e CO-O e do *single point* com a molécula CO a 25 Å da superfície (CO-Livre), em nível PBE0

Devido ao artifício do *single point* (CO-Livre) é fácil observar que as densidade que porventura apareçam na região VB estão relacionadas à interação adsorvente/absorbato. Também fica evidente que a adsorção CO-O possui maior similaridade com (CO-Livre), que a CO-C, novamente confirmando a menor interação.

A pequena densidade assinalada ao carbono observada no interior VB, pertence majoritariamente aos orbitais p_y e p_z . Esses orbitais formam concomitantemente à densi-

dade mais intensa associada ao CO (localizada na CB), juntamente com os orbitais p_y do oxigênio. Não há, grandes variações na estrutura da superfície em si, especialmente para os casos do (CO-Livre) e CO-O.

O cálculo dos espectros também foram realizados para as duas adsorções CO-C e CO-O. Além da informação acerca da intensidade esse dado serve para confirmar que os cálculos estão em um mínimo (fig. 41).

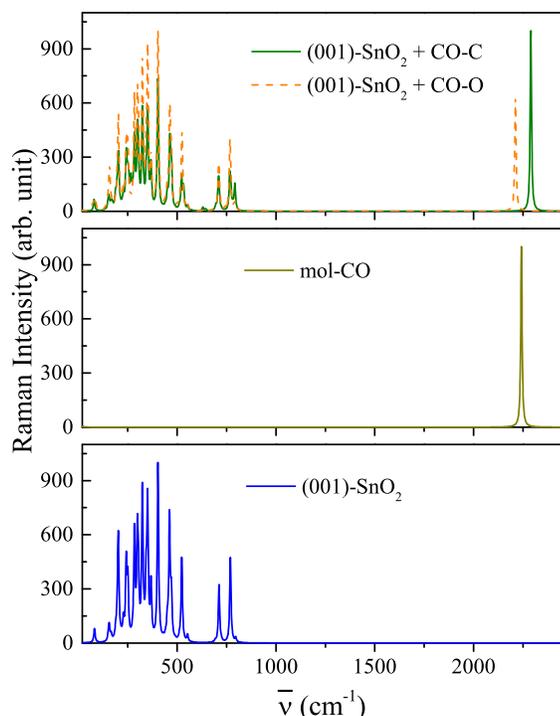


Figura 41 – Espectros Raman em nível PBE0 da superfície pura, das adsorções CO-C e CO-O e da molécula de monóxido de carbono (mol-CO)

Na figura 41 ficam evidentes as modificações interpostas pela adsorção do monóxido de carbono no espectro Raman. Essa aparente facilidade na interpretação se deve ao fato dos picos referentes ao CO aparecerem em uma região diferente da assinalada a superfície pura (001)- SnO_2 . Também para auxiliar a comparação dos espectros da superfície adsorvida e pura, foi incluído o espectro da molécula de CO (mol-CO). Observa-se ainda que o caso CO-C sofre maior deslocamento que o CO-O, configurando assim uma menor “perturbação” no modos originais.

Surpreendentemente, embora nos dois casos a energia de adsorção seja baixa, nos espectros há claramente um *redshift* de 31 cm^{-1} para o CO-O e um *blueshift* de 48 cm^{-1} para o CO-C. Esses grandes deslocamentos também foram observados, por Melle-Franco e

Pacchioni (2000a) em seu estudo de adsorção sobre o óxido de estanho.

7.6 Sobre a adsorção do NH_3 , na superfície (001) do CaSnO_3 .

Assim como no caso anterior o gás amônia (NH_3) também foi usado para adsorção na perovskita. Sensores de amônio envolvendo SnO_2 já são bem conhecidos e estudados, experimentalmente (KOVALENKO et al., 2007; ANISIMOV et al., 2009; MARIKUTSA; RUMYANTSEVA; GASKOV, 2015) e também e computacionalmente.(SHAO et al., 2013)

O estudo do NH_3 sobre a superfícies (001)- SnO_2 do CaSnO_3 , segue os mesmos ritos impostos ao caso CO, diferenciando-se no uso de duas posições, já que para esta apenas uma posição mínima foi encontrada.

A figura 42 apresenta a estrutura otimizada em nível PBE0. Podes-se observar que a estrutura tem o nitrogênio e um dos hidrogênios voltados para a superfície, sugerindo que estes podem ser os locais de interação desse adsorbato.

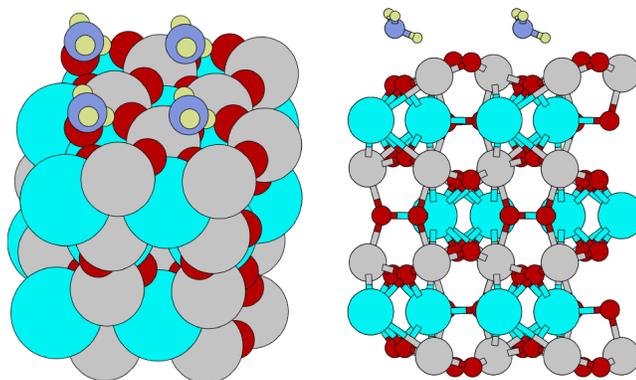


Figura 42 – Representação da adsorção de NH_3 sobre a superfície (001)- SnO_2 . Duas visões estão expostas.

Assim como no caso anterior, vale observar o mapa de densidade de cargas, para avaliar a influência do adsorbato na superfície, conforme exibido na figura 43.

As duas visões mostram claramente, a deformação provocada pela adsorção, que se comparada aos casos do CO, fica clara a maior influência que o NH_3 exerce sobre a superfície. O processo de adsorção ocorre em duas frentes: primeiramente o átomo de nitrogênio deforma a densidade do Sn; e o segundo e mais evidente é a dilatação da densidade eletrônica do H próximo à superfície. Analisando o segundo hidrogênio que não fica próximo, é evidente o formato quase circular da sua densidade, em detrimento do

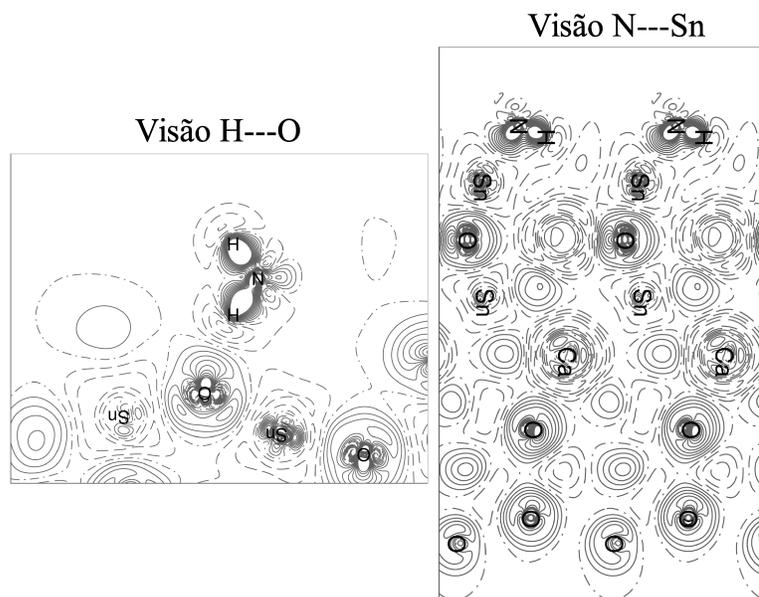


Figura 43 – Mapas de densidade em nível PBE0 de carga da adsorção do NH_3 sobre a superfície 001 do CaSnO_3 . Dois mapas são apresentados, contemplando diferentes direções.

formato severamente elíptico formado pelo hidrogênio próximo a superfície, sugerindo uma forte interação com o oxigênio.

A energia de adsorção, E_{ads} , para o NH_3 é bem superior à calculada para o caso CO, com valores de -1.4 e -1.5 eV para os níveis PBE e PBE0, respectivamente. A energia corrigida, E_{ads}^{BSSE} é de -1.18 e -1.27 eV, para PBE e PBE0, configurando um erro de 18 e 16 %, respectivamente. Assim como no caso do CO, a adsorção também foi feita na superfície 2x2 em nível PBE, e nesse cálculo os valores -1.6 e -1.3 eV, o último para os valor corrigido com BSSE. Diferente do caso CO o desvio nos valores de adsorção na célula normal e a supercélula (2x2) foram maiores. No entanto, interações laterais foram descartadas, sendo os valores associados ao relaxamento lateral da superfície. Dessa forma, diferente do caso anterior, é possível especular uma quimissorção.

A densidade de estados (44), foi feita nos mesmos moldes da apresentada para CO, o que inclui um cálculo *single point* de uma superfície (001)- SnO_2 com uma molécula de NH_3 a aproximadamente 25 Å da superfície, considerada livre (NH3-Livre).

Diferente do caso CO-Livre, o casos NH_3 -Livre apresenta densidades na regia VB da superfície, sendo extremamente bem definida, tornando transparente a avaliação. A densidade centrada na VB referente ao NH_3 é composta principalmente pelos orbitais p_z e s do nitrogênio e s do hidrogênio, enquanto a densidade aparente na CB é completa-

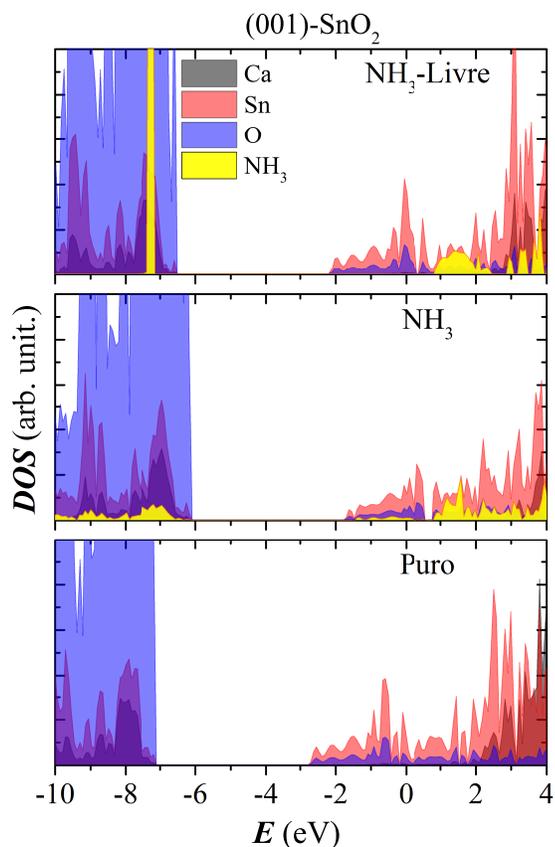


Figura 44 – DOS da superfície pura, da adsorção do NH_3 e do *single point* com a molécula NH_3 a 25 Å da superfície (NH_3 -Livre), em nível PBE0

mente compostas s do hidrogênio. No caso da adsorção, há uma difusão na densidade próxima à VB - o que mais uma vez comprova grande interação com a superfície - a composição essencialmente não varia, no entanto também aparece o orbital p_x do nitrogênio.

O espectro Raman ilustrado na figura 45, também apresenta significativas diferenças, quando comparado ao do CO. No do CO, embora houvesse um deslocamento expressivo no pico do CO, não apareciam claramente novos picos, já no caso do NH_3 , sim. Isso por si só caracteriza uma quimissorção, segundo a definição da IUPAC.

Os dois picos mais intensos da molécula de NH_3 isolada (mol-NH_3), aparecem em 3481 e 3597 cm^{-1} , e são relacionadas aos modos A_1 e E , respectivamente. Estes, quando a molécula é adsorvida, sofrem um *blueshift* de 64 e 34 cm^{-1} , respectivamente. Ademais, aparece um novo pico em 3098 cm^{-1} , que é relativamente mais intenso, e é assinalado, surge devido, principalmente ao estiramento do hidrogênio em direção ao oxigênio da superfície, caracterizando assim uma ligação.

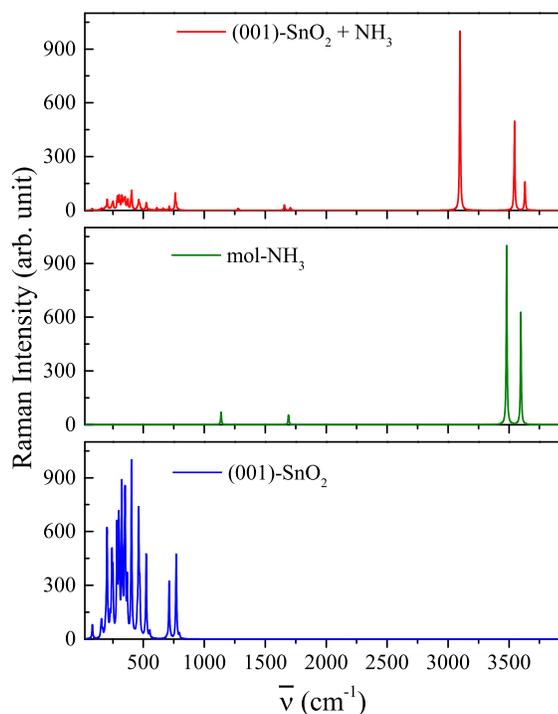


Figura 45 – Espectros Raman da superfície pura, das adsorções CO-C e CO-O e da molécula de monóxido de carbono (mol-CO)

7.7 Conclusão

A superfície 001 da perovskita CaSnO_3 foi avaliada. A superfície terminada em $-\text{CaO}$ é um pouco mais estável que a superfície $-\text{SnO}_2$, no entanto a primeira - através da metodologia utilizada - teve problemas para adsorção dos gases, dessa forma sendo descartada para os estudos de adsorção aqui realizados.

A adsorção de CO e NH_3 foram realizadas sobre a superfície terminada em $-\text{SnO}_2$ e foram investigadas utilizando mapas de densidade de carga, densidade de estados (DOS) e espectros Raman. Os resultados indicaram que a adsorção com o CO é fraca, mas possui um resposta visível no espectro Raman. Duas posições para a adsorção foram encontradas para o CO, sendo a ligação mais forte aquela na qual o carbono está diretamente ligado ao Sn da superfície. Já no caso do NH_3 a adsorção forte podendo configurar-se como quimissorção. Na última, há o aparecimento de um pico intenso referente à ligação hidrogênio e oxigênio da superfície em torno de 3098 cm^{-1} .

Dessa forma, o material apresenta qualidades sensoras, que podem ser trabalhadas experimentalmente.

Referências

- ADAMO, C.; BARONE, V. Toward Reliable Density Functional Methods Without Adjustable Parameters: the PBE0 Model. *J. Chem. Phys.*, v. 110, p. 6158–6170, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 77, 88 e 106.
- AL-ABADLEH, H. A.; GRASSIANI, V. H. Oxide surfaces as environmental interfaces. *Surface Science Reports*, v. 52, n. 3–4, p. 63 – 161, 2003. Citado na página 43.
- ALCHAGIROV, A. B. et al. Energy and pressure versus volume: Equations of state motivated by the stabilized jellium model. *Phys. Rev. B*, v. 63, p. 224115, 2001. Citado na página 31.
- ALFREDSSON, M. et al. Dopant control over the crystal morphology of ceramic materials. *Surface Science*, v. 601, n. 21, p. 4793–4800, 2007. Citado na página 42.
- ALLEN, R. E.; De Wette, F. W. Calculation of dynamical surface properties of noble-gas crystals. i. the quasiharmonic approximation. *Phys. Rev.*, v. 179, p. 873–886, 1969. Citado na página 76.
- ALVES, M. C. F. et al. Influence of the network modifier on the characteristics of MSnO_3 ($M = \text{Sr}$ and Ca) thin films synthesized by chemical solution deposition. *J. Solid State Chem.*, v. 199, n. 0, p. 34 – 41, 2013. Citado na página 59.
- ALVES, M. C. F. et al. Influence of the modifier on the short and long range disorder of stannate perovskites. *J. Alloys Compd.*, v. 476, n. 1–2, p. 507 – 512, 2009. Citado na página 59.
- ANISIMOV, O. V. et al. Sensitivity to nh_3 of snO_2 thin films prepared by magnetron sputtering. In: *Control and Communications, 2009. SIBCON 2009. International Siberian Conference on*. [S.l.: s.n.], 2009. p. 189–193. Citado na página 117.
- AULD, B. A. *Acoustic Fields and Waves in Solids*. Malabar, Florida: Krieger Publishing Company, 1973. Citado na página 85.
- AZAD, A. M.; SHYAN, L. L.; ALIM, M. A. Immittance response of CaSnO_3 prepared by self-heat-sustained reaction. *J. Mater. Sci.*, v. 34, n. 6, p. 1175–1187, 1999. Citado na página 20.
- AZAD, A. M.; SHYAN, L. L. W.; ALIM, M. A. The AC electrical characterization of the solid-state reaction derived CaSnO_3 . *J. Mater. Sci.*, v. 34, n. 14, p. 3375–3396, 1999. Citado na página 20.
- BAIMA, J. et al. Beryllium oxide nanotubes and their connection to the flat monolayer. *J. Phys. Chem. C*, v. 117, n. 24, p. 12864–12872, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 61.
- BAIMA, J. et al. Thermodynamics and phonon dispersion of pyrope and grossular silicate garnets from ab initio simulations. *Phys. Chem. Minerals*, 2015. DOI 10.1007/s00269-015-0781-6. Citado 2 vezes nas páginas 76 e 82.

- BARDUCCI, A.; BONOMI, M.; PARRINELLO, M. Metadynamics. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 1, n. 5, p. 826–843, 2011. Citado na página 57.
- BECERRA-TOLEDO, A. E.; CASTELL, M. R.; MARKS, L. D. Water adsorption on SrTiO₃ (001): I. experimental and simulated STM. *Surface Science*, v. 606, n. 7–8, p. 762–765, 2012. Citado na página 46.
- BECERRA-TOLEDO, A. E. et al. Water adsorption on SrTiO₃ (001): II. water, water, everywhere. *Surface Science*, v. 606, n. 9–10, p. 791–802, 2012. Citado na página 46.
- BECKE, A. D. Density-functional Thermochemistry. III The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 5648, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 77.
- BERNAL, C.; YANG, K. First-principles hybrid functional study of the organic-inorganic perovskites CH₃NH₃SnBr₃ and CH₃NH₃SnI₃. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, n. 42, p. 24383–24388, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 91 e 105.
- BHARDWAJ, N. et al. Enhanced CO gas sensing properties of Cu doped SnO₂ nanostructures prepared by a facile wet chemical method. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 18, p. 18846–18854, 2016. Citado na página 105.
- BIRCH, F. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.*, v. 71, p. 809–824, 1947. Citado na página 31.
- BIRCH, F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline nacl at high pressures and 300°k. *J. Geophys. Res.*, v. 83, n. B3, p. 1257–1268, 1978. Citado na página 31.
- BOTTIN, F.; FINOCCHI, F.; NOGUERA, C. Facetting and (nx1) reconstructions of SrTiO₃ (110) surfaces. *Surface Science*, v. 574, n. 1, p. 65–76, 2005. Citado na página 41.
- BOYER, L. L. Calculation of thermal expansion, compressibility, and melting in alkali halides: NaCl and KCl. *Phys. Rev. Lett.*, v. 42, p. 584, 1979. Citado na página 76.
- BREDOW, T.; MÁRQUEZ, A. M.; PACCHIONI, G. Analysis of electronic contributions to the vibrational frequency of CO/Cu₂O(111). *Surf. Sci.*, v. 430, n. 1-3, p. 137 – 145, 1999. Citado na página 105.
- BROYDEN, C. G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations. *IMA J. Appl. Math.*, v. 6, n. 1, p. 76, 1970. Citado na página 61.
- BUANNIC, L. et al. Probing cation and vacancy ordering in the dry and hydrated yttrium-substituted basno₃ perovskite by nmr spectroscopy and first principles calculations: Implications for proton mobility. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 134, n. 35, p. 14483–14498, 2012. Citado na página 87.
- BULTINCK, P. et al. Critical analysis and extension of the Hirshfeld atoms in molecules. *J. Chem. Phys.*, v. 126, n. 14, p. 144111, 2007. Citado na página 34.
- CAMPBELL, C. T.; SAUER, J. Introduction: Surface chemistry of oxides. *Chemical Reviews*, v. 113, n. 6, p. 3859–3862, 2013. Citado na página 48.

- CANIMOGLU, A. et al. Catholuminescence properties of rare earth doped CaSnO_3 phosphor. *Appl. Radiat. Isotopes*, v. 99, n. 0, p. 138 – 145, 2015. Citado na página 20.
- CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. *eprint arXiv:cond-mat/0211443*, 2002. Citado na página 23.
- CAR, R. Density functional theory: Fixing Jacob's ladder. *Nat. Chem.*, v. 8, n. 9, p. 820–821, 2016. Citado na página 27.
- CARTERET, C. et al. The vibrational spectrum of CaCO_3 aragonite: a combined experimental and quantum-mechanical investigation. *J. Chem. Phys.*, v. 138, p. 014201, 2013. Citado na página 32.
- CATLOW, C. R. A. et al. Zinc oxide: A case study in contemporary computational solid state chemistry. *Journal of Computational Chemistry*, v. 29, n. 13, p. 2234–2249, 2008. Citado na página 20.
- CHEN, C.-J. et al. Photo-induced High-temperature Order-disorder Phase Transition in CaSnO_3 Perovskite Revealed by Raman Spectroscopy. *ArXiv e-prints*, jan. 2010. Citado 3 vezes nas páginas 10, 78 e 79.
- CHEN, X. Y. et al. Novel porous $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors by co-precipitation synthesis and postannealing approach: A general route to alkaline-earth stannates. *J. Alloys Compd.*, v. 497, n. 1–2, p. 354 – 359, 2010. Citado na página 20.
- CHEN, Y.; LU, Y.-M.; KEE, H.-Y. Topological crystalline metal in orthorhombic perovskite iridates. *Nat. Commun.*, v. 6, p. 6593, 2015. Citado na página 105.
- CHENG, H.; LU, Z. Synthesis and gas-sensing properties of CaSnO_3 microcubes. *Solid State Sciences*, v. 10, n. 8, p. 1042 – 1048, 2008. Citado na página 20.
- CHERRAD, D. et al. Ultra soft pseudo potential investigation of fundamental physical properties of CaXO_3 ($X = \text{Sn}$ and Hf) distorted perovskites: A reference study to the perfect perovskites. *Physica B*, v. 429, p. 95–105, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 20, 21, 63, 65 e 68.
- CHERRAD, D. et al. Influence of valence electron concentration on elastic, electronic and optical properties of the alkaline-earth tin oxides A_3SnO ($\text{A}=\text{Ca}$, Sr and Ba): A comparative study with ASnO_3 . *Physica B*, v. 406, n. 14, p. 2714–2722, 2011. Citado na página 21.
- CHIANG, Y.-M.; KINGERY, W. D.; BIRNIE, D. P. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. [S.l.]: John Wiley & Sons Inc., 1996. ISBN 9780471598732. Citado na página 102.
- COFFEEN, W. W. Ceramic and dielectric properties of the stannates. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 36, n. 7, p. 207–214, 1953. Citado 3 vezes nas páginas 20, 81 e 82.
- COHEN, R. E. Surface effects in ferroelectrics: Periodic slab computations for BaTiO_3 . *Ferroelectrics*, v. 194, n. 1, p. 323–342, 1997. Citado na página 40.
- COHEN, R. E.; GÜLSEREN, O.; HEMLEY, R. J. Accuracy of Equation-Of-State formulations. *Am. Mineral.*, v. 85, p. 338–344, 2000. Citado na página 31.

- CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 11, p. 10757–10816, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 54.
- DAVIS, M. E.; DAVIS, R. J. *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*. 1 edition. ed. Boston: McGraw-Hill Higher Education, 2002. ISBN 978-0-07-245007-1. Citado na página 112.
- DAVÓ-QUIÑONERO, A. et al. Role of hydroxyl groups in the preferential oxidation of CO over copper oxide–cerium oxide catalysts. *ACS Catal.*, v. 6, n. 3, p. 1723–1731, 2016. Citado na página 105.
- DAWSON, J. A.; CHEN, H.; TANAKA, I. Combined ab initio and interatomic potentials based assessment of the defect structure of Mn-doped SrTiO₃. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, n. 26, p. 14485–14494, 2014. Citado na página 87.
- DELVILLE, A. Monte Carlo simulations of surface hydration: An application to clay wetting. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 7, p. 2033–2037, 1995. Citado na página 55.
- DICK, B. G.; OVERHAUSER, A. W. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals. *Phys. Rev.*, v. 112, p. 90–103, 1958. Citado na página 41.
- DICKS, O. A. et al. Spectroscopic properties of oxygen vacancies in LaAlO₃. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 93, p. 134114, 2016. Citado na página 97.
- DIRAC, P. A. M. Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, v. 26, p. 376, 1930. Citado na página 77.
- DOLL, K. Implementation of analytical Hartree-Fock gradients for periodic systems. *Comput. Phys. Commun.*, v. 137, p. 74–88, 2001. Citado na página 61.
- DOLL, K. Analytical stress tensor and pressure calculations with the crystal code. *Molecular Physics*, v. 108, n. 3-4, p. 223–227, 2010. Citado na página 32.
- DOLL, K.; SAUNDERS, V.; HARRISON, N. Analytical Hartree-Fock gradients for periodic systems. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 82, p. 1–13, 2001. Citado na página 61.
- DOVESI, R. et al. CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 114, p. 1287–1317, 2014. Citado 5 vezes nas páginas 60, 61, 77, 88 e 106.
- DOVESI, R. et al. *CRYSTAL14 User's Manual*. Università di Torino, Torino, 2014. [Http://www.crystal.unito.it](http://www.crystal.unito.it). Citado 5 vezes nas páginas 20, 27, 28, 60 e 61.
- DRONSKOWSKI, R.; FRENKING, G. Foreword. *Journal of Computational Chemistry*, v. 29, n. 13, p. 2039–2043, 2008. Citado na página 20.
- DRUCE, J. et al. Surface termination and subsurface restructuring of perovskite-based solid oxide electrode materials. *Energy Environ. Sci.*, v. 7, p. 3593–3599, 2014. Citado na página 108.
- DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. *Química Nova*, v. 24, p. 501 – 508, 2001. Citado na página 23.

- DURAND, B.; LOISELEUR, H. Crystal Data for an Ilmenite Variety of Calcium Stannate CaSnO_3 . *J. Appl. Crystallogr.*, v. 11, n. 4, p. 289–290, 1978. Citado na página [20](#).
- DURYGIN, A. et al. Spectroscopy of color centers in yttrium–aluminium perovskite crystals. *J. Alloys Compd.*, v. 275–277, p. 365 – 368, 1998. Citado na página [87](#).
- EBSWORTH, E.; MADDOCK, A.; SHARPE, A. *New Pathways in Inorganic Chemistry*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2011. ISBN 9780521279130. Citado na página [102](#).
- EGLITIS, R. I. Comparative first-principles calculations of SrTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 and CaTiO_3 (001), (011) and (111) surfaces. *Ferroelectrics*, v. 483, n. 1, p. 53–67, 2015. Citado na página [109](#).
- EGLITIS, R. I. et al. First-principles calculations of perovskite thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 5, n. 2–3, p. 129–134, 2002. Citado na página [108](#).
- EGLITIS, R. I.; PISKUNOV, S. First principles calculations of SrZrO_3 bulk and ZrO_2 -terminated (001) surface f centers. *Computat. Condens. Matter*, v. 7, p. 1 – 6, 2016. Citado na página [108](#).
- EL-KELANY, K. E. et al. Inducing a finite in-plane piezoelectricity in graphene with low concentration of inversion symmetry-breaking defects. *J. Phys. Chem. C*, v. 119, p. 8966–8973, 2015. Citado na página [31](#).
- EL-KELANY, K. E. et al. Piezoelectric, elastic, structural and dielectric properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ solid solution: a theoretical study. *J. Phys.: Cond. Matter*, v. 26, p. 205401, 2014. Citado na página [31](#).
- ERBA, A. On combining temperature and pressure effects on structural properties of crystals with standard ab initio techniques. *J. Chem. Phys.*, v. 141, p. 124115, 2014. Citado 3 vezes nas páginas [33](#), [63](#) e [76](#).
- ERBA, A.; DOVESI, R. Photoelasticity of crystals from theoretical simulations. *Phys. Rev. B*, v. 88, p. 045121, 2013. Citado na página [31](#).
- ERBA, A. et al. Piezoelectricity of SrTiO_3 : An ab initio description. *Phys. Rev. B*, v. 88, p. 035102, 2013. Citado 2 vezes nas páginas [31](#) e [60](#).
- ERBA, A. et al. The vibration properties of the (n,0) boron nitride nanotubes from ab initio quantum chemical simulations. *J. Chem. Phys.*, v. 138, p. 054906, 2013. Citado na página [31](#).
- ERBA, A. et al. Accurate dynamical structure factors from ab initio lattice dynamics: The case of crystalline silicon. *J. Comput. Chem.*, v. 34, p. 346, 2013. Citado 4 vezes nas páginas [32](#), [33](#), [61](#) e [76](#).
- ERBA, A. et al. High pressure elastic properties of minerals from ab initio simulations: The case of pyrope, grossular and andradite silicate garnets. *J. Chem. Phys.*, v. 140, p. 124703, 2014. Citado 4 vezes nas páginas [31](#), [32](#), [61](#) e [76](#).
- ERBA, A. et al. Elastic properties of six silicate garnet end-members from accurate ab initio simulations. *Phys. Chem. Miner.*, v. 41, p. 151–160, 2014. Citado 3 vezes nas páginas [31](#), [61](#) e [76](#).

- ERBA, A. et al. Structural and elastic anisotropy of crystals at high pressure and temperature from quantum-mechanical methods: The case of Mg_2SiO_4 forsterite. *J. Chem. Phys.*, v. 142, p. 204502, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 76.
- ERBA, A. et al. Assessing thermochemical properties of materials through ab initio quantum-mechanical methods: The case of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 17, p. 11670–11677, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 76.
- ERBA, A. et al. Anharmonic thermal oscillations of the electron momentum distribution in lithium fluoride. *Phys. Rev. Lett.*, v. 115, p. 117402, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 76.
- ERBA, A. et al. Katoite under pressure: an ab initio investigation of its structural, elastic and vibrational properties sheds light on the phase transition. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 17, p. 2660–2669, 2015. Citado na página 61.
- ERBA, A. et al. Katoite under pressure: An ab initio investigation of its structural, elastic and vibrational properties sheds light on the phase transition. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 17, p. 2660–2669, 2015. Citado na página 76.
- ERBA, A. et al. Piezo-optic tensor of crystals from quantum-mechanical calculations. *J. Chem. Phys.*, v. 143, p. 144504, 2015. Citado na página 31.
- ERBA, A. et al. On how differently the quasi-harmonic approximation works for two isostructural crystals: Thermal properties of mgo and cao. *J. Chem. Phys.*, v. 142, p. 044114, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 76.
- ERDMAN, N. et al. The structure and chemistry of the TiO_2 -rich surface of SrTiO_3 (001). *Nature*, v. 419, n. 6902, p. 55–58, 2002. Citado na página 108.
- EVARESTOV, R. A.; BANDURA, A. V.; ALEXANDROV, V. E. Adsorption of water on (001) surface of SrTiO_3 and SrZrO_3 cubic perovskites: Hybrid HF-DFT LCAO calculations. *Surface Science*, v. 601, n. 8, p. 1844–1856, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 108.
- EVARESTOV, R. A.; BANDURA, A. V.; BLOKHIN, E. N. Surface relaxation and tilting in SrHfO_3 orthorhombic perovskite: Hybrid HF-DFT LCAO calculations. *Surface Science*, v. 602, n. 24, p. 3674–3682, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 108.
- EVARESTOV, R. A.; KOTOMIN, E. A.; ZHUKOVSKII, Y. F. DFT study of a single f center in cubic SrTiO_3 perovskite. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 106, n. 10, p. 2173–2183, 2006. Citado na página 87.
- FARKAS, A.; HESS, F.; OVER, H. Experiment-based kinetic monte carlo simulations: CO oxidation over $\text{RuO}_2(110)$. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 1, p. 581–591, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 9, 56 e 57.
- FERRERO, M. et al. The calculation of static polarizabilities of periodic compounds. the implementation in the crystal code for 1D, 2D and 3D systems. *J. Comp. Chem.*, v. 29, p. 1450–1459, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 61 e 62.
- FINZEL, K.; PENDÁS, A. M.; FRANCISCO, E. Efficient algorithms for Hirshfeld-I charges. *J. Chem. Phys.*, v. 143, n. 8, p. 084115, 2015. Citado na página 34.

- FLETCHER, R. A new approach to variable metric algorithms. *Comput. J.*, v. 13, p. 317, 1970. Citado na página 61.
- FU, Z. et al. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of uniform $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ microcrystals with controlled morphology. *J. Electrochem. Soc.*, v. 156, n. 10, p. J308–J311, 2009. Citado na página 20.
- FULLER, M. J.; WARWICK, M. E. The catalytic oxidation of carbon monoxide on $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ gels. *J. Catal.*, v. 34, n. 3, p. 445 – 453, 1974. Citado na página 88.
- GALUSKIN, E. V. et al. Megawite, CaSnO_3 : a new perovskite-group mineral from skarns of the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia. *Mineral. Mag.*, v. 75, n. 5, p. 2563–2572, 2011. Citado na página 59.
- GARCIA-CASTRO, A. C. et al. Spin texture induced by oxygen vacancies in strontium perovskite (001) surfaces: A theoretical comparison between SrTiO_3 and SrHfO_3 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 93, p. 045405, 2016. Citado na página 107.
- GARJE, A. D.; INAMDAR, A.; AIYER, R. C. CO and LPG sensing properties of Cu-doped SnO_2 pellets using pulsed laser ablation with the effect of ablation time and sintering temperature. *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, Blackwell Publishing Inc, v. 8, n. 3, p. 691–699, 2011. Citado na página 88.
- GATTI, C.; MACCHI, P. *Modern Charge-Density Analysis*. first. Dordrecht ; New York: [s.n.], 2012. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 29.
- GERALD, L.; HUTTER, J.; PARRINELLO, M. A hybrid gaussian and plane wave density functional scheme. *Mol. Phys.*, v. 92, n. 3, p. 477–488, 1997. Citado na página 48.
- GERHOLD, S. et al. Stoichiometry-driven switching between surface reconstructions on SrTiO_3 (001). *Surface Science*, v. 621, p. L1–L4, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 42.
- GHIMBEU, C. M. et al. Electrostatic sprayed SnO_2 and Cu-doped SnO_2 films for H_2S detection. *Sens. Actuator B-Chem.*, v. 133, n. 2, p. 694 – 698, 2008. Citado na página 88.
- GLAZER, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, v. 28, n. 11, p. 3384–3392, 1972. Citado 3 vezes nas páginas 37, 38 e 59.
- GOLDFARB, D. A Family of Variable-Metric Methods Derived by Variational Means. *Mathematics of Computation*, v. 24, p. 23, 1970. Citado na página 61.
- GORDO, V. O. et al. Visible to infrared low temperature luminescence of Er^{3+} , Nd^{3+} and Sm^{3+} in CaSnO_3 phosphors. *Appl. Radiat. Isotopes*, v. 99, n. 0, p. 69 – 76, 2015. Citado na página 20.
- GROSS, A. *Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective*. 2nd ed. 2009 edition. ed. Upper Saddle River, N.J: [s.n.], 2009. Citado na página 36.
- GRYAZNOV, D. et al. Comparison of permeation measurements and hybrid density-functional calculations on oxygen vacancy transport in complex perovskite oxides. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, n. 51, p. 29542–29553, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 87 e 94.

- GRYAZNOV, D. et al. A comparative ab initio thermodynamic study of oxygen vacancies in ZnO and SrTiO₃: Emphasis on phonon contribution. *J. Phys. Chem. C*, v. 117, n. 27, p. 13776–13784, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 87 e 94.
- GUREVICH, V. M. et al. Low-temperature heat capacity of tin dioxide: New standard data on thermodynamic functions. *Thermochim. Acta*, v. 421, n. 1–2, p. 179 – 184, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 81.
- HAFNER, J. Ab-initio simulations of materials using vasp: Density-functional theory and beyond. *J. Comput. Chem.*, v. 29, n. 13, p. 2044–2078, 2008. Citado na página 48.
- HAMMAMI, R.; BATIS, H.; MINOT, C. Combined experimental and theoretical investigation of the CO₂ adsorption on LaMnO_{3+y} perovskite oxide. *Surface Science*, v. 603, n. 20, p. 3057–3067, 2009. Citado na página 44.
- HARUYAMA, J. et al. Termination dependence of tetragonal CH₃NH₃PbI₃ surfaces for perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 5, n. 16, p. 2903–2909, 2014. Citado na página 105.
- HARUYAMA, J. et al. Surface properties of CH₃NH₃PbI₃ for perovskite solar cells. *Acc. Chem. Res.*, v. 49, n. 3, p. 554–561, 2016. Citado na página 105.
- HAUTIER, G. et al. How does chemistry influence electron effective mass in oxides? a high-throughput computational analysis. *Chem. Mater.*, v. 26, n. 19, p. 5447–5458, 2014. Citado na página 20.
- HEIFETS, E. et al. First-principles calculations for SrTiO₃ (100) surface structure. *Surface Science*, v. 513, n. 1, p. 211–220, 2002. Citado na página 40.
- HELFFRICH, G. R.; WOOD, B. J. The earth's mantle. *Nature*, v. 412, p. 501–507, 2001. Citado na página 59.
- HENDERSON, T. M. et al. The Importance of Middle-range Hartree-Fock-type Exchange for Hybrid Density Functionals. *J. Chem. Phys.*, v. 127, n. 22, p. 221103, 2007. Citado na página 77.
- HENDERSON, T. M. et al. Assessment of a middle-range hybrid functional. *J. Chem. Theory Comput.*, 4, n. 8, p. 1254, 2008. Citado na página 77.
- HENRIQUES, J. M. et al. Structural, electronic, and optical absorption properties of orthorhombic CaSnO₃ through ab initio calculations. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 19, n. 10, p. 106214, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 68.
- HIKITA, T. et al. Structure and electronic state of the tio₂ and sro terminated srtio₃(100) surfaces. *Surf. Sci.*, v. 287, p. 377 – 381, 1993. Citado na página 40.
- HILL, R. Elastic properties of reinforced solids: Some theoretical principles. *J. Mech. Phys. Solids*, v. 11, p. 357–372, 1963. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 84.
- HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor. Chim. Acta*, v. 44, n. 2, p. 129–138, 1977. Citado na página 34.
- HOWARD, C. J.; STOKES, H. T. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*, v. 54, n. 6, p. 782–789, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 38.

- HU, X. et al. Synthesis, characterization of core-shell carbon-coated CaSnO_3 nanotubes and their performance as anode of lithium ion battery. *Appl. Surf. Sci.*, v. 258, n. 17, p. 6177 – 6183, 2012. Citado na página 20.
- HWANG, K. S. et al. Praseodymium-doped calcium stannates phosphor coatings prepared by electrostatic spray deposition. *Ceram. Int.*, v. 39, n. 7, p. 8555 – 8558, 2013. Citado na página 20.
- ILLAS, F. *Ab initio* computational models in materials science: a common playground for surface chemistry and solid-state physics. *Chemical Engineering Communications*, v. 195, n. 11, p. 1465–1476, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 55.
- ITO, M. et al. Effective carrier doping and metallization in $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ba}_y\text{IrO}_{4-\delta}$ thin films. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 93, p. 045139, 2016. Citado na página 87.
- JOHARI, A. et al. Structural, optical and sensing properties of pure and Cu-doped SnO_2 nanowires. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, v. 14, n. 7, p. 5288–5292, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 88 e 105.
- KAGOMIYA, I. et al. Oxygen vacancy formation and the ion migration mechanism in layered perovskite $(\text{Sr},\text{La})_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\text{delta}}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 16, p. 10875–10882, 2014. Citado na página 87.
- KARABULUT, Y. et al. Synthesis and luminescence properties of trivalent rare-earth element-doped calcium stannate phosphors. *Spectroscopy Letters*, v. 47, n. 8, p. 630–641, 2014. Citado na página 20.
- KARKI, B. B.; ACKLAND, G. J.; CRAIN, J. Elastic instabilities in crystals from ab initio stress - strain relations. *J. Phys.: Cond. Matter*, v. 9, n. 41, p. 8579, 1997. Citado na página 32.
- KARKI, B. B.; STIXRUDE, L.; WENTZCOVITCH, R. M. High-pressure elastic properties of major materials of earth's mantle from first principles. *Rev. Geophys.*, v. 39, p. 507–534, 2001. Citado na página 32.
- KIEKEN, L. D.; NEUROCK, M.; MEI, D. Screening by kinetic Monte Carlo simulation of Pt-Au(100) surfaces for the steady-state decomposition of nitric oxide in excess dioxygen. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 6, p. 2234–2244, 2005. Citado na página 56.
- KIM, B. et al. Low temperature Pd/ SnO_2 sensor for carbon monoxide detection. *Sens. Actuator B-Chem.*, v. 177, p. 770 – 775, 2013. Citado na página 112.
- KIM, S.-D.; HWANG, K.-S.; HWANGBO, S. Low-temperature synthesis and luminescence properties of alkaline-earth stannate phosphors prepared by chemical solution process. *Electron. Mater. Lett.*, v. 9, n. 4, p. 405–407, 2013. Citado na página 20.
- KIMURA, S. et al. First-principles study on electronic structure of the (001) surface of SrTiO_3 . *Physical Review B*, v. 51, n. 16, p. 11049–11054, 1995. Citado na página 39.
- KITAMURA, N. et al. Proton distribution and dynamics in Y- and Zn-Doped BaZrO_3 . *J. Phys. Chem. C*, v. 118, n. 33, p. 18846–18852, 2014. Citado na página 87.

- KIZAKI, H.; KUSAKABE, K. DFT-GGA study of NO adsorption on the LaO (001) surface of LaFeO₃. *Surface Science*, v. 606, n. 3–4, p. 337–343, 2012. Citado na página 45.
- KLÜNER, T. Photodesorption of diatomic molecules from surfaces: A theoretical approach based on first principles. *Progress in Surface Science*, v. 85, n. 5–8, p. 279 – 345, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 9, 54 e 55.
- KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2nd.. ed. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. ISBN 978-3-527-30372-4. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 25.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, v. 140, p. A1133–A1138, 1965. Citado na página 27.
- KOTOMIN, E. A. et al. Hybrid DFT calculations of the f centers in cubic ABO₃ perovskites. *JPCS*, v. 117, n. 1, p. 012019, 2008. Citado na página 87.
- KOVALENKO, V. V. et al. Surface chemistry of nanocrystalline SnO₂: Effect of thermal treatment and additives. *Sens. Actuator B-Chem.*, v. 126, n. 1, p. 52 – 55, 2007. Citado na página 117.
- KRÁLIK, M. Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, v. 68, n. 12, p. 1625–1638, 2014. Citado na página 112.
- KRISTOFFERSEN, H. H. et al. Role of steps in the dissociative adsorption of water on rutile TiO₂ (110). *Phys. Rev. Lett.*, v. 110, p. 146101, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 49.
- KRISTOFFERSEN, H. H.; MARTINEZ, U.; HAMMER, B. Modeling methyl chloride photo oxidation by oxygen species on TiO₂ (110). *Topics in Catalysis*, v. 57, n. 1-4, p. 171–176, 2014. Citado 6 vezes nas páginas 8, 9, 48, 49, 50 e 54.
- KRUKAU, A. V. et al. Influence of the Exchange Screening Parameter on the Performance of Screened Hybrid Functionals. *J. Chem. Phys.*, 125, n. 22, p. 224106, 2006. Citado na página 77.
- KUBICKI, J. D. (Ed.). *Molecular Modeling of Geochemical Reactions: An Introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2016. ISBN 978-1-118-84520-2. Citado 3 vezes nas páginas 23, 25 e 29.
- KUBO, T.; ORITA, H.; NOZOYE, H. Atomic structures of the defective SrTiO₃ (001) surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 13, p. 16516–16519, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 8, 42 e 43.
- KUKLJA, M. M. et al. The intrinsic defects, disordering, and structural stability of Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-δ} perovskite solid solutions. *J. Phys. Chem. C*, v. 116, n. 35, p. 18605–18611, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 87 e 94.
- KUMAGAI, N.; NI, L.; IRIE, H. A visible-light-sensitive water splitting photocatalyst composed of Rh³⁺ in a 4d⁶ electronic configuration, Rh³⁺-doped ZnGa₂O₄. *Chem. Commun.*, v. 47, p. 1884–1886, 2011. Citado na página 103.

- KUNG, J.; ANGEL, R. J.; ROSS, N. L. Elasticity of CaSnO_3 perovskite. *Phys. Chem. Miner.*, v. 28, n. 1, p. 35–43, 2001. Citado 10 vezes nas páginas 9, 10, 20, 59, 62, 63, 65, 79, 80 e 84.
- KUNG, J.; LIN, Y. J.; LIN, C. M. Phonon behavior of CaSnO_3 perovskite under pressure. *J. Chem. Phys.*, v. 135, n. 22, p. 224507, 2011. Citado 13 vezes nas páginas 9, 10, 13, 20, 59, 60, 62, 63, 69, 70, 72, 73 e 82.
- LACIVITA, V. et al. Elasticity of grossular-andradite solid solution: An ab initio investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 16, p. 15331–15338, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 61 e 76.
- LACIVITA, V. et al. Zinc oxide nanotubes: An ab initio investigation of their structural, vibrational, elastic, and dielectric properties. *J. Chem. Phys.*, v. 138, p. 214706, 2013. Citado na página 31.
- LAGUNA, O. H. et al. Low-temperature co oxidation. In: _____. *Perovskites and Related Mixed Oxides*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. p. 451–474. ISBN 9783527686605. Citado na página 112.
- LAINO, T. et al. An efficient real space multigrid QM/MM electrostatic coupling. *J. Chem. Theo. Comp.*, v. 1, n. 6, p. 1176–1184, 2005. Citado na página 48.
- LAINO, T. et al. An efficient linear-scaling electrostatic coupling for treating periodic boundary conditions in QM/MM simulations. *J. Chem. Theo. Comp.*, v. 2, n. 5, p. 1370–1378, 2006. Citado na página 48.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, v. 37, p. 785–789, 1988. Citado na página 77.
- LEE, C.-Y.; CHANG, C.-C.; LO, Y.-M. Fabrication of a flexible micro CO sensor for micro reformer applications. *Sensors*, v. 10, n. 12, p. 10701, 2010. Citado na página 112.
- LEE, J. G. Trends in computational materials science based on density functional theory. *J. Korean Ceram. Soc.*, v. 53, n. 2, p. 184–193, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 29.
- LEI, B. et al. Preparation and luminescence properties of $\text{CaSnO}_3:\text{Sm}^{3+}$ phosphor emitting in the reddish orange region. *Opt. Mater.*, v. 29, n. 11, p. 1491 – 1494, 2007. Citado na página 20.
- LEI, B. et al. Synthesis and luminescence properties of cube-structured $\text{CaSnO}_3/\text{RE}^{3+}$ (RE = Pr, Tb) long-lasting phosphors. *J. Electrochem. Soc.*, v. 154, n. 7, p. H623–H630, 2007. Citado na página 20.
- LI, L. et al. Facile approach to prepare porous CaSnO_3 nanotubes via a single spinneret electrospinning technique as anodes for lithium ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 4, n. 11, p. 6005–6012, 2012. Citado na página 59.
- LI, W. et al. New model for a Pd-doped SnO_2 -based CO gas sensor and catalyst studied by online in-situ X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, v. 115, n. 43, p. 21258–21263, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 87 e 105.

- LIANG, Z. et al. Enhancement of green long lasting phosphorescence in $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ by addition of alkali ions. *Physica B*, v. 412, n. 0, p. 36 – 40, 2013. Citado na página 20.
- LIPPERT, G.; HUTTER, J.; PARRINELLO, M. The gaussian and augmented-plane-wave density functional method for ab initio molecular dynamics simulations. *Theo. Chem. Acc.*, v. 103, n. 2, p. 124–140, 1999. Citado na página 48.
- LIU, L. Z. et al. Oxygen-vacancy and depth-dependent violet double-peak photoluminescence from ultrathin cuboid SnO_2 nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, v. 100, n. 12, 2012. Citado na página 87.
- LIU, Q.-J. et al. Orthorhombic SrHfO_3 (001) surfaces: Surface structure and electronic properties with first-principles calculations. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 989, p. 59–64, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 38, 42 e 107.
- LIU, Z.; LIU, Y. Synthesis and luminescent properties of a new green afterglow phosphor $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}$. *Mater. Chem. Phys.*, v. 93, n. 1, p. 129 – 132, 2005. Citado na página 20.
- LU, Z. et al. Hydrothermal synthesis of CaSn_3 cubes. *Inorg. Chem. Commun.*, v. 7, n. 6, p. 731 – 733, 2004. Citado na página 82.
- LU, Z. et al. Direct co oxidation by lattice oxygen on the $\text{SnO}_2(110)$ surface: a DFT study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 16, p. 12488–12494, 2014. Citado na página 112.
- LU, Z.-Y. et al. Structure, properties, and dynamics of oxygen vacancies in amorphous SiO_2 . *Phys. Rev. Lett.*, v. 89, p. 285505, 2002. Citado na página 87.
- MAHMOUD, A. et al. Pressure effect on elastic anisotropy of crystals from ab initio simulations: The case of silicate garnets. *J. Chem. Phys.*, v. 140, p. 234703, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 76.
- MAHMOUD, A. et al. Low-temperature phase of BaTiO_3 : Piezoelectric, dielectric, elastic, and photo elastic properties from ab initio simulations. *Phys. Rev. B*, v. 89, p. 045103, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 60.
- MARIKUTSA, A.; RUMYANTSEVA, M.; GASKOV, A. Selectivity of catalytically modified tin dioxide to CO and NH_3 gas mixtures. *Chemosensors*, v. 3, n. 4, p. 241, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 105 e 117.
- MASCHIO, L. et al. Ab initio analytical infrared intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method. *J. Chem. Phys.*, v. 137, n. 20, p. 204113, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 60, 61 e 62.
- MASCHIO, L. et al. Ab initio analytical raman intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method in an atomic orbital basis. ii. validation and comparison with experiments. *J. Chem. Phys.*, v. 139, n. 16, p. 164102, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 60, 61 e 62.
- MASTRIKOV, Y. A. et al. Formation and migration of oxygen vacancies in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites: insight from ab initio calculations and comparison with $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 15, p. 911–918, 2013. Citado na página 87.

- MATSUI, T. et al. Electrochemical oxidation of CO over tin oxide supported platinum catalysts. *J. Power Sources*, v. 155, n. 2, p. 152 – 156, 2006. Citado na página 105.
- MCMILLAN, P.; ROSS, N. The Raman spectra of several orthorhombic calcium oxide perovskites. *Phys. Chem. Miner.*, v. 16, n. 1, p. 21–28, 1988. Citado 4 vezes nas páginas 20, 59, 69 e 72.
- MEGARAJAN, S. K. et al. Effects of surface and bulk silver on $\text{PrMnO}_{3+\delta}$ perovskite for CO and soot oxidation: Experimental evidence for the chemical state of silver. *ACS Catal.*, v. 5, n. 1, p. 301–309, 2015. Citado na página 105.
- MELLE-FRANCO, M.; PACCHIONI, G. CO adsorption on $\text{SnO}_2(110)$: cluster and periodic ab initio calculations. *Surf. Sci.*, v. 461, n. 1–3, p. 54 – 66, 2000. Citado 3 vezes nas páginas 105, 114 e 117.
- MELLE-FRANCO, M.; PACCHIONI, G. CO adsorption on $\text{SnO}_2(110)$: cluster and periodic ab initio calculations. *Surf. Sci.*, v. 461, n. 1-3, p. 54 – 66, 2000. Citado na página 105.
- MICHALAK, W. D. et al. CO oxidation on PtSn nanoparticle catalysts occurs at the interface of Pt and Sn oxide domains formed under reaction conditions. *J. Catal.*, Elsevier BV, v. 2014, n. 312, 2014. Citado na página 105.
- MIZOGUCHI, H.; ENG, H. W.; WOODWARD, P. M. Probing the electronic structures of ternary perovskite and pyrochlore oxides containing Sn^{4+} or Sb^{5+} . *Inorg. Chem.*, v. 43, n. 5, p. 1667–1680, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 20, 21 e 67.
- MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA3 for Three-dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 10, 77 e 89.
- MONTOYA, J. H. et al. Theoretical evaluation of the surface electrochemistry of perovskites with promising photon absorption properties for solar water splitting. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 17, p. 2634–2640, 2015. Citado na página 109.
- MOREIRA, E. et al. Vibrational and thermodynamic properties of orthorhombic CaSnO_3 from DFT and DFPT calculations. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 77, n. 0, p. 85 – 91, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 20, 21 e 60.
- MORGON, N. H. Teoria do funcional da densidade. *Química Nova*, v. 18, p. 44–55, 1995. Citado na página 23.
- MORGON, N. H.; COUTINHO, K. (Ed.). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. 2nd. ed. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2007. ISBN 9788588325876. Citado 4 vezes nas páginas 8, 23, 25 e 26.
- MOUNTSTEVENS, E. H.; ATTFIELD, J. P.; REDFERN, S. A. T. Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskites. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 15, n. 49, p. 8315, 2003. Citado na página 37.
- MOUYANE, M. et al. Original electrochemical mechanisms of CaSnO_3 and CaSnSiO_5 as anode materials for Li-ion batteries. *J. Solid State Chem.*, v. 184, n. 11, p. 2877 – 2886, 2011. Citado na página 20.

- MURNAGHAN, F. D. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, v. 30, p. 244, 1944. Citado na página 31.
- MUSGRAVE, M. J. P. *Crystal Acoustics*. San Francisco, California: Holden-Day, 1970. Citado na página 85.
- NAKAMURA, T. et al. Synthesis of Pr^{3+} doped or Tb^{3+} -Mg codoped CaSnO_3 perovskite phosphor by the polymerized complex method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, v. 61, n. 2, p. 362–366, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 82.
- NILSSON, A.; PETTERSSON, L. G. M.; NØRSKOV, J. *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*. 1. ed. [S.l.: s.n.], 2011. Citado na página 49.
- NOUSSIOU, V. K.; PROVATA, A. Kinetic monte carlo simulations of the oscillatory CO oxidation at high pressures: The surface oxide model. *Chemical Physics*, v. 348, n. 1–3, p. 11–20, 2008. Citado na página 56.
- NYE, J. F. *Physical properties of crystals*. Oxford: Oxford University Press, 1957. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- OHNO, K.; ESFARJANI, K.; KAWAZOE, Y. *Computational Materials Science: From Ab Initio to Monte Carlo Methods*. [S.l.: s.n.], 1999. Citado na página 55.
- OKADA, K. et al. Correlation between resistivity and oxygen vacancy of hydrogen-doped indium tin oxide thin films. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 11, p. 3557 – 3561, 2011. Citado na página 87.
- OÑA, O. B. et al. Atom and bond Fukui functions and matrices: A Hirshfeld-I atoms-in-molecule approach. *ChemPhysChem*, v. 17, n. 18, p. 2881–2889, 2016. Citado na página 34.
- OTTONELLO, G. et al. Thermo-chemical and thermo-physical properties of the high-pressure phase anhydrous b ($\text{Mg}_{14}\text{Si}_5\text{O}_{24}$): An ab-initio all-electron investigation. *Am. Mineral.*, v. 95, p. 563–573, 2010. Citado na página 64.
- PACCHIONI, G. Electronic interactions and charge transfers of metal atoms and clusters on oxide surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 15, p. 1737–1757, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 9, 48, 51 e 52.
- PACCHIONI, G. Ketonization of carboxylic acids in biomass conversion over TiO_2 and ZrO_2 surfaces: A dft perspective. *ACS Catalysis*, v. 4, n. 9, p. 2874–2888, 2014. Citado na página 48.
- PAIER, J.; PENSCHKE, C.; SAUER, J. Oxygen defects and surface chemistry of ceria: Quantum chemical studies compared to experiment. *Chemical Reviews*, v. 113, n. 6, p. 3949–3985, 2013. Citado na página 48.
- PANG, X. L. et al. Bright white upconversion luminescence from Er^{3+} - Tm^{3+} - Yb^{3+} doped CaSnO_3 powders. *Opt. Mater.*, v. 34, n. 1, p. 234 – 238, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 59.
- PARLINSKI, K.; LI, Z. Q.; KAWAZOE, Y. First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO_2 . *Phys. Rev. Lett.*, v. 78, p. 4063–4066, May 1997. Citado na página 33.

- PASCUCCI, B. et al. Comparative density functional theory based study of the reactivity of Cu, Ag, and Au nanoparticles and of (111) surfaces toward CO oxidation and NO_2 reduction. *J. of Mol. Model.*, v. 20, n. 9, p. 2448, 2014. Citado na página 105.
- PATEL, M. et al. A quantum mechanical study of water adsorption on the (110) surfaces of rutile SnO_2 and TiO_2 : investigating the effects of intermolecular interactions using hybrid-exchange density functional theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 16, p. 21002–21015, 2014. Citado na página 105.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865–3868, 1996. Citado 4 vezes nas páginas 28, 77, 88 e 106.
- PERDEW, J. P. et al. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, v. 100, p. 136406, 2008. Citado na página 77.
- PERDEW, J. P. et al. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *J. Chem. Phys.*, v. 123, n. 6, p. 062201, 2005. Citado na página 27.
- PILANIA, G.; RAMPRASAD, R. Adsorption of atomic oxygen on cubic PbTiO_3 and LaMnO_3 (001) surfaces: A density functional theory study. *Surface Science*, v. 604, n. 21–22, p. 1889–1893, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 8, 44 e 45.
- PISANI, C. *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*. first. Berlin ; New York: [s.n.], 1996. Citado 3 vezes nas páginas 23, 29 e 36.
- PISANI, C.; DOVESI, R.; ROETTI, C. *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems*. first. Berlin ; New York: [s.n.], 1988. Citado na página 23.
- POIRIER, J.-P.; TARANTOLA, A. A logarithmic equation of state. *Phys. Earth Planet. Inter.*, v. 109, p. 1 – 8, 1998. Citado na página 31.
- PRASAD, R.; SINGH, P. A review on CO oxidation over copper chromite catalyst. *Catal. Rev.*, v. 54, n. 2, p. 224–279, 2012. Citado na página 105.
- PRENCIPE, M. et al. Raman spectrum of $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ jadeite. a quantum mechanical simulation. *J. Raman Spectrosc.*, v. 45, p. 703–709, 2014. Citado na página 60.
- PROSANDEYEV, S. A.; CHERVONOBRODOV, S. P.; TENNENBOUM, I. M. Scattering of electrons at the f-center in oxides of the perovskite family. *Ferroelectrics*, v. 153, n. 1, p. 279–284, 1994. Citado na página 87.
- PYPER, K. J.; YOUREY, J. E.; BARTLETT, B. M. Reactivity of CuWO_4 in photoelectrochemical water oxidation is dictated by a midgap electronic state. *J. Phys. Chem. C*, v. 117, n. 47, p. 24726–24732, 2013. Citado na página 103.
- RASTOGI, A.; PULIKKOTIL, J. J.; BUDHANI, R. C. Enhanced persistent photoconductivity in δ -doped $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 89, p. 125127, 2014. Citado na página 87.
- REDFERN, S. A. T. et al. Raman spectroscopy of CaSnO_3 at high temperature: a highly quasi-harmonic perovskite. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 23, n. 42, p. 425401, 2011. Citado 7 vezes nas páginas 10, 59, 60, 76, 78, 79 e 80.

- RITZMANN, A. M. et al. Ab initio DFT+U analysis of oxygen vacancy formation and migration in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.25, 0.50$). *Chem. Mat.*, v. 25, n. 15, p. 3011–3019, 2013. Citado na página 87.
- ROBIE, R. A.; HEMINGWAY, B. S.; FISHER, J. R. *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures*. [S.l.], 1978. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 81.
- ROHMANN, C.; METSON, J. B.; IDRIS, H. A DFT study on carbon monoxide adsorption onto hydroxylated $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 16, p. 14287–14297, 2014. Citado na página 105.
- ROPP, R. Chapter 5 - group 14 (C, Si, Ge, Sn, and Pb) alkaline earth compounds. In: ROPP, R. (Ed.). *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*. Amsterdam: [s.n.], 2013. p. 351 – 480. Citado na página 20.
- ROYER, S.; DUPREZ, D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides. *ChemCatChem*, WILEY-VCH Verlag, v. 3, n. 1, p. 24–65, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 105 e 112.
- SATHIYA, M. et al. Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes. *Nat. Mater.*, Nature Publishing Group, v. 12, n. 9, p. 827–835, Sep 2013. Citado na página 87.
- SAUTET, P.; DELBECQ, F. Catalysis and surface organometallic chemistry: A view from theory and simulations. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 3, p. 1788–1806, 2010. Citado na página 47.
- SCARANTO, J.; GIORGIANNI, S. DFT calculations of carbon monoxide adsorbed on anatase TiO_2 (101) and (001) surfaces: correlation between the binding energy and the CO stretching frequency. *Mol. Simul.*, v. 39, n. 3, p. 245–249, 2013. Citado na página 105.
- SCHNEIDER, B. W.; LIU, W.; LI, B. Searching for post-perovskite transition in CaSnO_3 at high pressure: an ultrasonic velocity study to 18 GPa. *High Pressure Res.*, v. 28, n. 3, p. 397–404, 2008. Citado 5 vezes nas páginas 59, 63, 65, 66 e 85.
- SENSATO, F. R. et al. Structural and electronic properties of lithiated SnO_2 . a periodic DFT study. *J. Phys. Chem. C*, v. 116, n. 30, p. 16127–16137, 2012. Citado na página 61.
- SHANNO, D. F. Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization. *Mathematics of Computation*, v. 24, p. 647, 1970. Citado na página 61.
- SHAO, F. et al. Interaction mechanisms of ammonia and tin oxide: A combined analysis using single nanowire devices and DFT calculations. *J. Phys. Chem. C*, v. 117, n. 7, p. 3520–3526, 2013. Citado na página 117.
- SHARMA, N. et al. Sol-gel derived nano-crystalline CaSnO_3 as high capacity anode material for Li-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, v. 4, n. 12, p. 947–952, 2002. Citado na página 20.
- SHE, L.; LIU, M.; ZHONG, D. Atomic structures of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (001) surfaces. *ACS Nano*, v. 10, n. 1, p. 1126–1131, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 105 e 107.

- SHOJAEI, S.; HASSANZADEH-TABRIZI, S. A.; GHASHANG, M. Reverse microemulsion synthesis and characterization of CaSnO_3 nanoparticles. *Ceram. Int.*, v. 40, n. 7, Part A, p. 9609 – 9613, 2014. Citado na página 82.
- SHOLL, D.; STECKEL, J. A. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. 1st. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons Inc., 2009. ISBN 978-0-470-37317-0. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 25.
- SU, H.-Y.; SUN, K. DFT study of the stability of oxygen vacancy in cubic ABO_3 perovskites. *J. Mat. Sci.*, v. 50, n. 4, p. 1701–1709, 2015. Citado na página 87.
- SUN, L. et al. Influences of ca doping and oxygen vacancy upon adsorption of CO on the LaFeO_3 (010) surface: A first-principles study. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 13, p. 5593–5598, 2011. Citado na página 45.
- SUZUKI, M.; MURAKAMI, T. Effect of oxygen vacancies on carrier localization in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. *Solid State Commun.*, v. 53, n. 8, p. 691 – 694, 1985. Citado na página 87.
- TAN, J. C. et al. Quantum mechanical predictions to elucidate the anisotropic elastic properties of zeolitic imidazolate frameworks: Zif-4 vs. zif-zni. *CrystEngComm*, v. 17, p. 375–382, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- TANAKA, Y. Studies on the reactions between oxides in solid state at higher temperatures. iv. the reaction between calcium oxide and stannic oxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 17, n. 2, p. 70–75, 1942. Citado 2 vezes nas páginas 81 e 82.
- TARRIDA, M.; LARGUEM, H.; MADON, M. Structural investigations of $(\text{Ca},\text{Sr})\text{ZrO}_3$ and $\text{Ca}(\text{Sn},\text{Zr})\text{O}_3$ perovskite compounds. *Phys. Chem. Miner.*, v. 36, n. 7, p. 403–413, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 20, 59 e 69.
- TATENO, S. et al. Structural distortion of CaSnO_3 perovskite under pressure and the quenchable post-perovskite phase as a low-pressure analogue to MgSiO_3 . *Phys. Earth Planet. Inter.*, v. 181, n. 1–2, p. 54 – 59, 2010. Citado na página 59.
- TINKHAM, M. *Group Theory and Quantum Mechanics*. Mineola, N.Y: [s.n.], 2003. Citado na página 29.
- TOGO, A.; OBA, F.; TANAKA, I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl_2 -type SiO_2 at high pressures. *Phys. Rev. B*, v. 78, p. 134106, Oct 2008. Citado na página 33.
- TOGO, A. et al. First-principles calculations of native defects in tin monoxide. *Phys. Rev. B*, v. 74, p. 195128, Nov 2006. Citado na página 87.
- TSUCHIYA, T.; TSUCHIYA, J. New high-pressure phase relations in CaSnO_3 . *Am. Mineral.*, v. 91, n. 11-12, p. 1879–1887, 2006. Citado 4 vezes nas páginas 21, 59, 63 e 64.
- UBERUAGA, B. P.; VERNON, L. J. Interstitial and vacancy mediated transport mechanisms in perovskites: A comparison of chemistry and potentials. *Solid State Ion.*, v. 253, p. 18 – 26, 2013. Citado na página 105.
- UEDA, K. et al. Photoluminescence from epitaxial films of perovskite-type alkaline-earth stannates. *Appl. Phys. Express*, v. 1, n. 1, p. 015003, 2008. Citado na página 20.

- UEDA, K.; SHIMIZU, Y. Fabrication of Tb-Mg codoped CaSnO_3 perovskite thin films and electroluminescence devices. *Thin Solid Films*, v. 518, n. 11, p. 3063 – 3066, 2010. Citado na página 20.
- UMARI, P.; MOSCONI, E.; ANGELIS, F. D. Relativistic GW calculations on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskites for solar cell applications. *Sci. Rep.*, v. 4, p. 4467, 2014. Citado na página 105.
- URUSOV, V. S.; LEONENKO, E. V. Atomistic computer simulation of ABO_3 (A = Ca; B= Zr, Ti, Sn) perovskites: Crystal structure, intrinsic point defects and dopant formation. *Mineral. J.*, n. 34, p. 3–11, 2012. Citado na página 87.
- VALENZANO, L. et al. Ab initio study of the vibrational spectrum and related properties of crystalline compounds; the case of CaCO_3 calcite. *Z. Phys. Chem.*, v. 220, n. 7, p. 893–912, 2006. Citado na página 61.
- VEGAS, A. et al. The ASnO_3 (A=Ca,Sr) perovskites. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, v. 42, n. 2, p. 167–172, 1986. Citado na página 20.
- VEITHEN, M.; GONZE, X.; GHOSEZ, P. Nonlinear Optical Susceptibilities, Raman Efficiencies, and Electro-Optic Tensors from First-Principles Density Functional Perturbation Theory. *Phys. Rev. B*, v. 71, p. 125107, 2005. Citado na página 33.
- VILHELMSSEN, L. B.; HAMMER, B. Identification of the catalytic site at the interface perimeter of Au clusters on rutile TiO_2 (110). *ACS Catalysis*, v. 4, n. 6, p. 1626–1631, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 9, 48, 50 e 51.
- VINET, P. et al. A universal equation of state for solids. *J. Phys. C*, v. 19, n. 20, p. 467, 1986. Citado na página 31.
- VOS, A. D. et al. First-principles study of antisite defect configurations in $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ persistent phosphors. *Inorg. Chem.*, v. 55, n. 5, p. 2402–2412, 2016. Citado na página 102.
- VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, v. 58, p. 1200, 1980. Citado na página 77.
- WALLACE, D. C. Lattice dynamics and elasticity of stressed crystals. *Rev. Mod. Phys.*, v. 37, p. 57–67, 1965. Citado na página 32.
- WALLACE, D. C. *Thermodynamics of Crystals*. New York, USA: Wiley, 1972. Citado na página 32.
- WALLE, C. G. Van de; NEUGEBAUER, J. Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions. *Nature*, v. 423, n. 6940, p. 626–628, 2003. Citado na página 109.
- WALTER, E. J.; LEWIS, S. P.; RAPPE, A. M. First principles study of carbon monoxide adsorption on zirconia-supported copper. *Surf. Sci.*, v. 495, n. 1-2, p. 44–50, 2001. Citado na página 105.
- WALTER, L. Car-parrinello simulation of H_2O dissociation on rutile. *Surface Science*, v. 496, n. 1–2, p. 141 – 150, 2002. Citado na página 57.

- WANG, G. et al. Hydrogen-treated TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. *Nano Lett.*, v. 11, n. 7, p. 3026–3033, 2011. Citado na página 109.
- WANG, J. et al. Mechanical instabilities of homogeneous crystals. *Phys. Rev. B*, v. 52, p. 12627–12635, 1995. Citado na página 32.
- WANG, T. et al. A facile one-step synthesis of three-dimensionally ordered macroporous N-doped TiO₂ with ethanediamine as the nitrogen source. *J. Mater. Chem. A*, v. 2, p. 15611–15619, 2014. Citado na página 103.
- WANG, X. et al. Sensing mechanism of SnO₂ (110) surface to CO: Density functional theory calculations. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, n. 49, p. 28548–28561, 2014. Citado na página 112.
- WANG, Y.; CHENG, H.-P. Oxygen reduction activity on perovskite oxide surfaces: A comparative first-principles study of LaMnO₃, LaFeO₃, and LaCrO₃. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 5, p. 2106–2112, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 8, 45 e 46.
- WANG, Y. et al. Density functional studies of stoichiometric surfaces of orthorhombic hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃. *J. Phys. Chem. C*, v. 119, n. 2, p. 1136–1145, 2015. Citado na página 105.
- WANG, Z. et al. Water adsorption at the tetrahedral titania surface layer of SrTiO₃ (110)-(4x1). *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 49, p. 26060–26069, 2013. Citado na página 46.
- WARSCHKOW, O. et al. TiO₂-rich reconstructions of SrTiO₃ (001): a theoretical study of structural patterns. *Surface Science*, v. 573, n. 3, p. 446–456, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 8, 40 e 41.
- WELLENDOFF, J. et al. Density functionals for surface science: Exchange-correlation model development with bayesian error estimation. *Phys. Rev. B*, v. 85, p. 235149, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 53.
- WIERZCHOWSKI, P. T.; ZATORSKI, L. W. Kinetics of catalytic oxidation of carbon monoxide and methane combustion over alumina supported Ga₂O₃, SnO₂ or V₂O₅. *Appl. Catal. B*, v. 44, n. 1, p. 53 – 65, 2003. Citado na página 105.
- WOODWARD, P. M. Octahedral tilting in perovskites. I. geometrical considerations. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*, v. 53, n. 1, p. 32–43, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 59.
- WOODWARD, P. M. Octahedral tilting in perovskites. II. structure stabilizing forces. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*, v. 53, n. 1, p. 44–66, 1997. Citado na página 38.
- XIE, X. et al. Room temperature magnetic properties of Fe/Co-doped barium niobate crystals. *J. Phys. Chem. C*, v. 116, n. 43, p. 23041–23046, 2012. Citado na página 87.
- YAGHOUBI, H. et al. Toward a visible light-driven photocatalyst: The effect of midgap-states-induced energy gap of undoped TiO₂ nanoparticles. *ACS Catal.*, v. 5, n. 1, p. 327–335, 2015. Citado na página 103.

- YANGTHAISONG, A. The structural, electronic and elastic properties, and the Raman spectra of orthorhombic CaSnO_3 through first principles calculations. *Chin. Phys. Lett.*, v. 30, n. 7, p. 077101, 2013. Citado 7 vezes nas páginas 20, 21, 60, 63, 65, 66 e 68.
- ZHANG, J. et al. Optical transition and thermal quenching mechanism in $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors. *J. Alloy. Compd.*, v. 612, n. 0, p. 204 – 209, 2014. Citado na página 20.
- ZHANG, S. et al. Facile fabrication of a well-ordered porous Cu-doped SnO_2 thin film for H_2S sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 6, n. 17, p. 14975–14980, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 88 e 105.
- ZHANG, W.; TANG, J.; YE, J. Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO_3 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$) photocatalysts. *J. Mater. Res.*, v. 22, p. 1859–1871, 2007. Citado 4 vezes nas páginas 20, 59, 67 e 69.
- ZHANG, Y. et al. Highly sensitive room temperature carbon monoxide detection using SnO_2 nanoparticle-decorated semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, v. 24, n. 2, p. 025503, 2013. Citado na página 112.
- ZHAO, J.; ROSS, N. L.; ANGEL, R. J. Tilting and distortion of CaSnO_3 perovskite to 7 GPa determined from single-crystal X-ray diffraction. *Phys. Chem. Miner.*, v. 31, n. 5, p. 299–305, 2004. Citado 5 vezes nas páginas 9, 59, 66, 67 e 82.
- ZHENG, H. L. et al. Vibrational spectra of CaGa_2O_4 , Ca_2GeO_4 , CaIn_2O_4 and CaSnO_3 prepared by electrospinning. *Appl. Phys. A*, v. 108, n. 2, p. 465–473, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 9, 59, 69 e 70.
- ZHOU, C. et al. NO oxidation catalysis on copper doped hexagonal phase LaCoO_3 : a combined experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 11, p. 5106–5112, 2014. Citado na página 46.
- ZHU, H.; ZHANG, P.; DAI, S. Recent advances of lanthanum-based perovskite oxides for catalysis. *ACS Catal.*, v. 5, n. 11, p. 6370–6385, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 105 e 112.
- ZICOVICH-WILSON, C. M. et al. Hirshfeld-i charges in linear combination of atomic orbitals periodic calculations. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 135, n. 8, p. 188, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 34, 35 e 92.
- ZIJLMA, G. J. et al. NH_3 oxidation catalysed by calcined limestone - a kinetic study. *Fuel*, v. 81, n. 14, p. 1871 – 1881, 2002. Citado na página 105.
- ZORKO, A. et al. Intrinsic paramagnetism and aggregation of manganese dopants in SrTiO_3 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 89, p. 094418, 2014. Citado na página 87.

Anexos

In silico infrared and Raman spectroscopy under pressure: The case of CaSnO_3 perovskite

J. Maul,^{1,2,3,a)} A. Erba,³ I. M. G. Santos,¹ J. R. Sambrano,² and R. Dovesi³

¹Laboratório de Combustíveis e Materiais, INCTMN-UFPB, Universidade Federal da Paraíba, CEP 58051-900, João Pessoa, PB, Brazil

²Grupo de Modelagem e Simulação Molecular, INCTMN-UNESP, Sao Paulo State University, CEP 17033-360, Bauru, SP, Brazil

³Dipartimento di Chimica, Università di Torino and NIS, Nanostructured Interfaces and Surfaces, Centre of Excellence, Via Giuria 5, 10125 Torino, Italy

(Received 7 November 2014; accepted 16 December 2014; published online 7 January 2015)

The CaSnO_3 perovskite is investigated under geochemical pressure, up to 25 GPa, by means of periodic *ab initio* calculations performed at B3LYP level with local Gaussian-type orbital basis sets. Structural, elastic, and spectroscopic (phonon wave-numbers, infrared and Raman intensities) properties are fully characterized and discussed. The evolution of the Raman spectrum of CaSnO_3 under pressure is reported to remarkably agree with a recent experimental determination [J. Kung, Y. J. Lin, and C. M. Lin, *J. Chem. Phys.* **135**, 224507 (2011)] as regards both wave-number shifts and intensity changes. All phonon modes are symmetry-labeled and bands assigned. The single-crystal total spectrum is symmetry-decomposed into the six directional spectra related to the components of the polarizability tensor. The infrared spectrum at increasing pressure is reported for the first time and its main features discussed. All calculations are performed using the C 14 program, taking advantage of the new implementation of analytical infrared and Raman intensities for crystalline materials. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4905143>]

I. INTRODUCTION

Calcium stannate, CaSnO_3 , is an alkaline earth perovskite of the ABO_3 family (where A sites host formally divalent cations, Ca^{2+} , and B sites are occupied by formally tetravalent cations, Sn^{4+}) that has received attention in recent years due to its peculiar physical and chemical properties which lead to many possible applications as capacitor component,^{1,2} gas sensor,³ high-capacity anode in Li-ion batteries,^{4–6} catalyst,⁷ and host for rare earth phosphors.^{8–16}

At ambient conditions, calcium stannate is a GdFeO_3 -type perovskite with an orthorhombic lattice characterized by the $Pbnm$ space group and a structure which can be rationalized in terms of a framework of corner-sharing SnO_6 octahedra (see Figure 1). With respect to the ideal cubic structure, $Pm3m$, of many ABO_3 perovskites, SnO_6 octahedra are slightly tilted and distorted.^{17,18} Structural and elastic properties of calcium stannate have been determined up to 8 GPa of pressure without any evidence of a phase transition,^{19,20} which was suggested to occur at 12 GPa (from the GdFeO_3 -type perovskite to the CaIrO_3 -type post-perovskite structure) by a theoretical study, performed with the local-density-approximation (LDA) to the density-functional theory (DFT).²¹ Given the geological interest of this mineral, being a structural analogue of the MgSiO_3 perovskite (one of the major constituents of the Earth lower mantle),²² in recent years, these findings further stimulated a great effort in the characterization of its properties under increasing pressures. X-ray diffraction experiments up to 26 GPa,²³ Raman scattering experiments up to 20 GPa,²³

elastic ultrasonic velocity measurements up to 18 GPa,²⁴ *in situ* synchrotron X-ray diffraction measurements up to 86 GPa, and high temperatures²⁵ have been performed. No experimental evidence has been reported of such a phase transition to occur at predicted conditions of low temperature and pressure but rather at pressures above 40 GPa and temperatures above 2000 K.²⁵

In recent years, many experimental studies have been performed in order to characterize the spectroscopic fingerprint of calcium stannate due to the short-range structural information (local distortions and symmetry) that can be inferred from it with respect to the long-range one that is commonly obtained

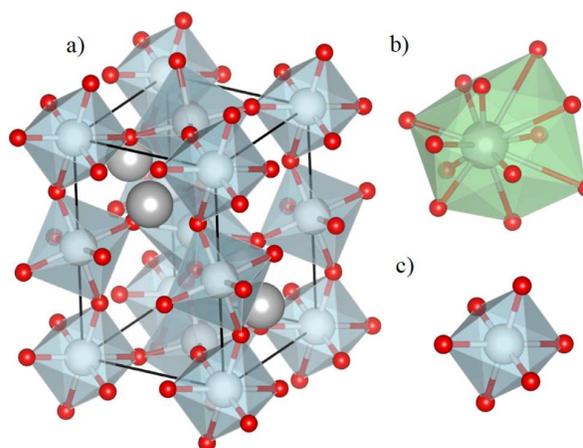


FIG. 1. (a) Structure of calcium stannate, CaSnO_3 , in the $Pbnm$ space group; (b) CaO_{12} distorted cuboctahedron; and (c) SnO_6 octahedron.

^{a)}Electronic mail: jmaul@quimica.ufpb.br

Thermal properties of the orthorhombic CaSnO_3 perovskite under pressure from ab initio quasi-harmonic calculations

J. Maul^{1,2,3} · I. M. G. Santos¹ · J. R. Sambrano² · A. Erba³

Received: 24 September 2015 / Accepted: 16 November 2015
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abstract Structural, elastic and thermodynamic properties of the orthorhombic CaSnO_3 perovskite are theoretically investigated at the ab initio level as a function of temperature and pressure. Harmonic and quasi-harmonic lattice dynamical calculations are performed with the CRYSTAL program, by explicitly accounting for thermal expansion effects and by exploring the effect of several DFT functionals. The anisotropic, directional elastic response of the system is characterized up to 20 GPa of pressure. The thermal lattice expansion and elastic bulk modulus are described at simultaneous temperatures up to 2000 K and pressures up to 20 GPa. The Gibbs free energy of formation of CaSnO_3 from CaO and SnO_2 as a function of temperature is also addressed by means of fully converged phonon dispersion calculations on the three systems.

Keywords Quasi-harmonic · CaSnO_3 · Perovskite · Pressure–temperature · CRYSTAL program

1 Introduction

Perovskites of the ABO_3 family are receiving special attention in recent years due to their peculiar physical and chemical properties, which lead to many possible applications [1–8]. Calcium stannate, CaSnO_3 , is known as an effective phosphorous host [9–20], for its potential as constituent of multifunctional optoelectronic devices [21], and for its unconventional luminescent behavior [22–24]. At ambient conditions, CaSnO_3 exhibits a orthorhombic GdFeO_3 -type perovskite structure belonging to the $Pbnm$ space group, which is expected to be stable up to pressures of about 40 GPa and temperatures of about 2000 K [25]. Other phases have been reported (ilmeneite-like, hexagonal, rhombohedral, tetragonal and cubic) [26–29], the orthorhombic one remaining the most studied [30–38]. Many fundamental properties of this material, however, still have to be reliably determined, which is the case of its thermal properties (its thermal structural and elastic features, its thermodynamic behavior, etc.). Furthermore, the evolution under increasing pressure of such thermal response properties is still not known, which would be of geochemical interest as CaSnO_3 is structurally and chemically closely related to CaSiO_3 and MgSiO_3 (two common constituents of the Earth mantle) [33, 39–41]. In a recent study, we have investigated the effect of pressure on some vibrational spectroscopic features (Raman and IR spectra) of CaSnO_3 by means of ab initio calculations [42].

In the present study, a series of state-of-the-art ab initio techniques is used for the inclusion of temperature and pressure effects on several properties (structural, elastic, thermodynamic) of the orthorhombic phase of the CaSnO_3 perovskite. A recently developed fully automated scheme, as implemented in a development version of the CRYSTAL14

Published as part of the special collection of articles “CHITEL 2015 - Torino - Italy”.

✉ J. Maul
jmaul@quimica.ufpb.br

¹ Laboratório de Combustíveis e Materiais, INCTMN-UFPB, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB CEP 58051-900, Brazil

² Grupo de Modelagem e Simulação Molecular, INCTMN-UNESP, São Paulo State University, Bauru, SP CEP 17033-360, Brazil

³ Dipartimento di Chimica, Università di Torino and NIS, Nanostructured Interfaces and Surfaces, Centre of Excellence, Via Giuria 5, 10125 Turin, Italy