

## PEROVSKITAS: A ORDEM ASSOCIADA À DESORDEM - MODELAÇÃO MECÂNICO QUÂNTICA

TATIANE STRELOW LILGE<sup>1</sup>; RAFAEL UARTH FASSBENDER<sup>2</sup>; MÁRIO LÚCIO MOREIRA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas - [tatianelilge@gmail.com](mailto:tatianelilge@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas - [uarth.fisica@gmail.com](mailto:uarth.fisica@gmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas - [mlucio3001@gmail.com](mailto:mlucio3001@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

O estudo da estrutura eletrônica dos materiais abrange a área da Física do Estado Sólido, que em grande parte, diz respeito ao estudo dos cristais e dos elétrons nos cristais, tratando da compressão das propriedades mecânicas, térmicas, magnéticas e ópticas da matéria sólida. Esses materiais sólidos podem ser classificados em cristalinos ou amorfos, dependendo da regularidade na qual os átomos ou íons se dispõem em relação a seus vizinhos. Em um cristal devem-se considerar os movimentos oscilatórios na rede cristalina. Devido ao arranjo periódico, os modos vibracionais corresponderão a ondas de deslocamentos, constituindo as vibrações de rede.

Neste trabalho, focamos o estudo nos compostos do tipo perovskitas, que são conhecidas como estruturas  $ABO_3$ , sendo A um cátion conhecido como modificador de rede e B normalmente um cátion metálico, designado como formador de rede. Particularmente, os cálculos foram realizados para o Zirconato de Bário ( $BaZrO_3$  ou BZO), que se caracteriza por ser um composto de estrutura cúbica. Estes compostos são promissores no estudo de nanomateriais, apresentando uma ampla escala de aplicações tecnológicas.

Portanto, é de suma importância analisar o comportamento destes compostos. Neste âmbito, foram implementadas as simulações computacionais, que podem revelar características estruturais dos compostos. Esses cálculos são feitos através do pacote computacional CRYSTAL 09, onde análises teóricas resultam em informações sobre os modos vibracionais do composto. Esses modos vibracionais também podem ser obtidos experimentalmente, com a espectroscopia Raman, na qual o espalhamento inelástico dos fótons incidentes geram um espectro de vibrações moleculares. Para que uma vibração ou rotação seja ativa no Raman, portanto, a polarizabilidade deve mudar durante a rotação ou vibração.

### 2. METODOLOGIA

Para os cálculos *ab initio* da estrutura cúbica do zirconato de bário foi usado o programa computacional CRYSTAL 09, que consiste em três etapas de entrada: a entrada da geometria, entrada de bases, e entrada do hamiltoniano e SCF. Nesta primeira entrada estão contidos dados como a informação cristalográfica, parâmetros de rede, número de átomos não equivalentes, posição atômica, e grupo espacial. A definição do conjunto de base é no segundo bloco de entrada. O conjunto de base e a configuração eletrônica inicial devem ser dados para cada átomo com diferente número atômico identificado na entrada da estrutura cristalina. A última entrada permite escolha de Hamiltoniano, e os valores padrão são fornecidos para garantir a precisão razoável para um grande número de diferentes sistemas cristalinos.

Nestes cálculos foram utilizadas palavras-chave “FREQCALC” para determinar os modos vibracionais Raman para a estrutura cúbica do BZO. A modificação na estrutura do composto foi feita deslocando 0.01, 0.02 e 0.03 angstrom nos átomos de zircônio e bário, separadamente. Em seguida, foram feitas comparações com o cálculo do zirconato de bário, no qual não foi promovido deslocamento.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão anexados alguns resultados preliminares gerados pelas simulações computacionais, através das tabelas 01 e 02:

MODOS	BZO sem deslocamento	BZO deslocado 0.01 Zr	BZO deslocado 0.02 Zr	BZO deslocado 0.03 Zr
1 -b	F= -1.1696 (I)	F= -1.3577 (A)	F= -1.8985 (A)	F= -4.4174 (A)
2 -b	F= -1.1696 (I)	F= -1.0882 (A)	F= -1.0970 (A)	F= -1.2075 (A)
3 -b	F= -1.1696 (I)	F= -1.0882 (A)	F= -1.0970 (A)	F= -1.2075 (A)
4 -b	F= 110.9918 (I)	F= 110.9455 (A)	F= 110.9702 (A)	F= 109.2036 (A)
5 -b	F= 110.9918 (I)	F= 110.9455 (A)	F= 110.9702 (A)	F= 110.4706 (A)
6 -b	F= 110.9918 (I)	F= 111.5052 (A)	F= 112.4710 (A)	F= 110.4706 (A)
7 -b	F= 226.6591 (I)	F= 226.5662 (A)	F= 226.5160 (A)	F= 226.7647 (A)
8 -b	F= 226.6591 (I)	F= 226.5662 (A)	F= 226.5160 (A)	F= 226.7647 (A)
9 -b	F= 226.6591 (I)	F= 227.8160 (A)	F= 231.5094 (A)	F= 234.7231 (A)
10 -b	F= 235.0865(I)	F= 234.9405 (A)	F= 235.1743 (A)	F= 234.7231 (A)
11 -b	F= 235.0865(I)	F= 234.9405 (A)	F= 235.1743 (A)	F= 234.7917 (A)
12 -b	F= 235.0865 (I)	F= 235.8200 (A)	F= 237.2904 (A)	F= 237.7812 (A)
13 -s	F= 589.0865(I)	F= 589.6314 (A)	F= 589.3322 (A)	F= 589.2369 (A)
14 -s	F= 589.0865(I)	F= 589.6314 (A)	F= 589.3322 (A)	F= 589.2369 (A)
15 -s	F= 589.0865(I)	F= 590.0067 (A)	F= 592.0511 (A)	F= 593.7716 (A)

Tabela 1: Resultados dos modos vibracionais para BZO, deslocados no zircônio.

Devido à simetria do zirconato de bário ser cúbica todos os modos vibracionais de primeira ordem são inativos para este composto. Assim ao simularmos o cristal sem deslocamentos, nenhum modo vibracional ativo foi identificado. Porém, desde um ponto de vista experimental, obtivemos modos Raman de primeira ordem ativos para o cristal sintetizado pelo método de hidrotermalização assistida por micro-ondas. Desta forma, com as análises teóricas dos sistemas deslocados de 0.01, 0.02 e 0.03 angstrom através do CRYSTAL 09, foi possível prever os modos vibracionais ativos no Zirconato de Bário (BZO).

Podemos notar que ao manter os parâmetros de rede e posições internas inalteradas em relação à estrutura cúbica, nenhum modo Raman foi ativo. Entretanto, ao deslocar o bário ou zircônio, surgiram modos Raman ativos e, além disso, os valores das frequências dos modos vibracionais sofreram alterações. Ao modificarmos a configuração inicial do composto, deve-se levar em conta que os átomos estão vibrando.

MODOS	BZO sem deslocamento	BZO deslocado 0.01 no bário	BZO deslocado 0.02 no bário	BZO deslocado 0.03 no bário
1 -b	F= -1.1696 (I)	F= -0.8902 (A)	F= -1.2240 (A)	F= -1.0160 (A)
2 -b	F= -1.1696 (I)	F= -0.8902 (A)	F= -1.2240 (A)	F= -1.0160 (A)
3 -b	F= -1.1696 (I)	F= -0.6221 (A)	F= -0.6718 (A)	F= -0.6029 (A)
4 -b	F= 110.9918 (I)	F= 111.0070 (A)	F= 111.9228 (A)	F= 112.2875 (A)
5 -b	F= 110.9918 (I)	F= 111.0655 (A)	F= 111.9228 (A)	F= 112.2875 (A)
6 -b	F= 110.9918 (I)	F= 111.0655 (A)	F= 112.1517 (A)	F= 113.4273 (A)
7 -b	F= 226.6591 (I)	F= 226.3688 (A)	F= 225.6018 (A)	F= 225.2955 (A)
8 -b	F= 226.6591 (I)	F= 226.3688 (A)	F= 226.5172 (A)	F= 226.5179 (A)
9 -b	F= 226.6591 (I)	F= 226.5912 (A)	F= 226.5172 (A)	F= 226.5179 (A)
10 -b	F= 235.0865 (I)	F= 234.9678 (A)	F= 234.7190 (A)	F= 234.8227 (A)
11 -b	F= 235.0865 (I)	F= 234.9405 (A)	F= 235.2541 (A)	F= 235.1146 (A)
12 -b	F= 235.0865 (I)	F= 235.0822 (A)	F= 235.2541(A)	F= 235.1146(A)
13 -s	F= 589.0865 (I)	F= 589.1881 (A)	F= 589.0544 (A)	F= 588.6982 (A)
14 -s	F= 589.0865 (I)	F= 589.3403 (A)	F= 589.6633 (A)	F= 589.4168 (A)
15 -s	F= 589.0865 (I)	F= 589.3403 (A)	F= 589.6633 (A)	F= 589.4168 (A)

Tabela 2: Resultados dos modos vibracionais para o BZO, deslocado no bário.

Logo, ao deslocar tanto o bário ou o zircônio, estas novas posições dos átomos alteram seu comportamento em relação aos seus átomos vizinhos. Portanto, estas pequenas alterações mudam a polarizabilidade durante a rotação ou vibração, tornando estes modos vibracionais ativos. Esses resultados corroboram com os dados experimentais Raman, previstos para este composto, como pode ser visto na figura 01.

Outra propriedade importante associada às distorções locais do composto é a luminescência, que se define como a emissão de radiação eletromagnética por um material, resultante da excitação dos átomos, moléculas ou cristais levados a uma condição fora do equilíbrio, MOREIRA (2010). O espectro de emissão luminescente do BZO está ilustrado na figura 02.

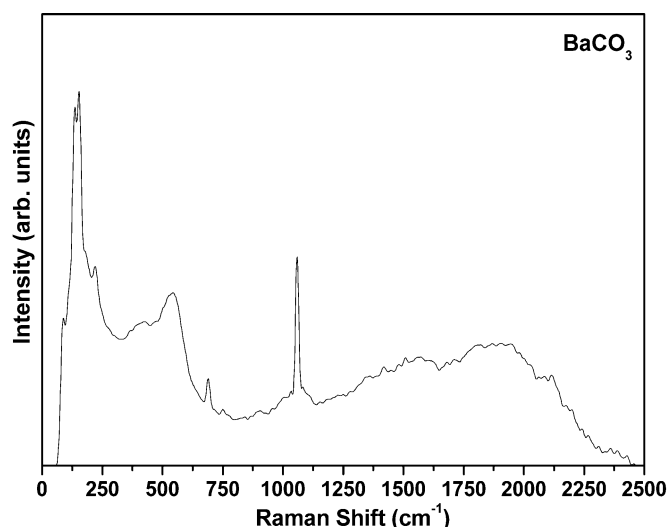


Figura 01: Espectro Raman do BZO

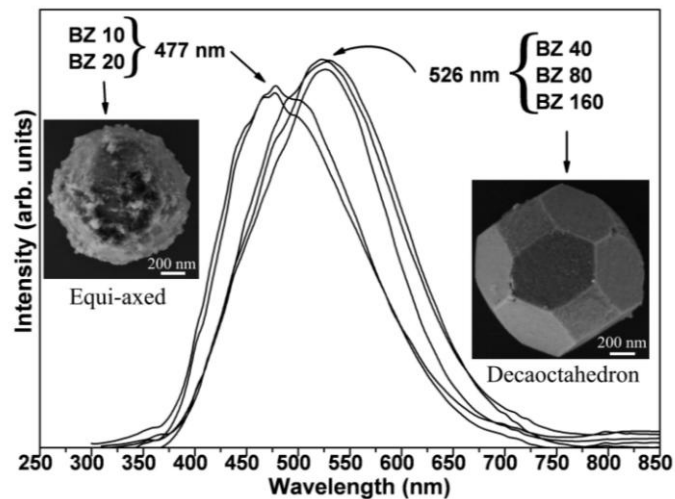


Figura 02: Espectro de emissão luminescente do BZO

#### 4. CONCLUSÕES

Acredita-se que as simulações computacionais aliadas às técnicas experimentais são complementares, e assim oferecem suporte bastante confiável para a compreensão de fenômenos de ordem local do BZO e pode ser estendida a outros compostos. Esta metodologia nos permite identificar a origem das polarizações de curto alcance no BZO e auxilia na compreensão das emissões luminescentes de cristais a temperatura ambiente. Controlar essas distorções locais no arranjo cristalino reflete no comportamento do material. À medida que os átomos ficam próximos, ocorrem perturbações dos níveis de energia de um determinado átomo pelos elétrons e núcleos de átomos adjacentes. Essa influência se dá de tal maneira que cada estado atômico distinto pode se dividir em uma série de estados próximos, para reordenar a banda de energia eletrônica, indicando obter materiais com diferentes propriedades e novas aplicações.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MOREIRA, M. L. **Titanatos de Alcalinos terrosos: A ordem associada à desordem.** 2010. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-graduação em Ciências, Universidade Federal de São Carlos.