

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ
Instituto de Química

**ESTUDO DO ACOPLAMENTO VIBRÔNICO NA ALFA-ALUMINA
DOPADA COM CROMO USANDO CÁLCULOS *AB INITIO***

LEON DIEZ STARKE

RIO DE JANEIRO
2025

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ
Instituto de Química

**ESTUDO DO ACOPLAMENTO VIBRÔNICO NA ALFA ALUMINA
DOPADA COM CROMO USANDO CÁLCULOS *AB INITIO***

Leon Diez Starke

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Química da Universidade Fe-
deral do Rio de Janeiro, como parte dos requi-
sitos para a obtenção do título de Bacharel
em Química.

Orientador: Alexandre Braga da Rocha

Coorientador: Amanda Dornela Torres

RIO DE JANEIRO
2025

Leon Diez Starke

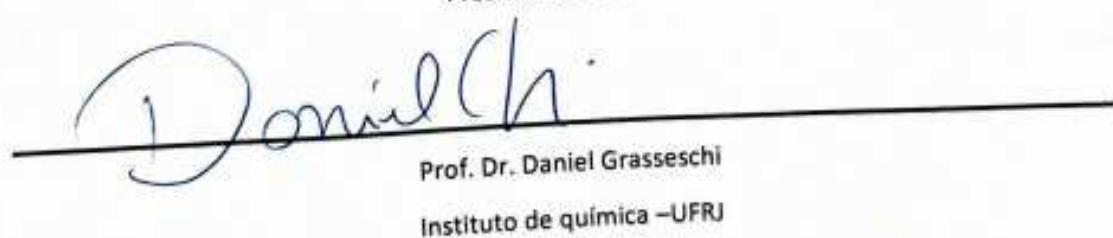
ESTUDO DO ACOPLAMENTO VIBRÔNICO NA ALFA-ALUMINA DOPADA COM CROMO USANDO
CÁLCULOS AB INITIO

Defesa de trabalho de conclusão de curso
de bacharelado em química do instituto
de química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro como requisito para obtenção
Do diploma de químico

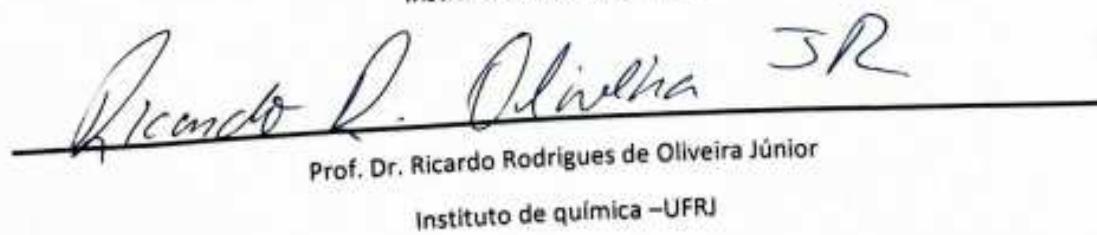
Aprovado em 30 de julho de 2025



Prof. Dr. Alexandre Braga da Rocha
Instituto de química –UFRJ
Presidente da banca



Prof. Dr. Daniel Grasseschi
Instituto de química –UFRJ



Prof. Dr. Ricardo Rodrigues de Oliveira Júnior
Instituto de química –UFRJ

"Estude com afinco o que mais te interessa da maneira mais indisciplinada, irreverente e original possível" - Richard Feynman

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à minha família por me apoiar ao longo da minha jornada acadêmica, especialmente meu pai, minha mãe e minha irmã. Agradeço aos meus orientadores, Amanda Dornela e Alexadre da Rocha pela paciência e dedicação para me ensinar e me guiar pelo mundo da ciência. Agradeço todos professores que me orientaram ou me deram aula ao longo da graduação, especialmente Daniel Grasseschi e Julio Carlos Afonso. Agradeço meus colegas de laboratório: Geisa, Jorge, Daniel, Adriana e Mont. Agradeço os amigos que fiz ao longo da graduação: Juliana, Mello, João Matheus, Eva, Joao, Ana, Bernardo, Maria, Arthur, Bruna, Mariana, Leandro, Matheus e Nikolas. E é claro, agradeço aos meus amigos de fora da graduação: Pamela, Daniela, Lazza, Felipe, Lara, Ting Ting, Marina, Lucas, Pedro, Blum e Victor.

RESUMO

Palavras-chave: Acoplamento vibrônico, alfa-alumina, espectroscopia, estado sólido.

A alumina em fase alfa dopada com metais de transição, em especial o cromo, é muito usada em aplicações tecnológicas, principalmente na fabricação de lasers. A substituição de um átomo de Al^{+3} por um de Cr^{+3} altera tanto o espectro de absorção quanto o de emissão [1], dando origem a uma nova banda na região do visível, responsável pela cor vermelha característica do material. Efeitos de acoplamento vibrônico podem influenciar essa nova banda, tanto em energia quanto em intensidade. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo estudar o efeito do acoplamento vibrônico na alfa-alumina dopada com cromo utilizando cálculos de primeiros princípios. Para isso foram feitos cálculos utilizando o programa VASP, por meio da teoria do funcional da densidade com o funcional de troca e correlação do PBE. Foi feita a otimização de geometria de uma célula de 30 átomos seguida do cálculo de fôons apenas do átomo de cromo e seus seis oxigênios vizinhos. Em seguida, foram feitas distorções no sistema na direção de cada modo normal de vibração, com percentagens de deslocamento de 10, 30 e 50%, e para cada uma delas foi simulado o espectro eletrônico a partir da função dielétrica. O intervalo escolhido para estudar a função dielétrica foi de 2 a 4 eV, que engloba a janela do visível. Foi observado que a inserção do átomo de cromo na estrutura da alfa-alumina gerou uma nova banda na região do visível devido às transições eletrônicas do tipo d-d, localizadas no átomo dopante. Foi possível identificar o fenômeno do acoplamento vibrônico por meio das distorções da geometria de equilíbrio. A intensidade das distorções foi proporcional a percentagem de deslocamento, com a de 50% gerando maiores mudanças. Foram identificados modos normais que alteraram tanto a intensidade do pico de absorção como sua energia, ocorrendo tanto blue- como red-shift, enquanto outros modos que não alteraram nenhuma dessas grandezas. Devido à baixa simetria do sistema, não é trivial atribuir a contribuição de distorção angular e estiramento para cada frequência. Foi observado, ainda, que alguns modos quebram a degenerescência do estado eletrônico, concordando com as duas bandas que são vistas experimentalmente em 2,2 e 3,0 eV. [2]

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| Sumário | 8 |
| Lista de ilustrações | 9 |
| Lista de tabelas | 11 |
| 1 Introdução | 12 |
| 2 Fundamentação teórica | 13 |
| 2.1 Acoplamento vibrônico | 13 |
| 2.2 Teoria do funcional da densidade | 17 |
| 2.3 Função dielétrica | 23 |
| 3 Objetivos | 24 |
| 4 Metodologia | 25 |
| 5 Resultados | 27 |
| 6 Conclusão e perspectivas | 65 |
| | |
| REFERÊNCIAS | 66 |
| | |
| A PRIMEIRO TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN | 68 |
| | |
| B RELAÇÃO DA FUNÇÃO DIELÉTRICA COM A ABSORÇÃO | 69 |

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Tabela de caracteres para grupo de ponto D4 | 14 |
| Figura 2 – Estrutura otimizada da alfa-alumina dopada com cromo | 26 |
| Figura 3 – Projeção de densidade de estados para alfa alumina sem cromo em célula de 30 átomos | 27 |
| Figura 4 – Projeção de densidade de estados para alfa alumina dopada com cromo em célula de 30 átomos | 28 |
| Figura 5 – Projeção de densidade de estados para alfa alumina dopada com cromo em célula de 120 átomos | 28 |
| Figura 6 – Projeção de densidade de estados calculada por Wallin [22] | 29 |
| Figura 7 – Parte imaginária da função dielétrica com cromo (vermelho) e sem cromo (preto) calculadas por DFT | 31 |
| Figura 8 – Parte imaginária da função dielétrica com cromo (vermelho) e sem cromo (preto) calculadas | 31 |
| Figura 9 – Parte imaginária da função dielétrica calculada neste trabalho em azul e em laranja por Hosseini [2] usando DFT GGA | 32 |
| Figura 10 – Parte imaginária da função dielétrica calculada neste trabalho em azul e medida experimentalmente em laranja por HOsseini [2] usando DFT GGA | 32 |
| Figura 11 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência $778,36\text{ cm}^{-1}$ | 33 |
| Figura 12 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência $720,62\text{ cm}^{-1}$ | 34 |
| Figura 13 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência $661,32\text{ cm}^{-1}$ | 35 |
| Figura 14 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência $616,60\text{ cm}^{-1}$ | 36 |
| Figura 15 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência $549,66\text{cm}^{-1}$ | 37 |

| | |
|--|----|
| Figura 16 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 549,47m-1 | 38 |
| Figura 17 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 430,94 cm ⁻¹ | 39 |
| Figura 18 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 288,81 cm ⁻¹ | 40 |
| Figura 19 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 718,93 cm ⁻¹ | 41 |
| Figura 20 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 718,36 cm ⁻¹ | 42 |
| Figura 21 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 657,88 cm ⁻¹ | 43 |
| Figura 22 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 657,64 cm ⁻¹ | 44 |
| Figura 23 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 486,77 cm ⁻¹ | 45 |
| Figura 24 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 503,80m-1 | 46 |
| Figura 25 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 487,31 cm ⁻¹ | 47 |
| Figura 26 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 422,50 cm ⁻¹ | 48 |
| Figura 27 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 422,43 cm ⁻¹ | 49 |
| Figura 28 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 365,43 cm ⁻¹ | 50 |
| Figura 29 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 364,81 cm ⁻¹ | 51 |
| Figura 30 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 269,50 cm ⁻¹ | 52 |
| Figura 31 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 268,88 cm ⁻¹ | 53 |

| | |
|--|----|
| Figura 32 – Vetores representando deslocamento dos átomos de oxigênio para frequência $778,36 \text{ cm}^{-1}$ | 59 |
| Figura 33 – Vetores representando deslocamento dos átomos de oxigênio para frequência $720,62 \text{ cm}^{-1}$ | 59 |
| Figura 34 – Vetores representando deslocamento dos átomos de oxigênio para frequência $718,93 \text{ cm}^{-1}$ | 60 |
| Figura 35 – Vetores representando deslocamento dos átomos de oxigênio para frequência $718,36 \text{ cm}^{-1}$ | 60 |
| Figura 36 – Vetores representando deslocamento dos átomos de oxigênio para frequência $657,88 \text{ cm}^{-1}$ | 61 |
| Figura 37 – Vetores representando deslocamento dos átomos de oxigênio para frequência $657,64 \text{ cm}^{-1}$ | 61 |
| Figura 38 – Vetores representando deslocamento dos átomos de oxigênio para frequência $486,77 \text{ cm}^{-1}$ | 62 |
| Figura 39 – Tabela de caracteres para grupo de ponto C3 | 62 |
| Figura 40 – Espectro de absorção experimental do rubi por KUSUMA, H [25] . . . | 63 |
| Figura 41 – Espectro de absorção experimental do rubi por ESPOSTI, C[6] . . . | 64 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Variação de energia e intensidade em percentagem com distorção de 10% | 54 |
| Tabela 2 – Variação de energia e intensidade em percentagem com distorção de 30% | 55 |
| Tabela 3 – Variação de energia e intensidade em percentagem com distorção de 50% | 56 |

1 Introdução

A alumina em fase alfa dopada com metais de transição, em especial o cromo, é muito usada em aplicações tecnológicas, principalmente na fabricação de lasers. A substituição de Al^{+3} por Cr^{+3} altera tanto o espectro de absorção quanto o de emissão do material. Essa dopagem dá origem a uma nova banda na região do visível, responsável pela cor vermelha característica do material [1], o qual também é comercialmente conhecido como rubi.

Dentro da teoria do campo cristalino, ocorre o desdobramento das energias dos orbitais do tipo d em metais de transição devido à repulsão eletrônica gerada ao se aproximar os ligantes do metal em questão. Pela regra de seleção de Laporte, complexos pertencentes aos grupos de pontos O_h ou D_{4h} , os quais possuem centro de inversão, possuem essas transições $d \rightarrow d$ proibidas por simetria, já que envolvem orbitais de mesma paridade [3]. Ainda sim, as transições $d \rightarrow d$ ainda ocorrem mesmo que com menor intensidade que outras transições permitidas e assim, o modelo do campo cristalino explica as cores de alguns complexos de metais de transição. Essas transições proibidas ocorrem por causa do fenômeno do acoplamento vibrônico: interação do movimento dos núcleos com o movimento dos elétrons. Alguns modos vibracionais distorcem a estrutura e reduzem a simetria do sistema permitindo transições antes proibidas [4]. Vale ressaltar que apesar dos átomos dopantes de cromo na alfa-alumina estarem num ambiente local quase octaédrico, o sistema em questão tem um estrutura cristalina trigonal ($R-3C$) e, portanto, não tem centro de simetria. Assim, a regra de Laporte já está relaxada no sistema estudado. Mesmo assim, não devemos descartar o fenômeno do acoplamento vibrônico, já que este ainda pode se manifestar alterando o espectro de absorção do rubi. O grupo de ponto do rubi é um C_3 e as distâncias Alumínio-oxigênio podem ser 1,85 ou 1,97 Angstrom [5]. Muitos trabalhos atribuem às transições $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ e $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ os picos observados no espectro de absorção da alfa alumina dopada com cromo [4]. Essa análise é feita com base no diagrama de Tanabe-Sugano d^3 e é uma análise puramente qualitativa já que não se pode desconsiderar os demais átomos da estrutura do sólido, que podem mudar significativamente os estados eletrônicos do material.

Também são observadas no espectro experimental as chamadas linhas R, transições proibidas por spin correspondentes à transição $^2E \rightarrow ^4A_2$ [6]. Essas linhas são finas e ocorrem no espectro de absorção ou emissão do cristal em 1,79 eV e 1,78 eV, respectivamente.

2 Fundamentação teórica

2.1 Acoplamento vibrônico

Para que uma transição eletrônica seja permitida, dentro da aproximação do dipolo elétrico, é necessário que pelo menos uma das integrais abaixo não seja nula [7]

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \mu_x \psi_f d\tau \quad (1)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \mu_y \psi_f d\tau \quad (2)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \mu_z \psi_f d\tau \quad (3)$$

Onde ψ_f e ψ_i são as funções de onda dos estados final e inicial, e μ o operador de momento de dipolo elétrico nas direções x,y e z. Como μ é uma função ímpar e os orbitais d em moléculas com centro de inversão são funções pares, as transições do tipo $d \rightarrow d$ neste sistema serão proibidas, ou seja, farão que as integrais acima sejam nulas já que estamos integrando uma função ímpar com limites de integração simétricos.

Essa mesma análise também pode ser feita de forma usando teoria de grupos. O produto direto de duas ou mais funções combina representações, as quais descrevem como a função de onda se porta diante das operações de simetria do grupo de ponto. Esse produto gera uma nova representação, a qual deve estar contida no conjunto de funções individuais. Para que o integrando não seja nulo, ele não pode ser alterado perante as operações de simetria do sistema. Em outras palavras, para que uma transição seja permitida, o produto direto de suas representações irreduzíveis deve ser ou conter a representação totalmente simétrica [7]. Vamos agora ilustrar esses conceitos com um exemplo:

| D₄ | E | 2C ₄ (z) | C ₂ (z) | 2C' ₂ | 2C" ₂ | linear functions, rotations | quadratic functions |
|----------------------|----|---------------------|--------------------|------------------|------------------|---|---|
| A ₁ | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | - | x ² +y ² , z ² |
| A ₂ | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | z, R _z | - |
| B ₁ | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | - | x ² -y ² |
| B ₂ | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | - | xy |
| E | +2 | 0 | -2 | 0 | 0 | (x, y) (R _x , R _y) | (xz, yz) |

Figura 1 – Tabela de caracteres para grupo de ponto D₄

Se considerarmos uma transição:

$$A_1 \rightarrow E$$

E o elemento de matriz genérico do tipo:

$$\langle \psi_f | \hat{O} | \psi_i \rangle$$

Pela tabela de caractéres do grupo de ponto D₄, vemos que o operador momento de dipolo eletrônico se transforma como E em x,y e como A₂ em Z. Assim podemos fazer os dois produtos tensoriais que são:

$$\Gamma(\psi_i) \otimes \Gamma(\hat{\mu}) \otimes \Gamma(\psi_j) = A_1 \otimes E \otimes E = E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$$

$$\Gamma(\psi_i) \otimes \Gamma(\hat{\mu}) \otimes \Gamma(\psi_j) = A_1 \otimes A_2 \otimes E = A_2 \otimes E = E$$

Podemos observar que a transição eletrônica dentro da aproximação do dipolo elétrico é permitida em X e Y porque o produto das representações irreduutíveis contém o termo totalmente simétrico A_1 . Por outro lado, a transição é proibida em Z porque o produto tensorial não contém o termo totalmente simétrico Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer é possível separar a função de onda total de um sistema quantomecânico por uma parte eletrônica e uma nuclear[8]. Considerando uma transição eletrônica e vibracional:

$$\langle \psi'_e \psi'_v | \boldsymbol{\mu} | \psi_e \psi_v \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_e^* \psi_v'^* (\boldsymbol{\mu}_e + \boldsymbol{\mu}_N) \psi_e \psi_v d\tau \quad (4)$$

sendo $\boldsymbol{\mu}_e$ o operador momento de dipolo elétrico e $\boldsymbol{\mu}_N$ o operador de momento de dipolo nuclear, e ψ_e ψ_N as funções de onda eletrônica e nuclear, respectivamente:

$$\langle \psi'_e \psi'_v | \boldsymbol{\mu} | \psi_e \psi_v \rangle = \int \psi_v'^* \psi_v d\tau_n \int \psi_e'^* \boldsymbol{\mu}_e \psi_e d\tau_e + \int \psi_v'^* \boldsymbol{\mu}_N \psi_v d\tau_n \int \psi_e'^* \psi_e d\tau_e \quad (5)$$

Devido a ortogonalidade das funções de onda eletrônicas, a última integral da equação 5 é zero, ficando apenas com as duas primeiras integrais. A primeira delas não se anula porque as funções de onda vibracionais não são necessariamente ortogonais quando consideramos efeitos de anarmonicidade e quando as funções vibracionais pertencem à geometrias distintas. Assim, dentro da aproximação considerada, onde a função de onda vibracional e eletrônica são independentes, a segunda integral deve zerar no caso de transições $d \rightarrow d$, por exemplo. Dessa forma, para que o elemento de matriz de momento de dipolo eletrônico não zere é necessário introduzir uma dependência com a parte vibracional, ou seja, a transição que puramente eletrônica era proibida passa a ser permitida quando ocorre junto de uma transição vibracional

Se consideramos agora que as funções de onda vibracional e eletrônicas não são mais independentes, podemos escrever:

$$\langle \Psi' | \boldsymbol{\mu} | \Psi \rangle_{r,R} = \langle \psi'_v(R) \psi'_e(r; R) | \boldsymbol{\mu}_e(r) | \psi_v(R) \psi_e(r; R) \rangle_{r,R} \quad (6)$$

em que R representa as coordenadas dos núcleos e r as coordenadas dos elétrons. A interação da função de onda vibracional com a eletrônica torna permitia algumas transições antes

proibidas. É possível expandir o Hamiltoniano do sistema de interesse usando uma série de Taylor ao redor de uma geometria de equilíbrio com termos que dependem da posição dos núcleos. Mais especificamente, a série de Taylor é escrita em termos de coordenadas normais ponderadas pela massa:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_{\alpha}} \right)_{R_0} Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial Q_{\alpha} \partial Q_{\beta}} \right)_{R_0} Q_{\alpha} Q_{\beta} + \dots \quad (7)$$

Essa é a expansão de Herzberg-Teller, uma série de Taylor para um hamiltoniano eletrônico que depende das coordenadas atômicas Q . Podemos representar as autofunções do Hamiltoniano como produto da função de onda eletrônica na geometria de equilíbrio com uma função de onda dependente da posição dos núcleos. [9] Vamos truncar a série no termo linear e usar essa expressão para formalizar uma função de onda com correção de primeira ordem:

$$\delta\psi_m = \sum_{n \neq m} \sum_{\alpha} \frac{1}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial H}{\partial Q_{\alpha}} \right| \psi_m \right\rangle Q_{\alpha} \psi_n \quad (8)$$

$$\psi_m(r, R) \approx \psi_m(r, R_0) - \sum_{n \neq m} \sum_{\alpha} \frac{\psi_n(r, R_0)}{E_n(R_0) - E_m(R_0)} V_{nm,\alpha} Q_{\alpha} \quad (9)$$

com,

$$V_{mn,\alpha} = \left\langle \psi_m(r, R_0) \left| \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_{\alpha}} \right)_{R_0} \right| \psi_n(r, R_0) \right\rangle \quad (10)$$

O termo V_{mn} é o termo de acoplamento vibrônico de primeira ordem. Assim, dada a última expressão podemos observar que a intensidade da transição como função do movimento dos núcleos tem a sua intensidade modulada pelo termo V_{mn} . Dentro da aproximação de Frank-Condon não há dependência do momento de transição com o movimento dos núcleos, ou seja, apenas o primeiro termo na expansão de Herzberg-Teller é levado em conta. V_{nm} faz transições antes proibidas pela regra de Frank-Condon, sejam permitidas. No denominador da equação 9, temos a diferença de energias dos estados eletrônicos que também modulam a intensidade do acoplamento vibrônico [8]. Na expressão 11 temos a equação da força do oscilador, uma medida da intensidade de uma transição eletrônica entre dois níveis:

$$f(E)_{00 \rightarrow k\nu} = \frac{2}{3} \Delta E_{k\nu} g_k |\langle \chi_{k\nu} | M(Q) | \chi_{00} \rangle|^2 \quad (11)$$

Na equação acima g_k é um fator de degeneração do estado eletrônico, $M(Q)$ é o momento de dipolo de transição e os $\chi_{k\nu}$ são as funções de onda vibracionais. Podemos usar o método direto para calcular $M(Q)$. Nesse método, reportado por Torres [10], o quadrado da componente do momento de dipolo de transição eletrônico é igual a soma de modos individuais:

$$M^2(Q) = \sum M_L^2(Q) \quad (12)$$

$$M_L^2(Q) = |M(0)|^2 + \sum_j a_j(Q)^j \quad (13)$$

Cada modo individual leva em conta $|M(0)|^2$, que é o momento de transição de dipolo para um sistema sem distorções. A este termo é somado a contribuição das coordenadas nucleares para o momento de transição com a_j sendo os coeficientes obtidos por ajuste polinomial de um gráfico do quadrado do momento de transição eletrônica pelos deslocamentos Q . A ideia é somar as contribuições de todos modos com relação aos deslocamentos dos núcleos dos átomos para obter-se $M(Q)$ e assim inserir essa quantidade na expressão da força do oscilador. O elemento de matriz o qual está elevado ao quadrado na equação da força do oscilador é justamente a equação 6. Neste trabalho, ao invés de se calcular a força do oscilador para compreender o efeito do acoplamento vibrônico, usaremos uma outra grandeza proporcional à ela chamada de função dielétrica.

2.2 Teoria do funcional da densidade

Para problemas quanto mecânicos que não apresentam dependência temporal é possível usar a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) \quad (14)$$

em que ψ é a função de onda, \hat{H} é o Hamiltoniano e E são os autovalores de energia. Para um problema com N elétrons e M núcleos, o hamiltoniano em unidades atômicas tem a seguinte forma:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A < B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (15)$$

Os termos na equação acima são respectivamente a energia cinética dos elétrons, energia cinética dos núcleos, interação elétron-núcleo, interação elétron-elétron e por fim interação núcleo-núcleo. É possível separar o movimento dos núcleos do movimento dos elétrons e resolver a equação de Schrödinger para os elétrons com a função de onda eletrônica dependendo de forma paramétrica da posição dos núcleos [11]. Mesmo assim, para sistemas multieletônicos a equação de Schrödinger não tem solução analítica. A teoria do funcional da densidade (DFT) se propõe a resolver esse problema usando uma quantidade física chamada de densidade eletrônica. A DFT surge com os dois teoremas de Hohenberg-Kohn. O primeiro teorema estabelece que [12]:

“O potencial externo $V_{ext}(r)$ é, a menos de uma constante, um funcional único da densidade $n(r)$. Como por sua vez, $V_{ext}(r)$ determina o hamiltoniano H , segue-se que o estado fundamental do sistema de muitas partículas é um funcional único de $n(r)$ ”

A prova completa do primeiro teorema se encontra no Apêndice B.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn diz que a apenas a densidade exata do sistema quanto-mecânico pode fornecer a verdadeira energia do estado fundamental do sistema. Em outras palavras, o segundo teorema é consequência do princípio variacional. Dessa forma, uma densidade arbitrária associada a um potencial externo deve fornecer uma energia igual ou maior que a verdadeira energia do estado fundamental E_0 .

Podemos usar a formulação de busca restrita de Levy para minimizar a energia do sistema [13]:

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (16)$$

A equação acima procura por todas funções de onda que são capazes de gerar uma densidade qualquer fixa. F é um funcional universal que não depende do potencial externo e que leva em conta as energias cinética dos elétrons e repulsão eletrônica. Para ser válido necessita satisfazer a condição abaixo:

$$\int v(r) n(r) + F[n] dr \geq E_{gs} \quad (17)$$

Na expressão acima, $v(r)$ corresponde a um potencial externo, $n(r)$ uma densidade, $F[p]$ um funcional universal e E_{gs} é a energia do estado fundamental. Sendo assim o funcional

total da energia pode ser escrito como:

$$E_v[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) =: F[n] + V[n] \quad (18)$$

No entanto, não é qualquer densidade que pode ser usada, já que ela deve ser tanto N como V representável. A densidade é dita N-representável se a densidade está conectada com uma função de onda antissimétrica , ou seja, se a densidade pode ser obtida de uma função de onda válida da seguinte forma:

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (19)$$

Por fim, a densidade é dita V representável se existe um potencial externo tal que a densidade corresponde a densidade do estado fundamental.

Agora vamos nos debruçar sobre como resolver de forma prática as equações da DFT. Para isso, usamos a abordagem de Kohn-Sham, a qual reinsere na DFT os orbitais de partículas individuais, mas mantém efeitos de correlação eletrônica. A ideia inicial é reescrever o Hamiltoniano do sistema decompondo-o termo a termo em partes desconhecidas e partes conhecidas. Começamos decompondo a energia cinética do sistema:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (20)$$

T_s é a energia cinética conhecida de um suposto sistema de partículas não interagentes, enquanto T_c é a energia cinética oriunda da interação entre elétrons. T_s pode ser escrita em termos de orbitais de partículas únicas como simplesmente a soma das energias cinéticas dos elétrons dos sistema:

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (21)$$

Podemos agora reescrever o funcional da energia:

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] = T_s[\{\phi_i[n]\}] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n] \quad (22)$$

Na equação acima, T_s é a energia cinética do sistema não interagente, $U_h[n]$ é a energia de Hartree e $V[n]$ um potencial externo. O termo E_{xc} , conhecido como potencial de troca e correlação, contém a energia cinética do sistema real menos do sistema não

interagente e a diferença entre a energia real oriunda da interação elétron-elétron e o termo de Hartree. Dessa forma, por mais que os teoremas de Hohenberg-Kohn garantam que existe um funcional da energia, este não tem forma conhecida. Sendo assim, a energia agora tem um termo de forma não conhecida que é o termo de troca e correlação E_{xc} com $U[n]$ sendo a energia de interação entre elétrons real:

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (U[n] - U_H[n]) \quad (23)$$

$$E[n] = T_s[n] + \int v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[n] \quad (24)$$

Na expressão acima, a energia depende diretamente da densidade e consequentemente indiretamente dos orbitais de Kohn-Sham pela relação com f_i sendo o número de ocupação do orbital i:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (25)$$

Para minimizar ou maximizar uma quantidade específica mantendo alguma restrição, usa-se os multiplicadores indeterminados de lagrange. A nossa restrição é que os orbitais são ortonormais com ϵ sendo nosso multiplicador indeterminado de Lagrange. Derivamos a expressão da energia [14]:

$$\Omega[\psi_i] = E[p] - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \int \psi *_i (x) \psi_j(x) dx \quad (26)$$

$$d\Omega[\psi_i] = 0 \quad (27)$$

$$\epsilon = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (28)$$

$$\epsilon = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{KS} \quad (29)$$

Na equação acima, $v_{ext}(r)$ é o potencial externo e este depende do sistema quântico-mecânico em questão. $v_h(r)$ é o potencial de Hartree e $v_{xc}(r)$ é o potencial de troca e correlação que pode ser calculado tendo-se uma aproximação para o termo em questão. Tendo em conta um funcional F local, podemos estabelecer a seguinte relação:

$$\frac{\delta F}{\delta n(x)} = \frac{\partial f}{\partial n} \quad (30)$$

Temos então levando em conta a ultima relação que:

$$\frac{\delta T_S[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\partial}{\partial n} \left[\phi_i^{\text{KS}*} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i^{\text{KS}} \right] \quad (31)$$

Vamos agora derivar o funcional da energia cinética. Dada a regra da cadeia:

$$\frac{\partial}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[\frac{1}{\frac{\partial n}{\partial \varphi}} \right] = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[\frac{1}{\frac{\partial |\varphi|^2}{\partial \varphi}} \right] \quad (32)$$

Agora, aplicando a regra da cadeia na expressão para o funcional da energia cinética e integrando chegamos a equação de Kohn-Sham na sua forma canônica:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{KS}}(\vec{r}) \right) \phi_i^{\text{KS}}(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{\text{KS}}(\vec{r}) \quad (33)$$

Na equação acima v_{ks} representa o potencial de Kohn–Sham, que inclui termos do potencial externo, Hartree e potencial de troca e correlação, e ϕ representa os orbitais Kohn-Sham.

O problema agora é resolvido de forma auto consistente. Primeiro, uma densidade inicial é chutada para gerar um potencial externo $v_{ks}(r)$ o qual é inserido na equação 34 para serem gerados orbitais que, por fim, podem fornecer uma nova densidade, a qual é usada para ter-se um novo potencial externo. O processo é repetido até a convergência. Voltando ao $v_{ks}(r)$, observa-se que existem formas de calcular tanto o potencial externo $v(r)$ como o termo de Hartree. É possível por exemplo, inserir no potencial externo os elétrons de caroço usando um pseudo potencial. No entanto, não temos ainda uma expressão explícita para o termo de troca e correlação $v_{xc}(r)$.

Uma das formas aproximadas para o termo de troca e correlação, é a aproximação da densidade local (LDA). A ideia central aqui é usar como variável para $v_{xc}(r)$ apenas a densidade local. A LDA aproxima os elétrons do sistema como um gás ideal e uniforme de cargas negativas se movimentando em torno das cargas positivas dos núcleos do sistema.

[15]

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(p(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (34)$$

A LDA leva em conta apenas a densidade local, sendo assim, não é surpreendente que esta aproximação seja limitada. Na equação 34, $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ representa a energia de troca e correlação para um gás de elétrons homogêneo.

Em uma segunda aproximação é possível expandir o potencial de troca e correlação numa série de Taylor. O primeiro termo corresponde a LDA já que leva em conta apenas a densidade local e o segundo termo leva em conta o gradiente da densidade. Se espera então que levando em conta esse novo termo, haja uma melhora na descrição de sistemas não homogêneos. Os funcionais de troca e correlação que levam em conta a densidade local e o gradiente da densidade são chamados de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). [15]

O funcional de troca e correlação usado neste trabalho é o PBE, um funcional do tipo GGA. Uma forma genérica para funcionais GGA é dada por:

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int d^3r f(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, \nabla n^{\uparrow}, \nabla n^{\downarrow}) \quad (35)$$

Na equação acima, n se refere à densidade eletrônicas de spins up e down respectivamente enquanto ∇ é o gradiente da densidade de spin up e down. No caso do PBE, o funcional de correlação é

$$E_C^{\text{GGA}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n(\vec{r}) [\epsilon_C^{\text{unif}}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)], \quad (36)$$

Na equação o termo ϵ_C^{unif} representa a correlação de um gás de elétrons uniforme. r é o raio de Seitz, ou seja, um volume esférico correspondente ao volume médio por átomo no sistema condensado. ζ é a polarização de spin e t é um parâmetro conectado ao gradiente da densidade do sistema medido com relação a densidade local. O termo H serve como uma espécie de correção a densidade local de sistema homogêneo introduzindo o gradiente da densidade por meio do parâmetro t [16]. Vamos analisar como estas funções devem se comportar nos limites de alta e baixa densidade. Quando t tende a zero, ou seja, quando a densidade é alta, o termo H deve convergir para:

$$H \rightarrow \left(\frac{e^2}{a_0} \right) \beta \phi^3 t^2 \quad (37)$$

Onde ϕ é um fator usado para dimensionar a grandeza de spin e β uma constante. Por outro lado, quando t tende ao infinito e estamos no limite de baixa densidade eletrônica no espaço, o fator H deve tender para menos a energia de correlação para uma densidade uniforme [16]. Isso ocorre porque nesse limite, a energia de troca é tão maior que a

correlação que a última não tenha tanta relevância. O PBE deve levar em consideração também o escalonamento uniforme do sistema. Um fator de escalonamento pode ser usado para medir como a mudança de coordenadas espaciais afetam a densidade eletrônica. Sendo assim, quando este fator vai para infinito e densidade é muito alta, a energia de correlação deve tender para uma constante. O funcional de correlação PBE satisfaz todas essas condições listadas. Vamos agora para a energia de troca PBE. A primeira condição importante para a energia de troca é que ela escalone linearmente com um fator de escalonamento. [16]

$$E_X^{GGA}(n) = \int d^3r n\epsilon_X(n)F_x(s) \quad (38)$$

Para reproduzir a troca de um gás uniforme, a função F deve convergir para valor unitário. Assim, para se ter uma melhor descrição de um sistema desse tipo, a função F deve ter a seguinte forma (com μ sendo uma constante):

$$F_X(s) \rightarrow 1 + \mu s^2 \quad (39)$$

O funcional GGA PBE de troca e correlação assim consegue capturar efeitos não locais de densidade eletrônica e polarização de spin por meio da introdução do gradiente da densidade como variável e obedecendo limites de alta e baixa densidade.

2.3 Função dielétrica

Vamos primeiramente entender o que é um dielétrico. Quando um campo eletromagnético interage com um material isolante, ocorre uma polarização dos átomos, em que os elétrons são deslocados em relação aos núcleos positivos. Esse deslocamento pode atingir uma condição de ressonância, dependendo da frequência do campo (caso a radiação não seja forte o suficiente para ionizar o material). Vamos considerar apenas a resposta linear, ou seja, a resposta do dielétrico dependente apenas da primeira potência do campo elétrico [17]. A função resposta para dielétricos está representada abaixo:

$$D(q, \omega) = \epsilon(q, \omega) \epsilon_0 E(q, \omega) \quad (40)$$

D descreve um campo elétrico oriundo do deslocamento de cargas, E é o campo elétrico incidente que causa o deslocamento, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo e por fim ϵ é a função dielétrica. A função dielétrica então regula a resposta do material

a um campo externo e depende tanto da frequência do campo incidente como do vetor de onda. Neste trabalho, consideraremos apenas a dependência com a frequência. Um modelo simples mas capaz de exemplificar a dependência da função dielétrica com relação a frequência da radiação incidente é o modelo de Lorentz. A ideia é supor que o elétron está ligado ao núcleo de seu respectivo átomo por uma mola hipotética. Sendo assim, é possível, dentro deste modelo, tratar o movimento do elétron por um oscilador harmônico com um amortecimento [17]. Tendo assim, como expressão a função dielétrica:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (41)$$

Na expressão acima é levado em conta f elétrons oscilando com frequência ω_j . A função dielétrica depende da frequência ω da radiação incidente. A constante na frente do somatório é a frequência de plasma (frequência natural de oscilação coletiva dos elétrons):

$$\sqrt{\frac{Nq^2}{m\epsilon_0}} \quad (42)$$

Quando a frequência da radiação incidente se aproxima da frequência natural de oscilação dos elétrons ocorre forte absorção e a frequência de plasma modula a intensidade dessa absorção. A função dielétrica é complexa cuja parte real está relacionada a capacidade do material de armazenar energia e a parte imaginária associada à dissipação de energia. É possível demonstrar que a parte imaginária da função dielétrica está relacionada com a absorção do dielétrico pela seguinte equação [18]:

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega\epsilon_i(\omega)}{c_0n(\omega)} \quad (43)$$

Onde alfa é o coeficiente de absorção. A demonstração dessa relação se encontra no Apêndice B.

3 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estudar mais a fundo quais são os modos normais de vibração, ou fônlons, da estrutura cristalina da alfa alumina dopada com Cr^{+3} mais importantes para o fenômeno do acoplamento vibrônico. Para acompanhar o efeito do acoplamento vibrônico com relação a cada modo normal, mede-se a parte imaginária da função dielétrica. Para isso:

1. Calcular a densidade de estados eletrônicos projetada da alumina alfa pura e dopada com cromo.
2. Calcular o espectro de absorção da alumina pura e dopada com cromo.
3. Calcular os fônons da alumina dopada com cromo e assim obter os modos normais de vibração.
4. Distorcer a geometria de equilíbrio da alfa alumina dopada com cromo na direção dos modos normais calculados na etapa anterior em distintas extensões gerando novas geometrias de input.
5. Calcular a parte imaginária da função dielétrica para cada nova geometria gerada e averiguar o efeito desta no espectro de absorção.

4 Metodologia

Todas as etapas deste projeto foram realizadas por meio de cálculos *ab initio* no programa VASP. Os cálculos foram feitos a nível DFT usando uma base de ondas planas, com o potencial de troca e correlação PBE dentro da aproximação GGA [16], ou seja, considerando não só a densidade local como sua derivada. A malha de pontos k usada é uma malha regular centrada no ponto gama com 4 pontos k em cada direção. A energia de corte usada foi de 600.00eV com critério de convergência de 1.0e-6. Foi utilizado o método PAW (Projected Augmented Waves) para simplificar a representação de elétrons de caroço [19]. Foi utilizado como geometria inicial do problema um arquivo CIF do site Crystallography Open Database [20]. Os parâmetros de rede da célula utilizada foram: $a = b = 4,76$; $c = 12,99 \text{ \AA}$ enquanto $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ com volume da célula unitária de $254,93 \text{ \AA}^3$. Trata-se de uma célula unitária hexagonal [21]. Foi utilizada uma célula de 30 átomos: 11 aluminios, 1 cromo e 18 oxigênios. A geometria foi otimizada usando o algoritmo de gradiente conjugado e na otimização foi permitido que os átomos mudassem de posição mas mantendo a forma e volume da célula unitária.

Primeiramente o sistema foi otimizado para a alfa-alumina com e sem o cromo em células de 30, 60 e 120 átomos para obter-se as geometrias de equilíbrio. Tendo esses parâmetros otimizados foi calculada a projeção de densidade de estados (PDOS) para cada célula. A ideia de usar uma célula duplicada uma vez resultando em 60 átomos e outra duplicada duas vezes resultando em 120 átomos é de impossibilitar o átomo dopante de cromo de interagir com sua imagem. O cálculo da função dielétrica para as células de 60

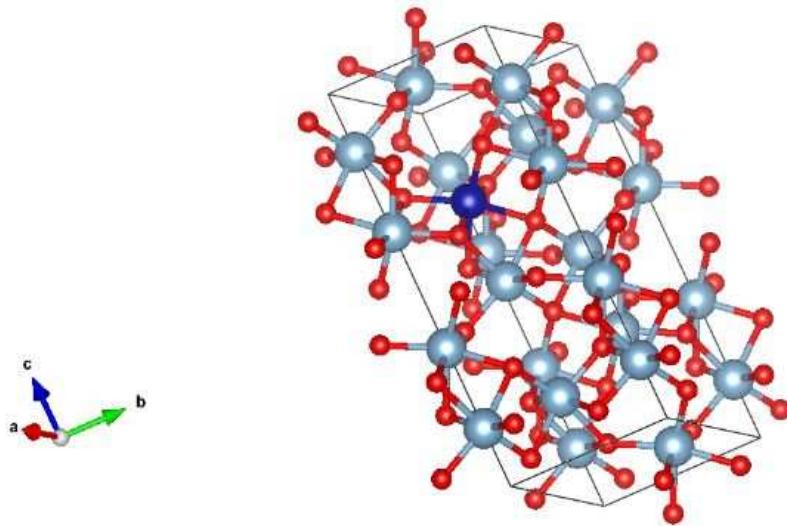


Figura 2 – Estrutura otimizada da alfa-alumina dopada com cromo

e 120 átomos se mostrou proibitivo no sentido de exigir uma capacidade computacional muito alta. Por isso, todos calculos foram feitos usando a célula de 30 átomos. Assim, foi possível calcular a parte imaginária da função dielétrica, a qual está associada com a absorção óptica da alfa-alumina, e comparar com resultados experimentais. Seguimos para o cálculo de fônon para a alumina alfa dopada com cromo. Fazer o calculo de fônon levando em consideração o movimento de todos átomos é muito custoso, sendo assim, foi utilizado um recurso do programa VASP que permite fazer calculo com apenas o átomo de cromo e seus seis oxigênios vizinhos se movimentando. Sendo assim, apesar da célula usada nos cálculos prévios ter 30 átomos, os fônon foram calculados para apenas o átomo de cromo e seus seis oxigênios vizinhos, totalizando ao final 21 modos normais de vibração. Os fônon foram calculados usando teoria da perturbação do funcional da densidade. Uma vez tendo esse resultado e nenhuma frequência imaginaria, o que indica que estamos em um ponto de mínimo da superfície de energia potencial do sistema [11], é possível distorcer a geometria de equilíbrio da alfa-alumina dopada com Cr^{+3} na direção de cada um dos 21 modos normais obtidos no cálculo de fônon. Para cada frequência, foram geradas novas geometrias usando a geometria de equilíbrio como base e somando à esta as distorções de todos os átomos ao longo do modo normal em extensões de 10,30 e 50% da distorção. Uma vez tendo as novas geometrias, foi calculado para cada uma delas a parte imaginária da função dielétrica de modo que seja possível estudar o fenômeno do acoplamento vibrônico. A faixa de energia estudada foi entre 2 e 4 eV, já que essa janela corresponde a parte

visível do espectro eletromagnético.

5 Resultados

O primeiro resultado que deve ser observado é o fato de que ao se trocar um átomo de alumínio na alfa alumina por um átomo de cromo são introduzidos estados localizados no material entre a banda de valência e de condução. Isso pode ser confirmado pela densidade de estados projetada feita com (Figuras 4 e 5) e sem a dopagem (Figura 3), além do fato de que ao introduzir o cromo, uma banda de absorção, antes inexistente, no visível surge. Os cálculos de projeção de densidade de estados foram feitos para 30, 60 e 120 átomos. A projeção de densidade de estados calculada foi comparada com a literatura [22] e os resultados deste trabalho parecem estar consistentes com o espectro da Figura 6. O surgimento de estados do tipo d na alfa alumina dopada com cromo no nível de fermi, tal qual foi ratificado pelo dado da literatura da Figura 6, indica transições localizada interbanda e provável diminuição do band-gap óptico do material. Essas transições são localizadas já que se pode observar como os estados do cromo (em vermelho) são estreitos e as mesmas explicam as transições ópticas do material no visível.

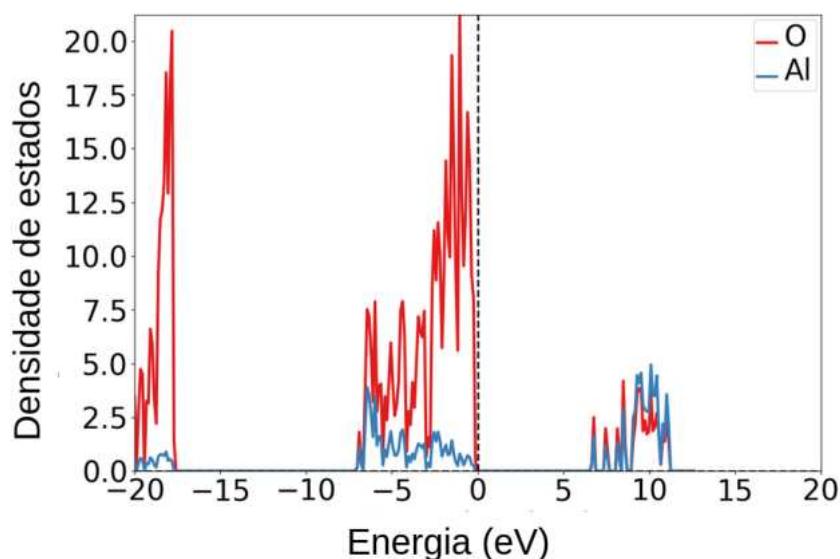


Figura 3 – Projeção de densidade de estados para alfa alumina sem cromo em célula de 30 átomos

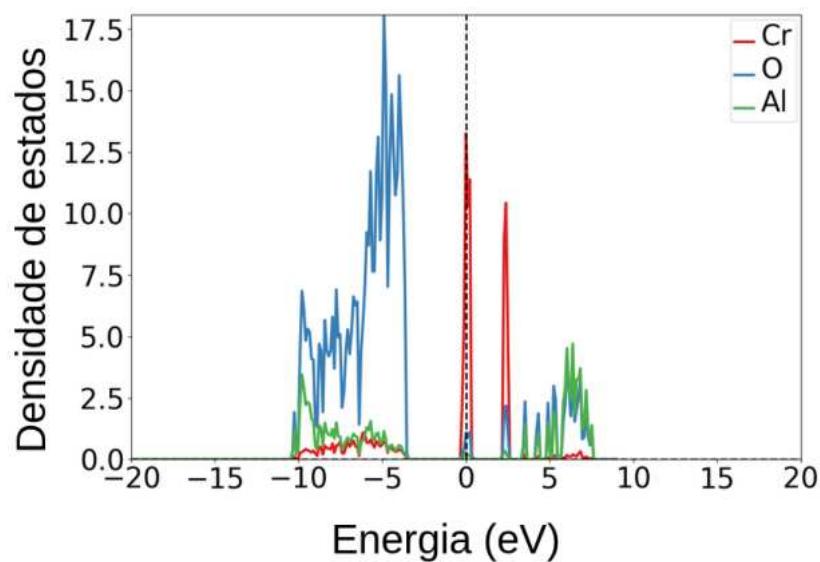


Figura 4 – Projeção de densidade de estados para alfa alumina dopada com cromo em célula de 30 átomos

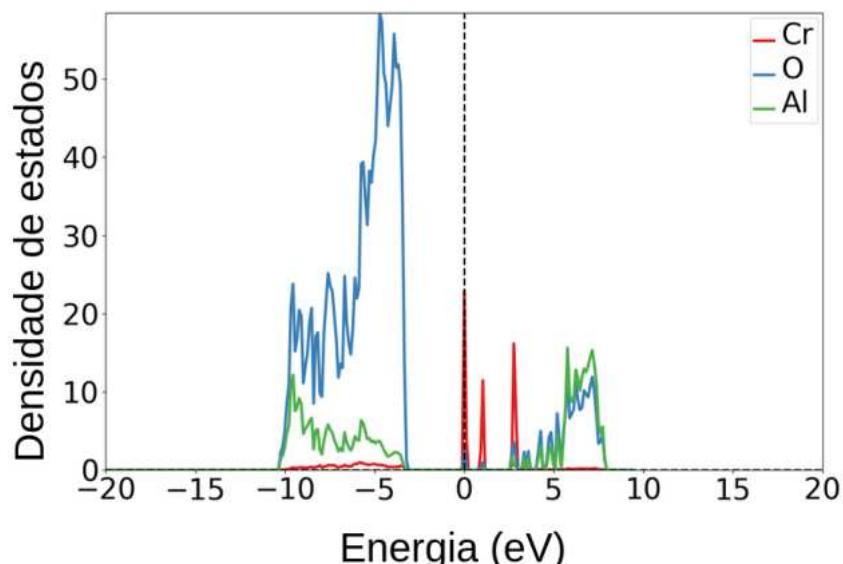


Figura 5 – Projeção de densidade de estados para alfa alumina dopada com cromo em célula de 120 átomos

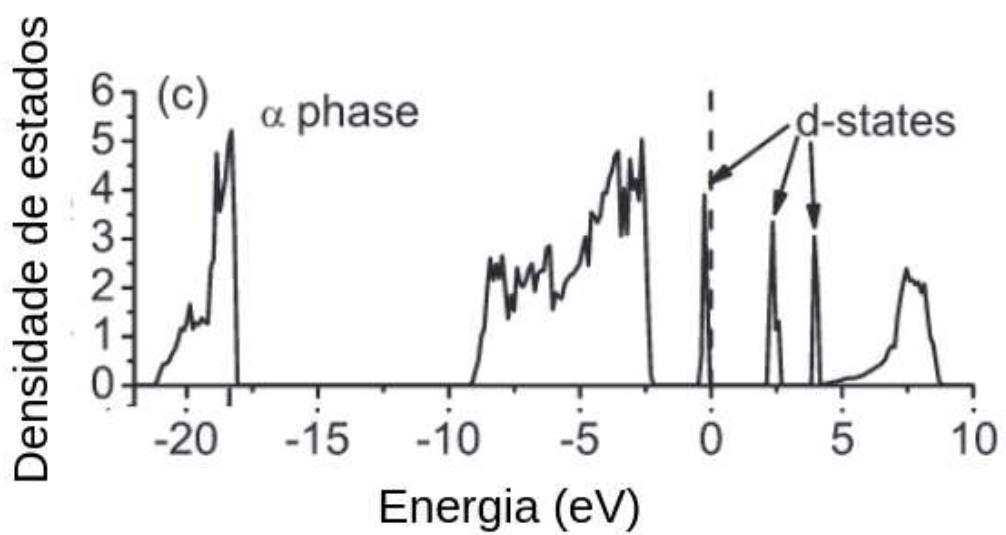


Figura 6 – Projeção de densidade de estados calculada por Wallin [22]

Analisando a parte imaginária da função dielétrica, ao introduzir um átomo de cromo no material há grandes mudanças na função dielétrica em todas energias, principalmente entre 2 a 4 eV e entre 5 à 10 eV. Surge claramente uma banda no visível, absorvendo no ciano, é justamente a que faz com que a alfa alumina dopada com cromo tenha uma característica cor vermelha como pode ser observado pela Figura 8. Comparando os espectros da Figura 7 com o espectro da literatura (Figura 9 e Figura 10) vemos que a função dielétrica calculada neste trabalho é coerente com os dados de Hosseini [2], tanto o espectro simulado pelo autor como também o medido experimentalmente. Ao comparar com o simulado, as maiores diferenças ocorreram entre 10 e 15 eV e no resto do espectro há uma boa coerência dos resultados. Quanto ao espectro medido experimentalmente, há uma boa concordância até 10eV já que entre esse valor e 20eV os espectros se diferem de forma considerável. Vale ressaltar que diferentes métodos ab initio podem simular melhor uma parte do espectro do que outras já que cada região da função dielétrica está associada à um fenômeno físico distinto específico. [18]. Como neste trabalho será dada maior importância à janela do visível (2 à 4eV) podemos considerar que o espectro de absorção simulado é satisfatório já que este reproduz a literatura nestas energias e está de acordo com as transições ópticas no visível.

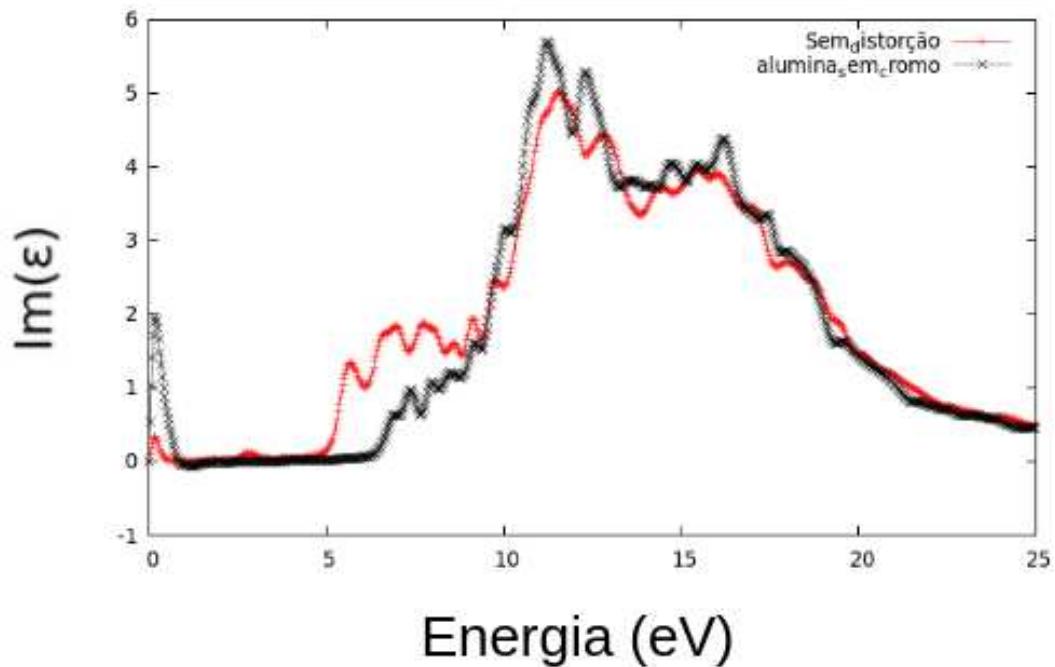


Figura 7 – Parte imaginária da função dielétrica com cromo (vermelho) e sem cromo (preto) calculadas por DFT

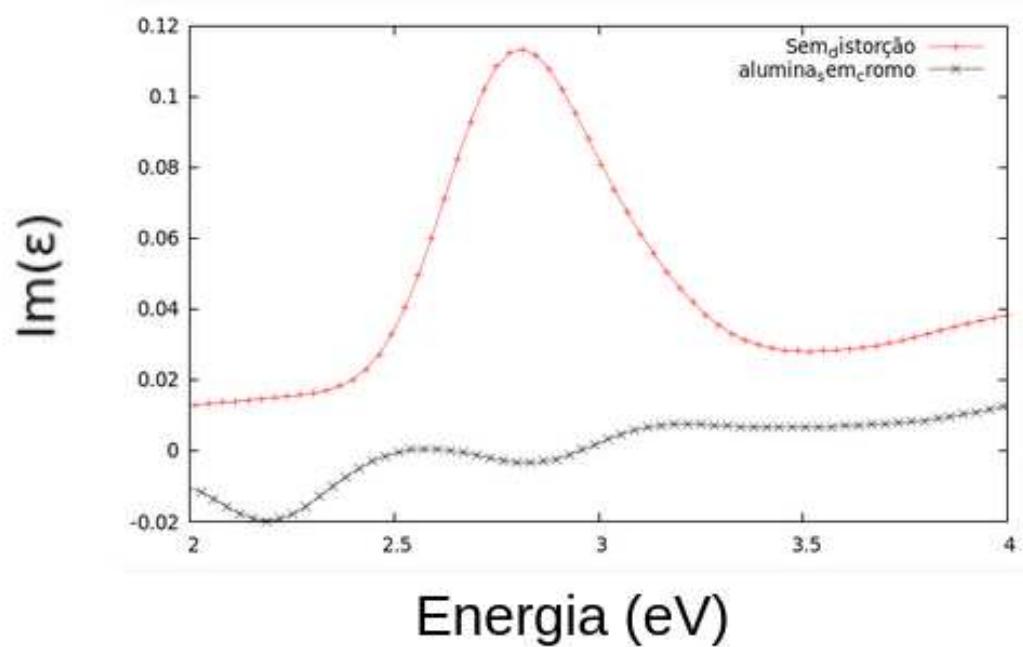


Figura 8 – Parte imaginária da função dielétrica com cromo (vermelho) e sem cromo (preto) calculadas

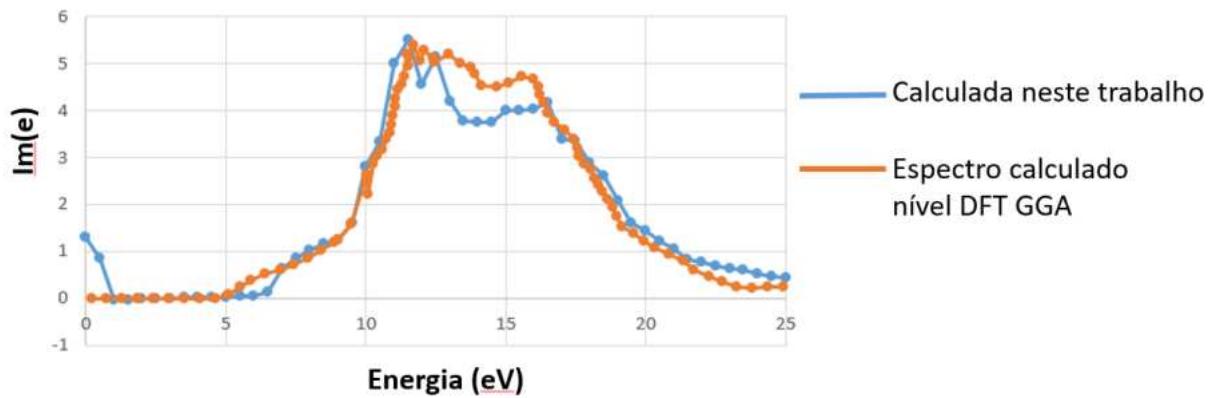


Figura 9 – Parte imaginária da função dielétrica calculada neste trabalho em azul e em laranja por Hosseini [2] usando DFT GGA

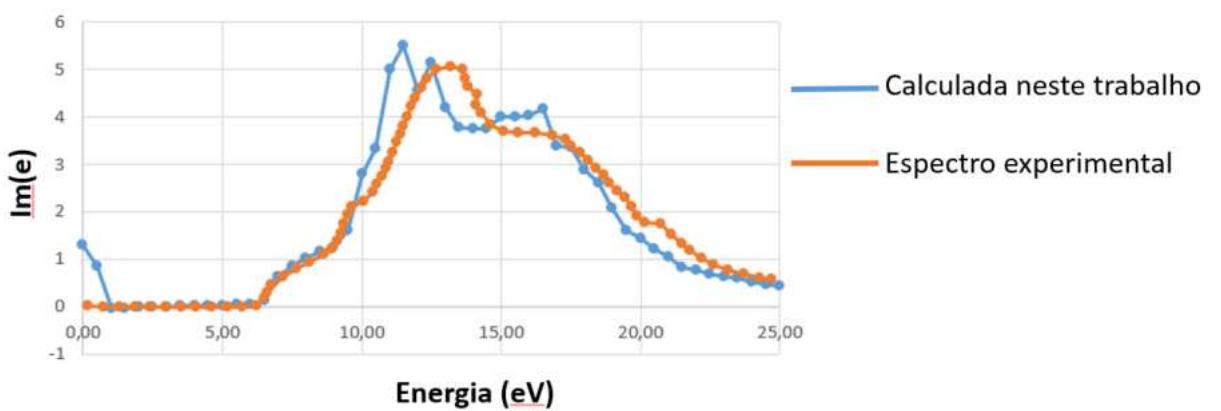


Figura 10 – Parte imaginária da função dielétrica calculada neste trabalho em azul e medida experimentalmente em laranja por Hosseini [2] usando DFT GGA

No cálculo de fônon foram obtidos 21 modos normais de vibração, todos reais. Vamos analisar os modos normais que mais alteraram a função dielétrica na janela do visível.

Para a frequência de $778,36 \text{ cm}^{-1}$, figura 11, as distorções fizeram o pico de maior absorção se deslocar para o vermelho e houve diminuição da intensidade de absorção com este modo aparentando ter caráter predominante de estiramento o pico deslocando em 3,2

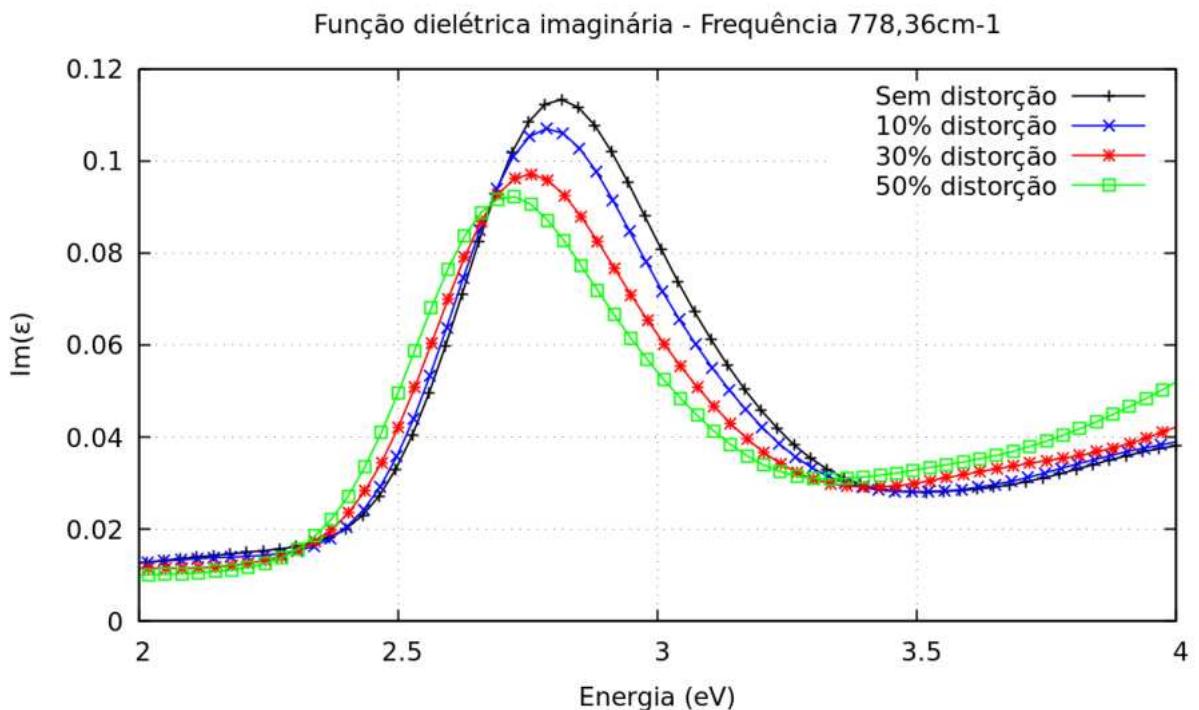


Figura 11 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência $778,36 \text{ cm}^{-1}$

Para a frequência de $720,62 \text{ cm}^{-1}$, figura 12, as distorções fizeram o pico de maior absorção se deslocar para o azul e houve aumento da intensidade de absorção com este modo aparentando ter tanto caráter de estiramento predominantemente com pico deslocando em 5,7

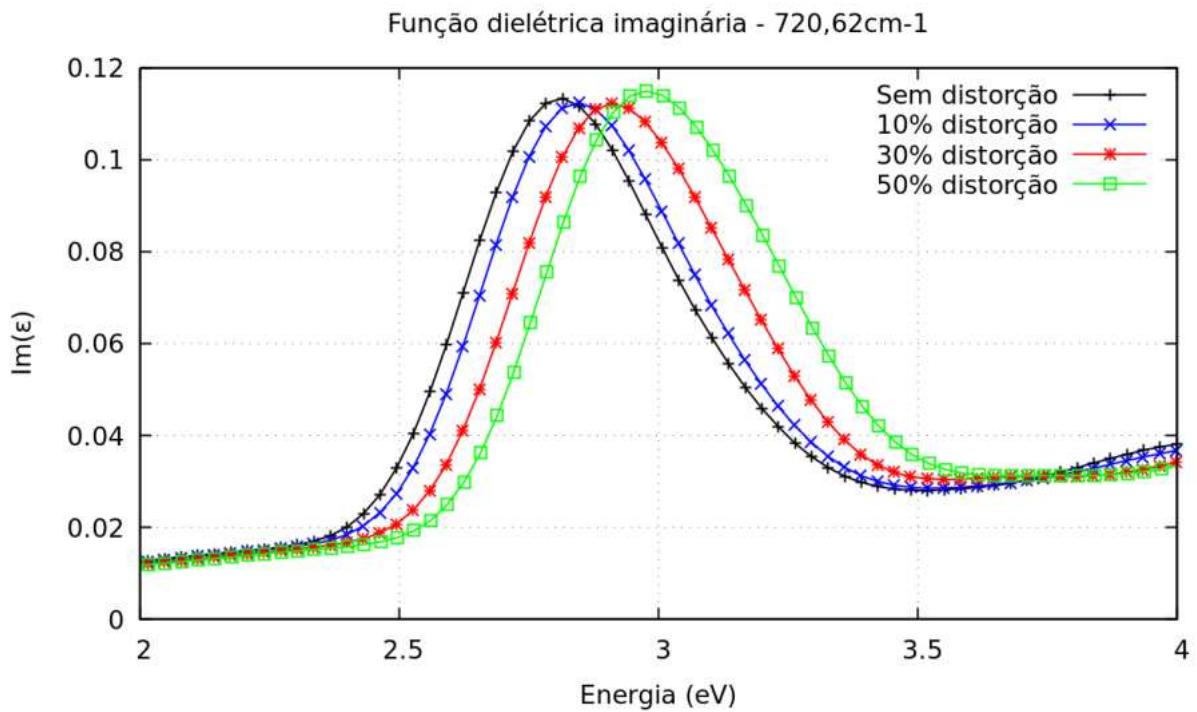


Figura 12 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 720,62 cm⁻¹

Para a frequência de 661,32 cm⁻¹, figura 13, as distorções fizeram o pico de maior absorção se deslocar para o azul e houve diminuição da intensidade de absorção com este modo aparentando ter maior caráter de deformação angular com o pico deslocando em 3,5

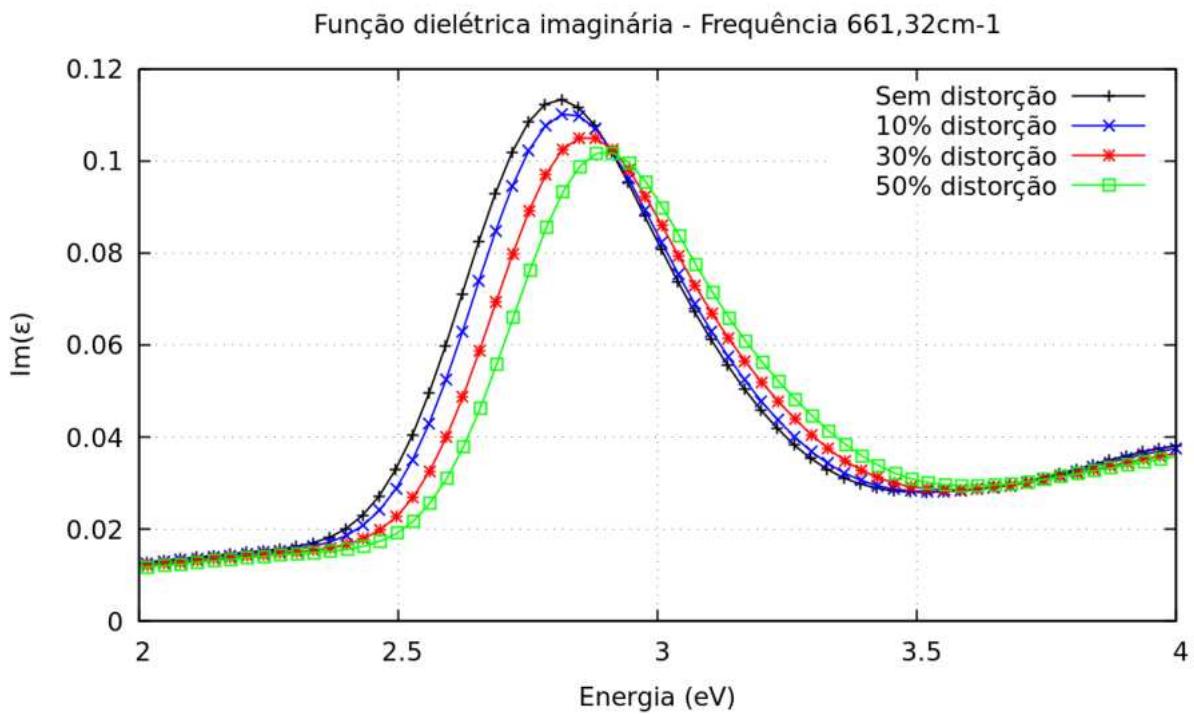


Figura 13 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 661,32 cm⁻¹

Para a frequência de 616,60 cm⁻¹, figura 14, as distorções fizeram o pico de maior absorção não se deslocar e houve aumento da intensidade de absorção com este modo aparentando ter maior caráter de deformação angular com o pico deslocando em 0,02intensidade variando em 15

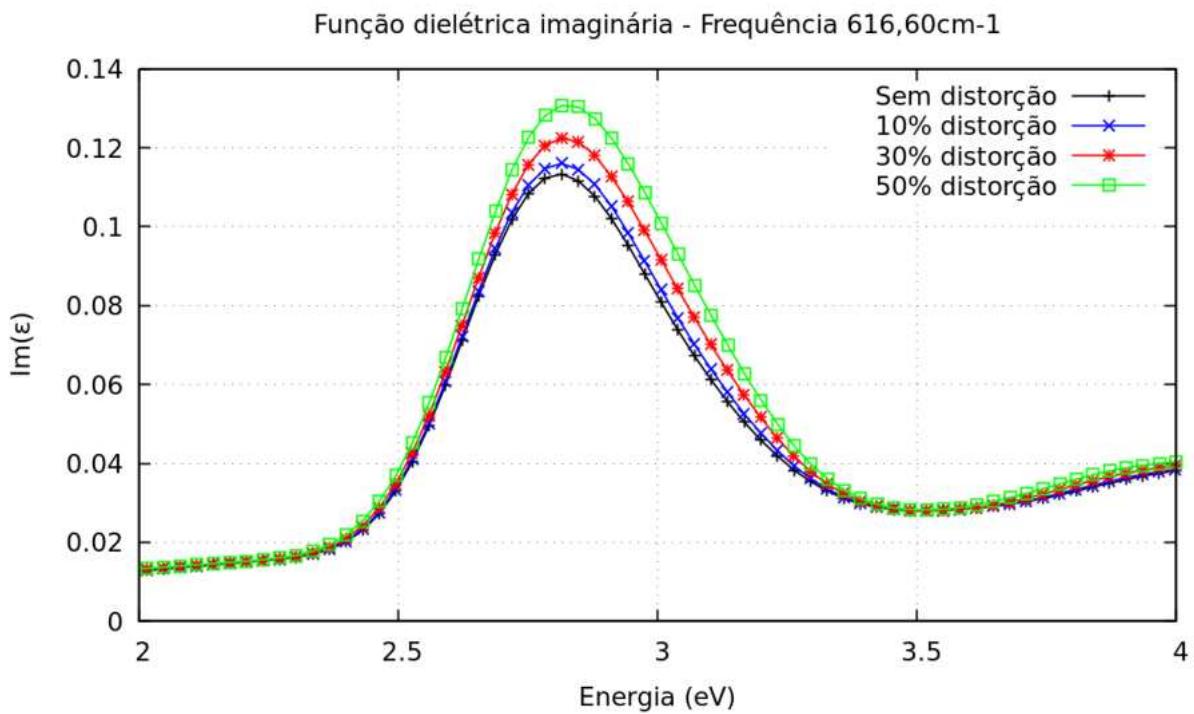


Figura 14 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 616,60 cm⁻¹

Para a frequência de 549,66 cm⁻¹, figura 15, as distorções fizeram o pico de maior absorção não se deslocar e houve diminuição da absorção com este modo aparentando ter caráter de estiramento de ligação com o pico deslocando em 1,1

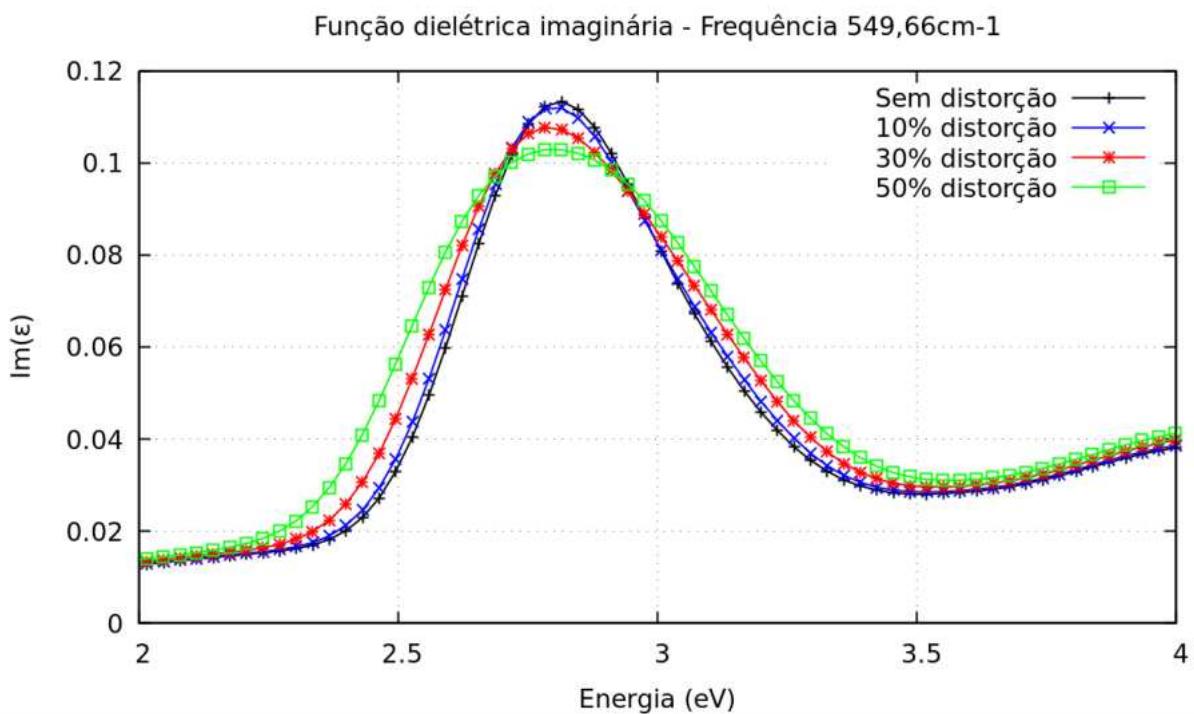


Figura 15 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 549,66m-1

Para a frequência de $549,47 \text{ cm}^{-1}$, figura 16, as distorções fizeram o pico de maior absorção se deslocar para o azul e houve diminuição da absorção com este modo aparentando ter tanto caráter de deformação angular com o pico deslocando em 2,2

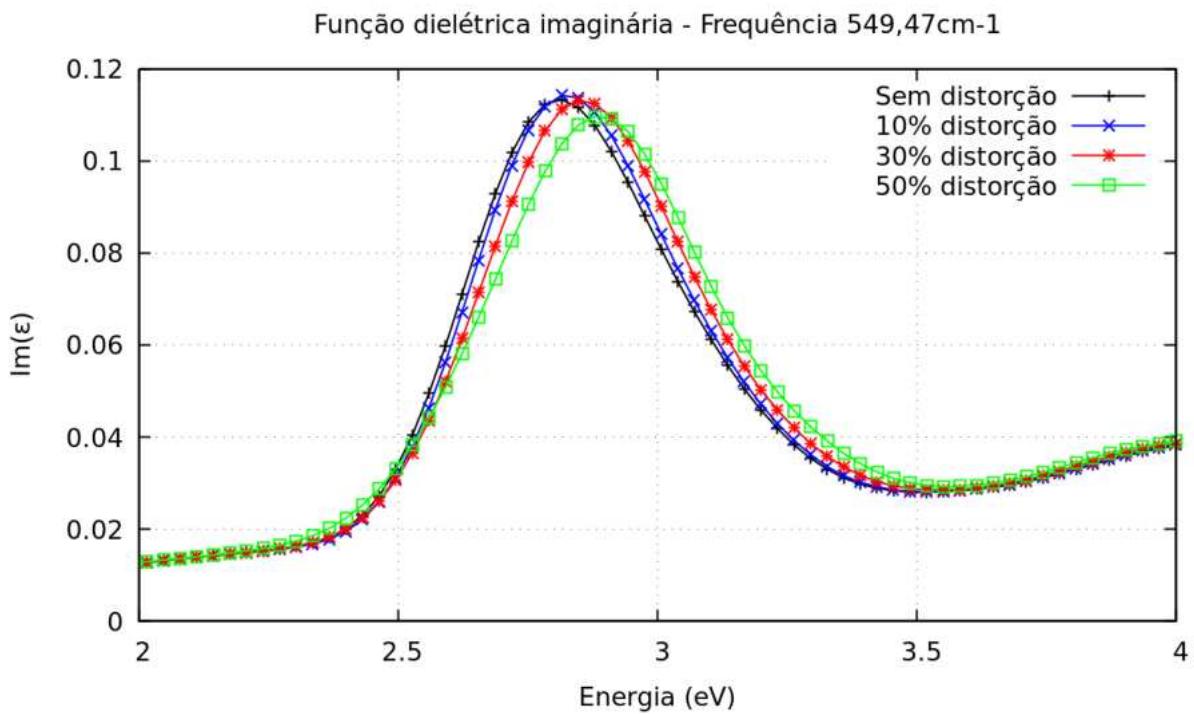


Figura 16 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 549,47cm⁻¹

Para a frequência de 430,94 cm⁻¹, figura 17, as distorções fizeram o pico de maior absorção se deslocar para o azul e houve aumento da intensidade da absorção com este modo aparentando ter maior caráter de deformação angular principalmente com o pico deslocando em 3,4

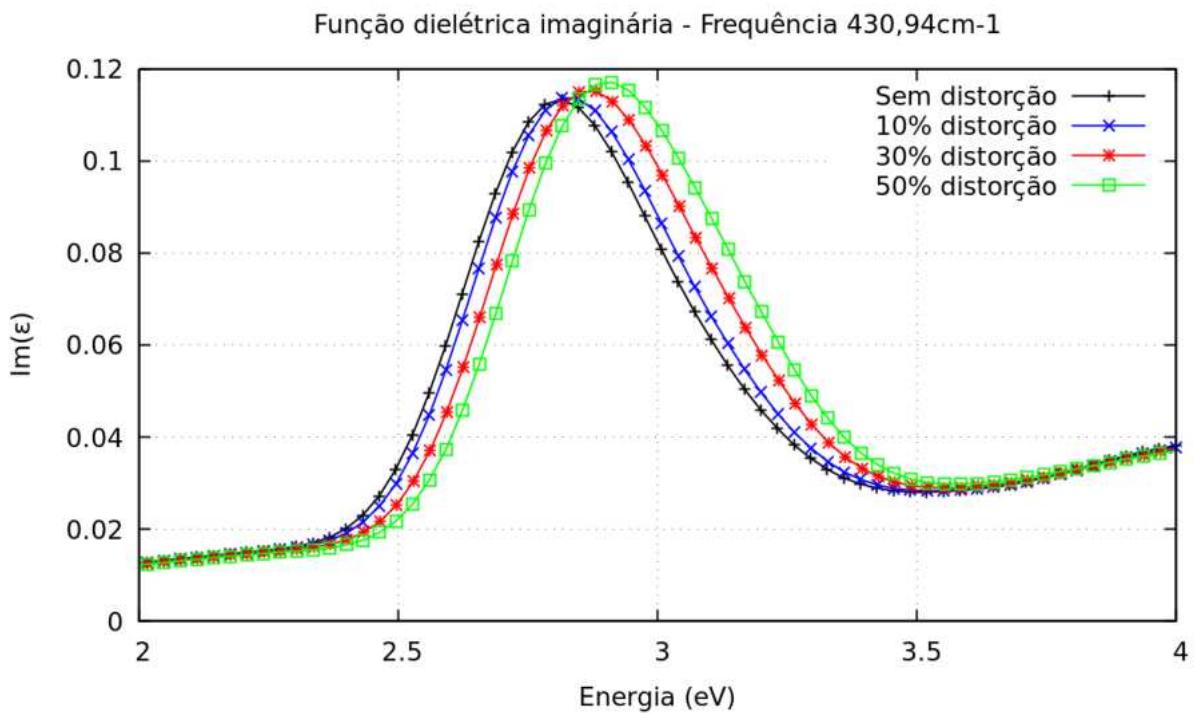


Figura 17 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 430,94 cm⁻¹

Para a frequência de 288,81 cm⁻¹, figura 18, as distorções fizeram o pico de maior absorção se deslocar para o vermelho e houve quase nenhuma alteração da intensidade da absorção com este modo aparentando ter maior caráter de deformação angular principalmente com o pico deslocando em 3,4

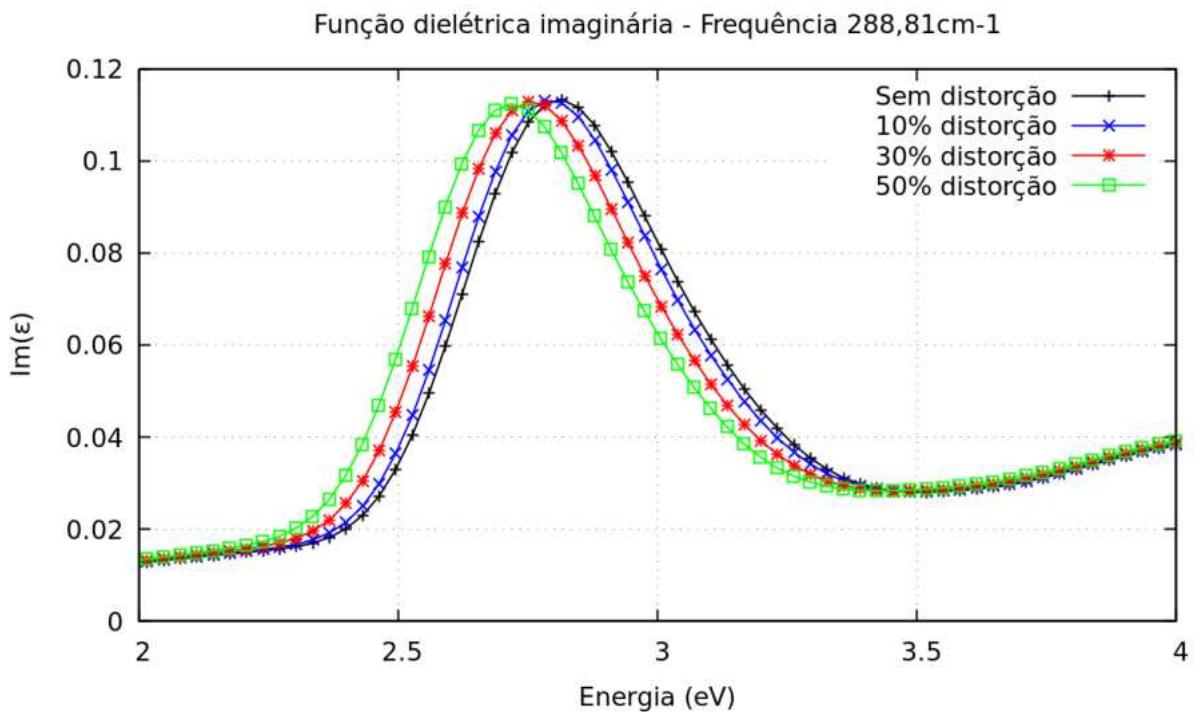


Figura 18 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 288,81 cm⁻¹

Agora vamos analisar os modos normais que alteraram a função dielétrica na janela do visível e ocasionou quebra de degenerescência: Para a frequência de 718,93 cm⁻¹, figura 19, as distorções fizeram o pico de maior absorção se deslocar para o vermelho e houve aumento da intensidade de absorção com este modo aparentando ter caráter de estiramento de ligação com o pico deslocando em 6,7 deslocamento de 50

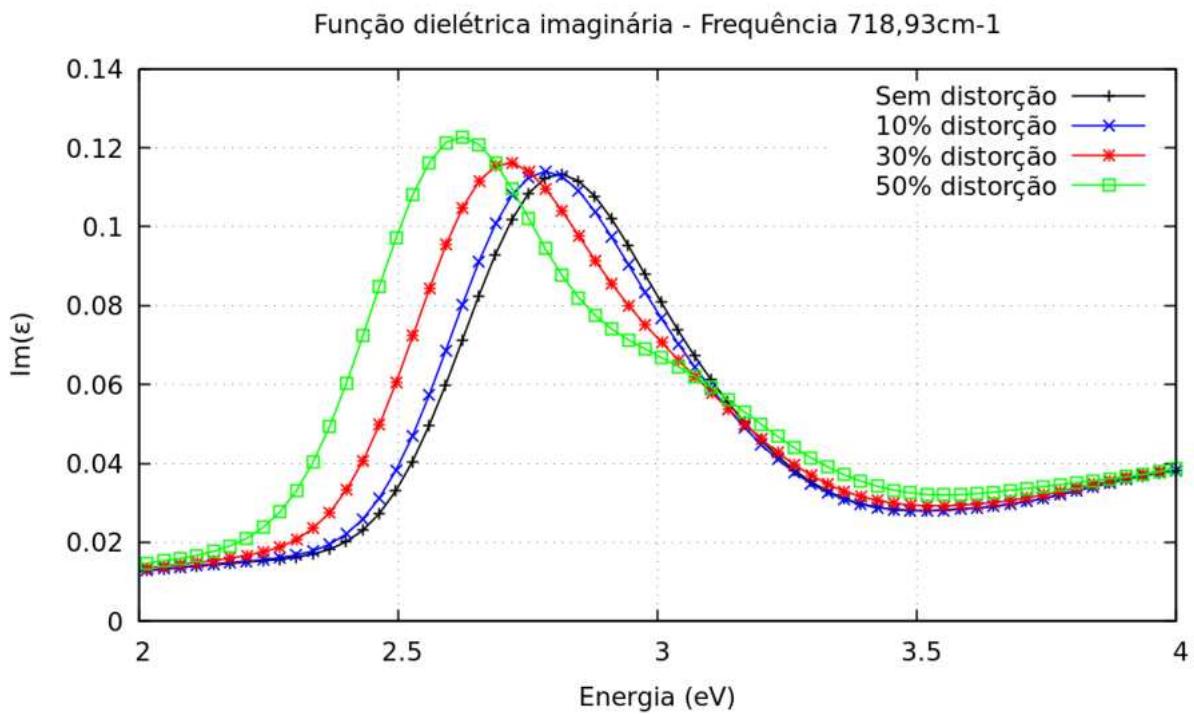


Figura 19 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 718,93 cm⁻¹

Para a frequência de 718,36 cm⁻¹, figura 20, as distorções fizeram o pico de maior absorção se deslocar para o vermelho e houve aumento da intensidade de absorção com este modo aparentando ter caráter de estiramento de ligação o pico deslocando em 6,7aparecimento de uma segunda banda

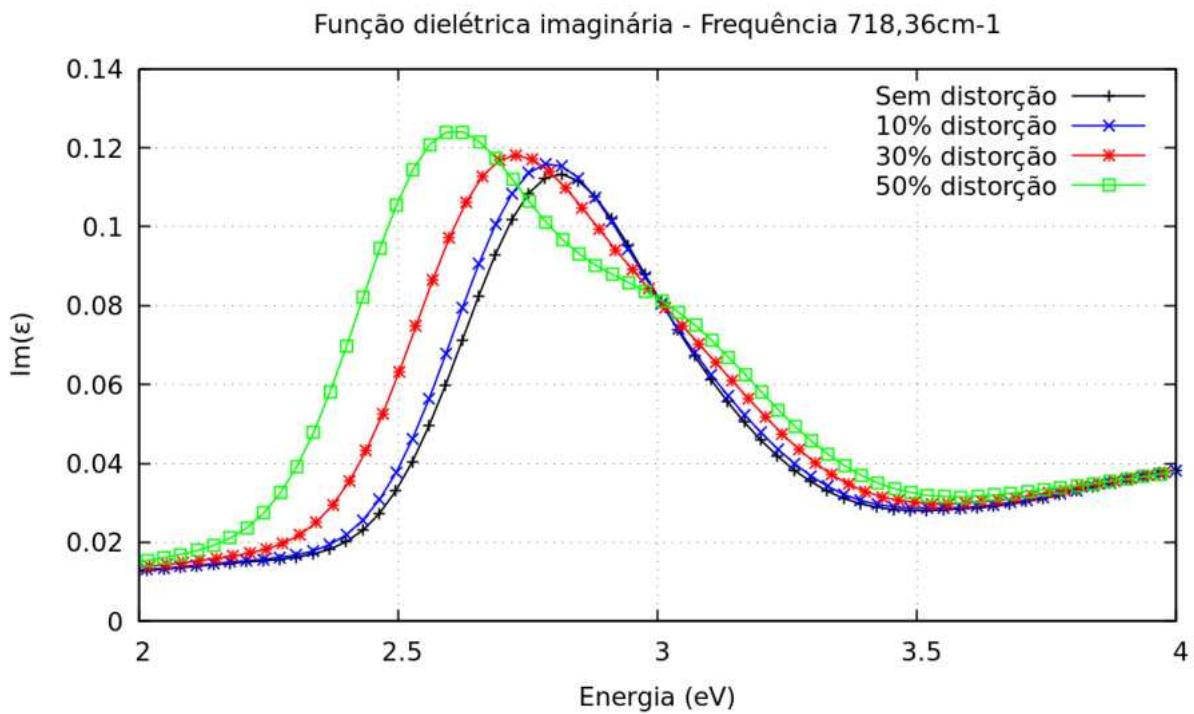


Figura 20 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 718,36 cm⁻¹

Para a frequência de 657,88 cm⁻¹, figura 21, as distorções fizeram o pico de maior absorção se deslocar para o vermelho e houve diminuição da intensidade de absorção com este modo aparentando ter maior caráter de deformação angular com o pico deslocando em 7,9

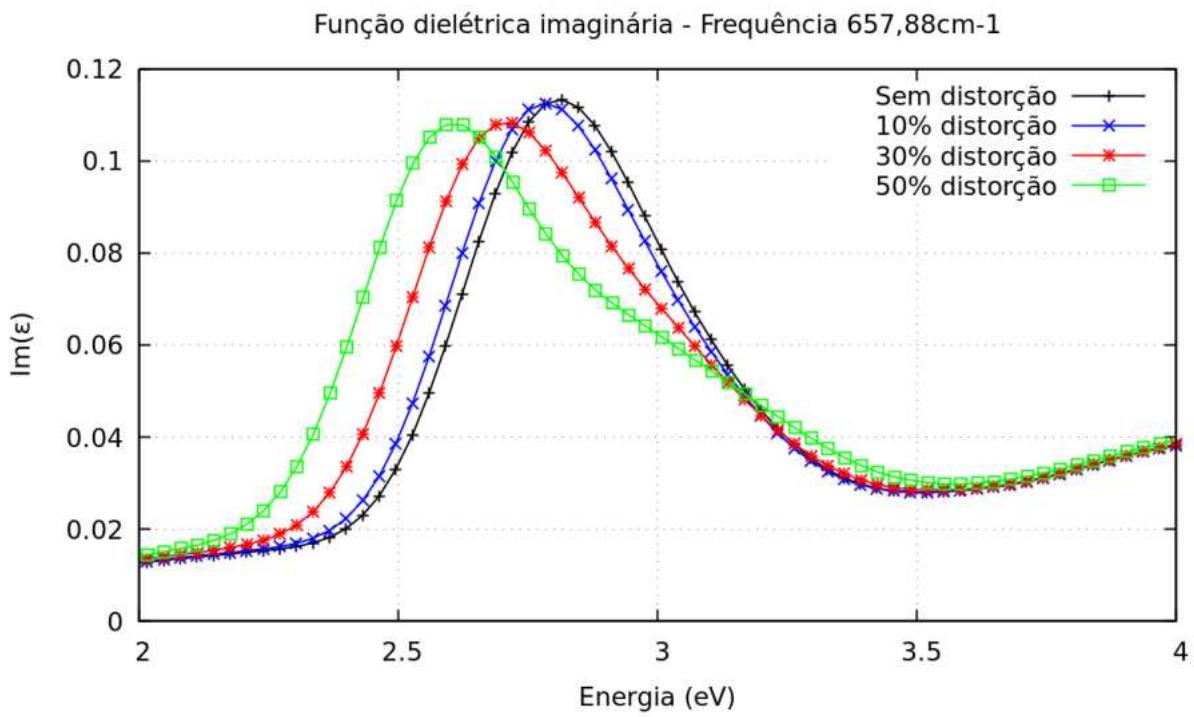


Figura 21 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 657,88 cm⁻¹

Para a frequência de 657,64 cm⁻¹, figura 22, as distorções fizeram o pico de maior absorção se deslocar para o azul e houve diminuição da intensidade de absorção com este modo aparentando ter maior caráter de deformação angular com o pico deslocando em 3,4segunda banda.

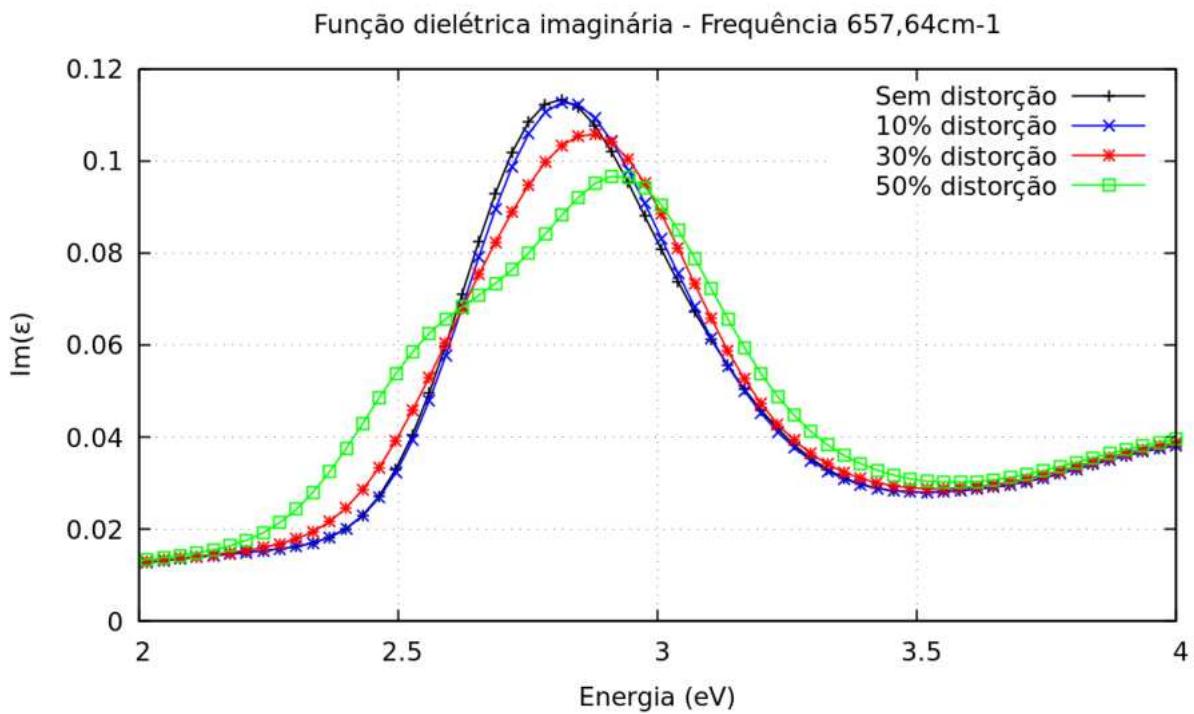


Figura 22 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 657,64 cm⁻¹

Para a frequência de 486,77 cm⁻¹, figura 23, as distorções fizeram o pico de maior absorção se deslocar para o vermelho e houve diminuição da intensidade da absorção com este modo aparentando ter maior caráter de deformação angular principalmente com o pico deslocando em 5,7

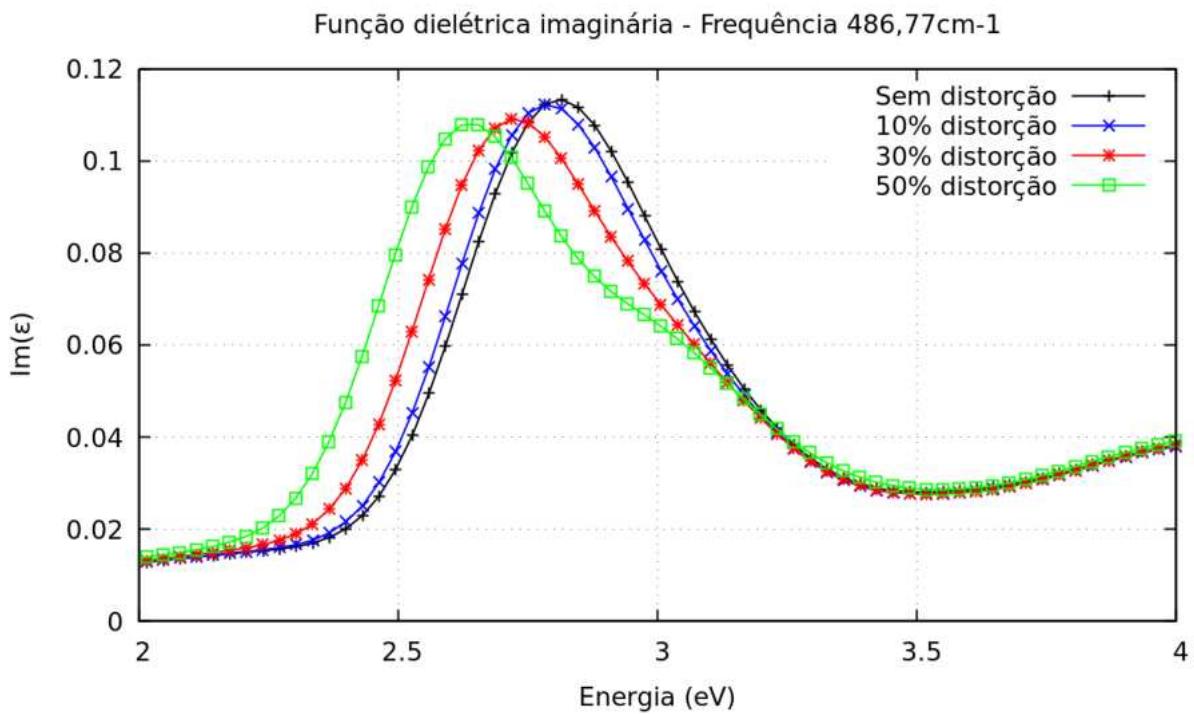


Figura 23 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 486,77 cm⁻¹

Agora analisaremos os modos que não alteraram a função dielétrica: Para a frequência de 503,80 cm⁻¹, figura 24, as distorções fizeram o pico de maior absorção se deslocar levemente para o azul e não houve alteração da intensidade da absorção com este modo aparentando ter caráter de deformação angular principalmente com o pico deslocando em 1

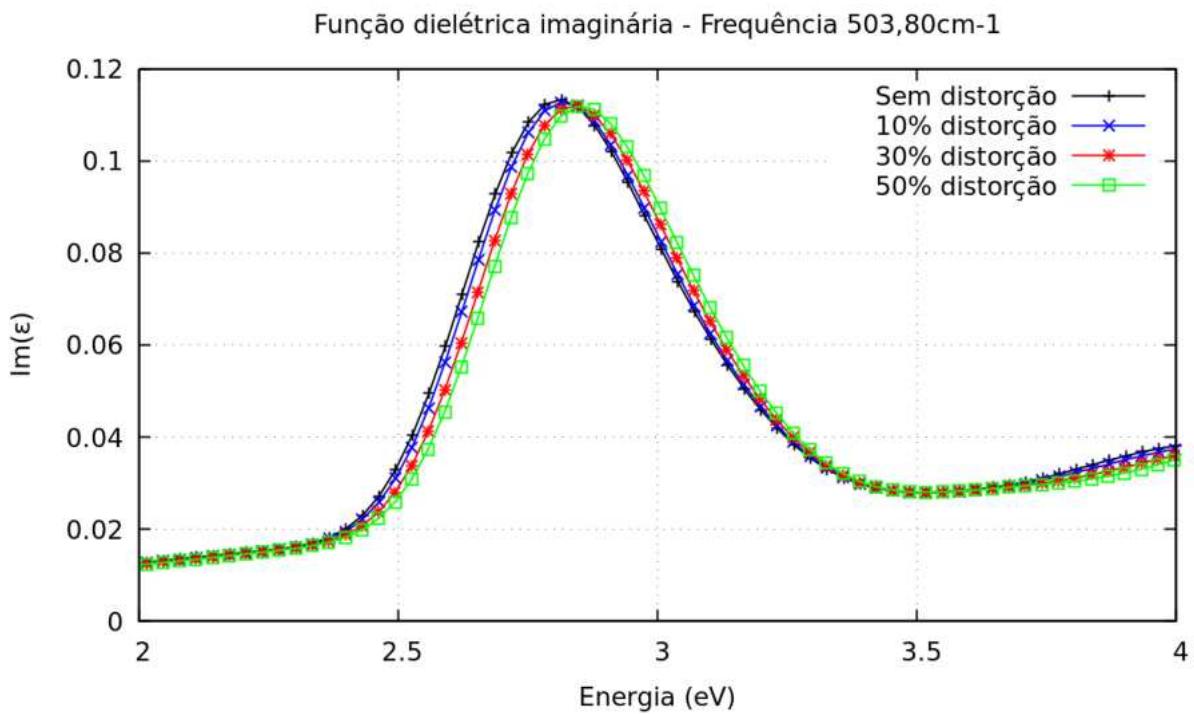


Figura 24 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 503,80m-1

Para a frequência de $487,31 \text{ cm}^{-1}$, figura 25, as distorções fizeram o pico de maior absorção se deslocar levemente para o azul e não houve pouca alteração da intensidade da absorção com este modo aparentando ter maior caráter de deformação angular principalmente com o pico deslocando em 2

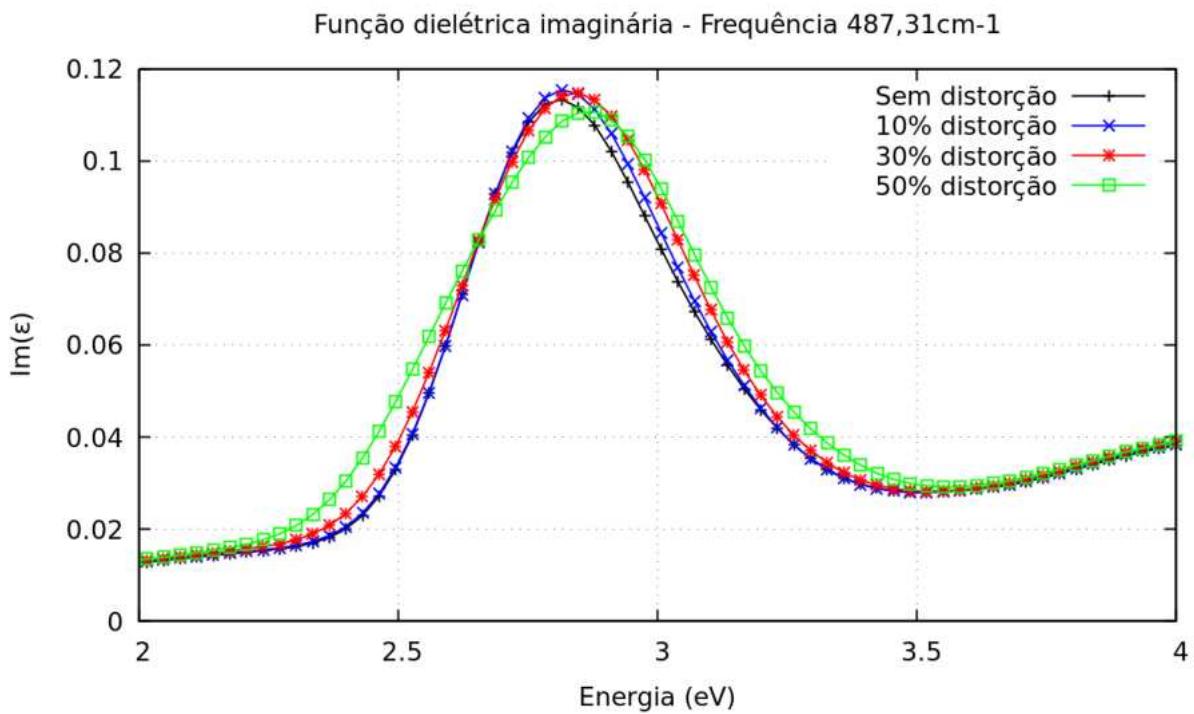


Figura 25 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 487,31 cm⁻¹

Para a frequência de 422,50 cm⁻¹, figura 26, as distorções não fizeram o pico de maior absorção se deslocar e não houve alteração da intensidade da absorção com este modo aparentando ter maior caráter de deformação angular principalmente com o pico deslocando em 0,02

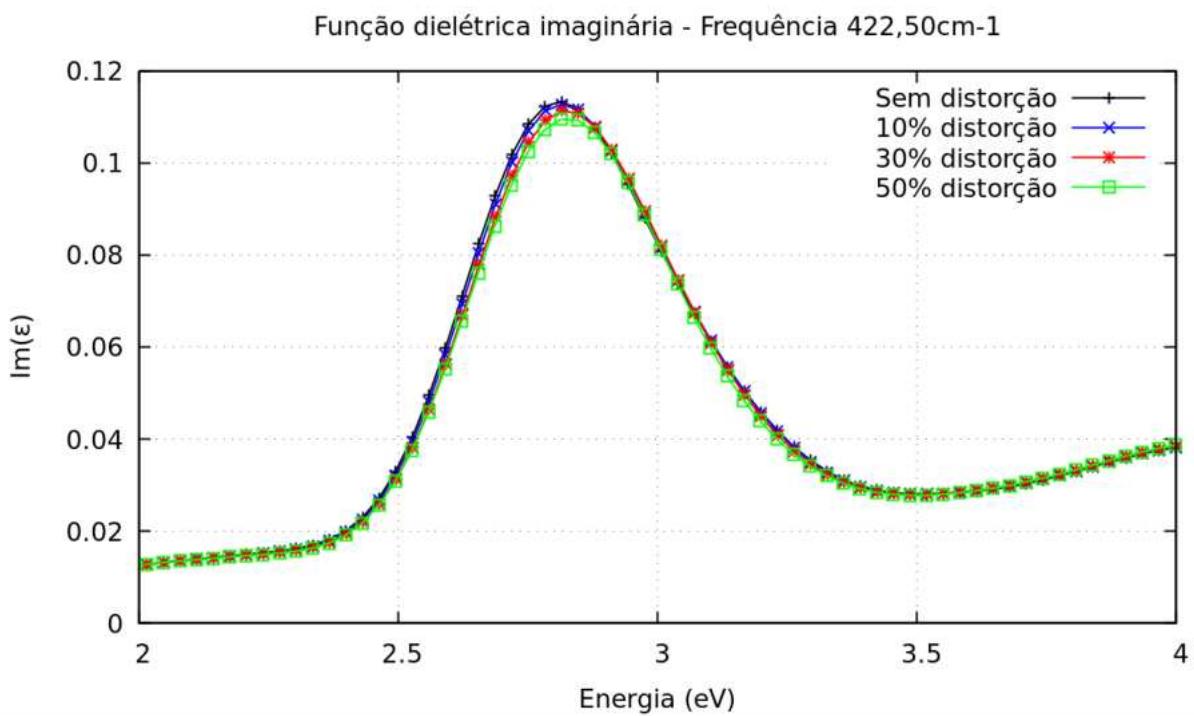


Figura 26 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 422,50 cm⁻¹

Para a frequência de 422,43 cm⁻¹, figura 27, as distorções não fizeram o pico de maior absorção se deslocar e não houve alteração da intensidade da absorção com este modo aparentando ter maior caráter de deformação angular principalmente com o pico deslocando em 1

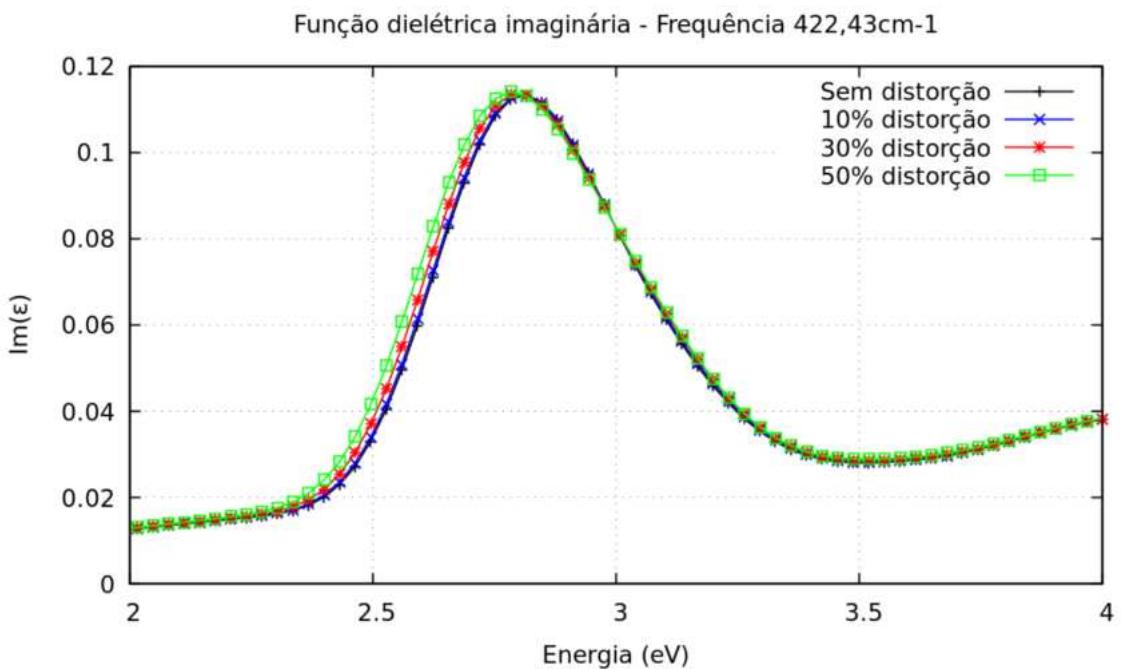


Figura 27 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 422,43 cm⁻¹

Para a frequência de 365,43 cm⁻¹ , figura 28, as distorções fizeram o pico de maior absorção se deslocar para o azul e houve quase nenhuma alteração da intensidade da absorção com este modo aparentando ter maior caráter de deformação angular principalmente com o pico deslocando em 2,2

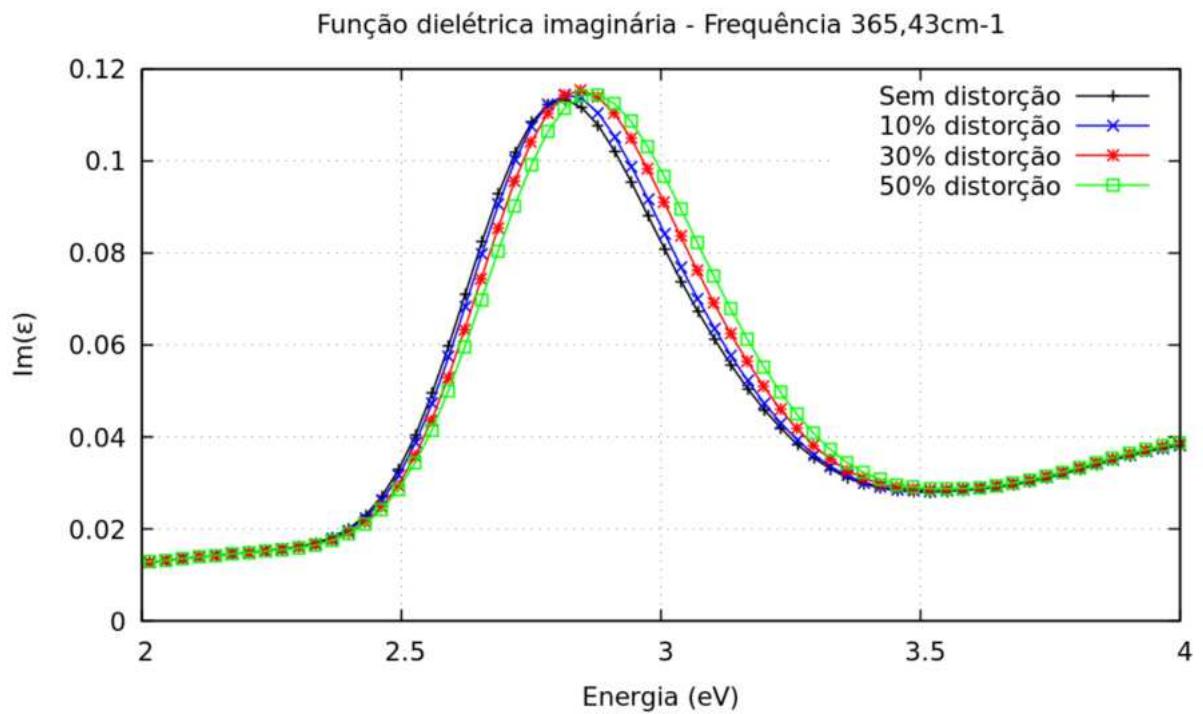


Figura 28 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 365,43 cm⁻¹

Para a frequência de 364,81 cm⁻¹, figura 29, as distorções não fizeram o pico de maior absorção se deslocar e não houve alteração da intensidade da absorção com este modo aparentando ter maior caráter de deformação angular principalmente com o pico deslocando em 1

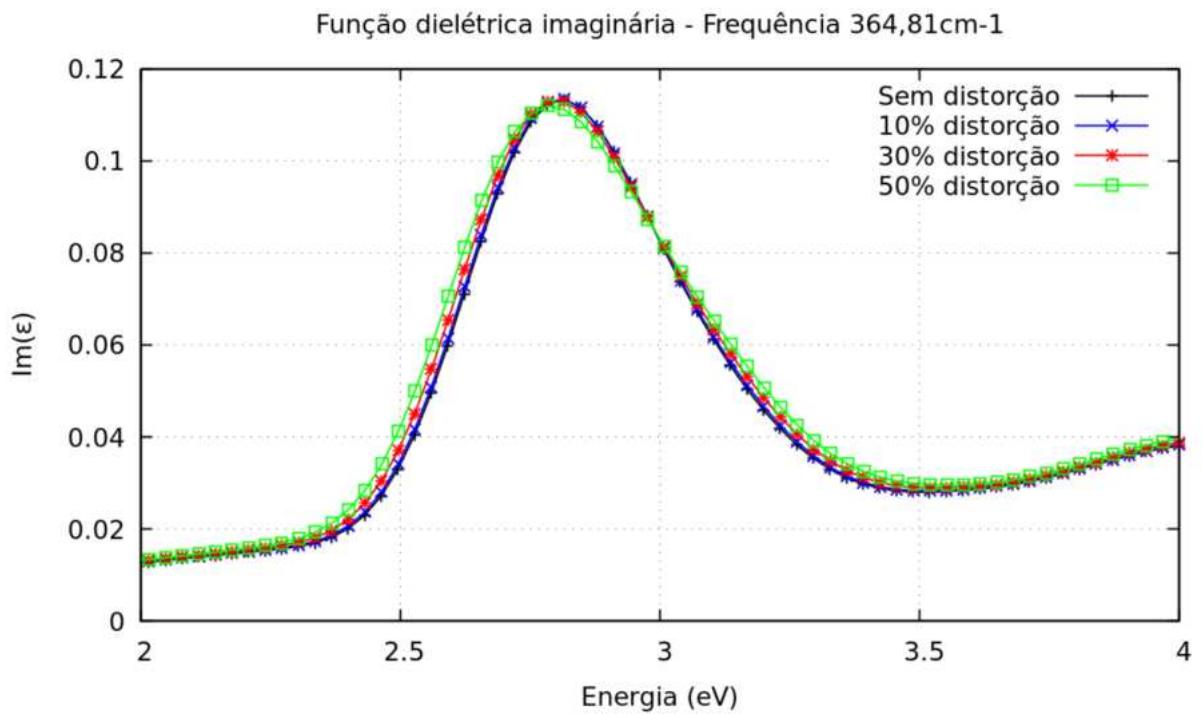


Figura 29 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 364,81 cm⁻¹

Para a frequência de 269,50 cm⁻¹, figura 30, as distorções não fizeram o pico de maior absorção se deslocar e não houve alteração da intensidade da absorção com este modo aparentando ter maior caráter de deformação angular principalmente com o pico deslocando em 0

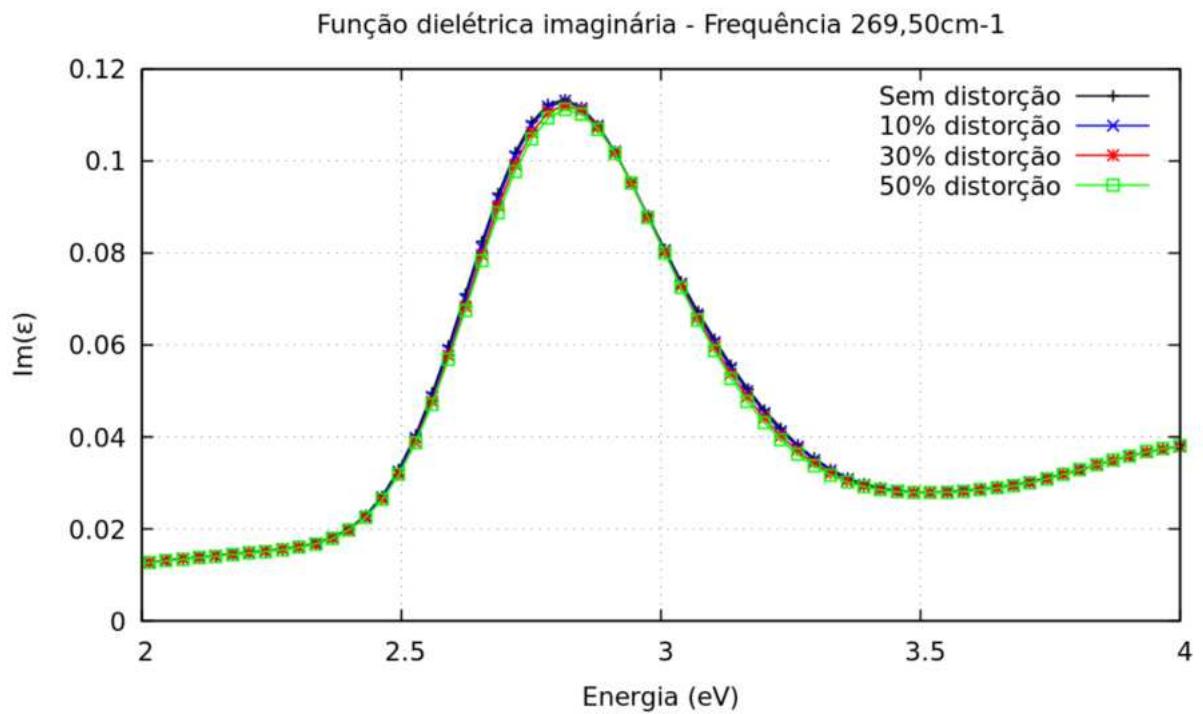


Figura 30 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 269,50 cm⁻¹

Para a frequência de 268,88 cm⁻¹, figura 31, as distorções não fizeram o pico de maior absorção se deslocar e não houve alteração da intensidade da absorção com este modo aparentando ter maior caráter de deformação angular principalmente com o pico deslocando em 1

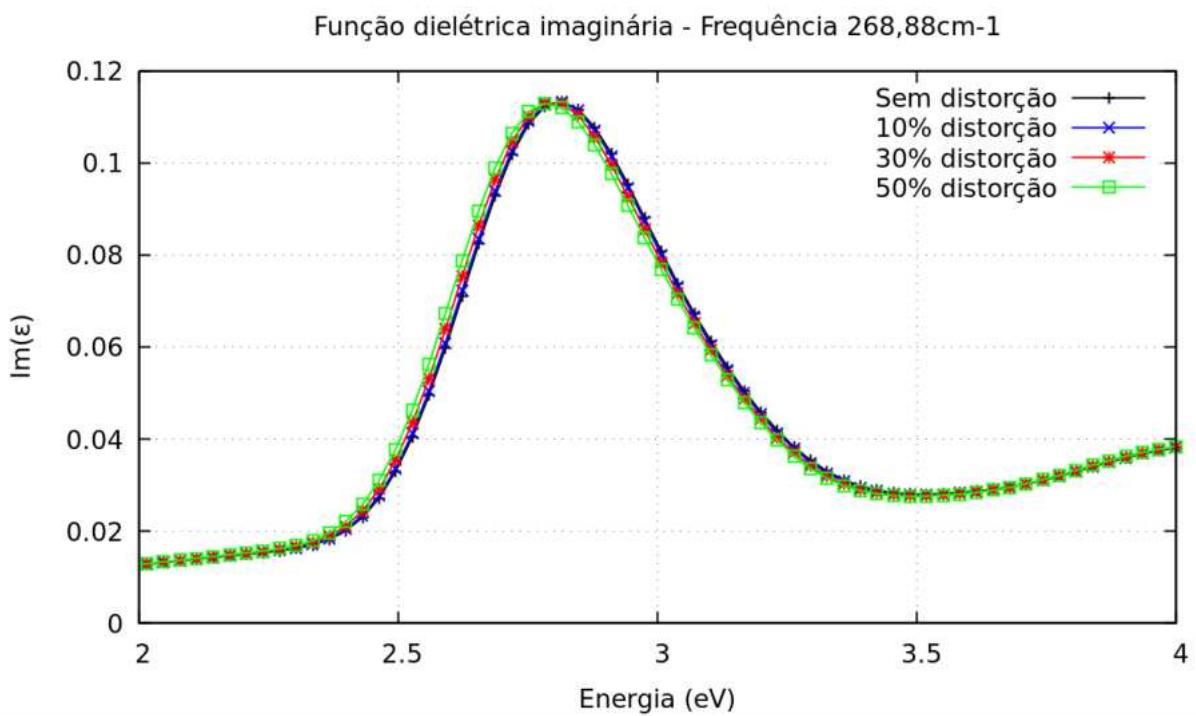


Figura 31 – Parte imaginária da função dielétrica com distintas distorções feitas na direção da frequência 268,88 cm⁻¹

Tabela 1 – Variação de energia e intensidade em percentagem com distorção de 10%

| Freq 10% (cm⁻¹) | Delta eV | Delta intensidade |
|-----------------------------------|-----------------|--------------------------|
| 778,36 | -1.0515 | -5.5605 |
| 720,62 | 1.1083 | -0.7944 |
| 718,93 | -1.1154 | 0.6178 |
| 718,36 | -1.1154 | 2.2948 |
| 661,32 | 0.0284 | -2.8244 |
| 657,88 | -1.1296 | -0.7061 |
| 657,64 | 0.0213 | -0.5296 |
| 616,60 | -0.0071 | 2.3831 |
| 549,66 | 0.0036 | -1.2357 |
| 549,47 | -0.0107 | 0.7944 |
| 503,80 | -0.0213 | -0.5296 |
| 487,31 | 0.0000 | 1.8535 |
| 486,77 | -1.1403 | -0.9709 |
| 430,94 | 0.0249 | 0.3530 |
| 422,50 | 0.0071 | -0.5296 |
| 422,43 | 0.0142 | 0.0000 |
| 365,43 | -0.0036 | 0.8826 |
| 364,81 | 0.0284 | 0.0883 |
| 288,81 | -1.1332 | -0.1765 |
| 269,50 | -0.0071 | -0.2648 |
| 268,88 | -0.0107 | 0.0000 |

Tabela 2 – Variação de energia e intensidade em percentagem com distorção de 30%

| Freq (cm⁻¹) | Delta eV | Delta Intensidade |
|-------------------------------|-----------------|--------------------------|
| 778,36 | -2.0887 | -14.2983 |
| 720,62 | 3.3782 | -0.9709 |
| 718,93 | -3.3711 | 2.4713 |
| 718,36 | -3.1402 | 4.2365 |
| 661,32 | 1.19 | -7.3257 |
| 657,88 | -3.3782 | -4.5013 |
| 657,64 | 2.2841 | -6.7079 |
| 616,60 | -0.0142 | 8.0318 |
| 549,66 | -1.1474 | -4.9426 |
| 549,47 | 1.1367 | -0.1765 |
| 503,80 | 1.0763 | -1.1474 |
| 487,31 | 1.1261 | 1.2357 |
| 486,77 | -3.4315 | -3.707 |
| 430,94 | 2.3552 | 1.5887 |
| 422,50 | 0.0213 | -1.7652 |
| 422,43 | -1.1048 | 0.0883 |
| 365,43 | 1.0941 | 1.7652 |
| 364,81 | 0.0249 | -0.353 |
| 288,81 | -2.2663 | -0.353 |
| 269,50 | -0.0142 | -1.0591 |
| 268,88 | -1.1367 | -0.2648 |

Tabela 3 – Variação de energia e intensidade em percentagem com distorção de 50%

| Freq (cm⁻¹) | Delta eV | Delta Intensidade |
|-------------------------------|-----------------|--------------------------|
| 778,36 | -3.2361 | -18.6231 |
| 720,62 | 5.7440 | 1.4122 |
| 718,93 | -6.7955 | 8.2966 |
| 718,36 | -6.7671 | 9.4440 |
| 661,32 | 3.5132 | -10.2383 |
| 657,88 | -7.9003 | -4.7661 |
| 657,64 | 3.4315 | -14.7396 |
| 616,60 | 0.0213 | 15.3575 |
| 549,66 | -1.1580 | -9.2674 |
| 549,47 | 2.2877 | -3.2657 |
| 503,80 | 1.0799 | -1.3239 |
| 487,31 | 2.2841 | -2.3831 |
| 486,77 | -5.7263 | -4.7661 |
| 430,94 | 3.4528 | 3.3539 |
| 422,50 | -0.0284 | -3.3539 |
| 422,43 | -1.0977 | 0.6178 |
| 365,43 | 2.2379 | 0.9709 |
| 364,81 | -1.0905 | -1.2357 |
| 288,81 | -3.4386 | -0.7944 |
| 269,50 | -0.0071 | -1.9417 |
| 268,88 | -1.1403 | -0.3530 |

Pelas Tabelas 1, 2 e 3 podemos já identificar os modos vibracionais que não geram mudança significativa na função dielétrica dentro do intervalo de 2 a 4 eV. Essa janela de análise foi escolhida porque corresponde a parte visível do espectro e onde justamente encontramos os estados eletrônicos localizados inseridos na alfa alumina pela troca de um átomo de alumínio por um de cromo. Os modos que apresentaram pouco ou quase nenhuma alteração tanto na intensidade de absorção como na posição da máxima absorção foram aqueles cujas frequências são: 503,80; 487,31; 422,50; 422,43; 365,43; 364,81; 269,50; 268,88 cm^{-1} . Os modos cujas frequências mais alteraram a posição do pico de máxima absorção foram 778,36; 720,62; 718,93; 718,36; 657,88; 486,77; 288,81 cm^{-1} . Quanto aos modos que mais mudaram a intensidade de absorção máxima em módulo foram os de frequência 778,36; 718,36; 661,32; 616,60; 549,66; 485,31; 486,77; 365,81 cm^{-1} . É possível também observar que nos espectros onde há mudança de intensidade de absorção ou na posição do máximo de absorção há uma maior mudança da parte imaginária da função dielétrica para a distorção de 50%, seguido da de 30 e 10% respectivamente. O resultado é esperado já que maiores distorções na estrutura estudada devem gerar maiores mudanças na resposta do dielétrico. Não foram feitas distorções maiores devido ao fato de que distorções muito grandes não conseguem representar muito bem o fenômeno do acoplamento vibrônico, já que muito longe da geometria de equilíbrio a função de onda vibracional deve ir para zero [23] e quanto maior a energia do modo normal mais rapidamente a função vibracional decresce até zero. Na literatura, Rocha [24] e [23] mostram que no caso de um complexo de grupo de ponto O_h , os modos que mais contribuem para o fenômeno do acoplamento vibrônico são aqueles que geram deformações angulares. Como o sistema estudado tem baixa simetria é difícil dizer se um modo é puramente composto de deformação angular ou de estiramento de ligação, mesmo assim é possível dizer se há maior caráter de estiramento ou de deformação angular. Todos os modos estudados que não contribuem ou contribuem pouco para a parte imaginária da função dielétrica estão abaixo de 503,80 cm^{-1} . Dos modos abaixo desse valor, 72% deles não apresentam mudança significativa no espectro de absorção.

Foi feita uma representação gráfica dos principais modos usando vetores para representar a direção de distorção de cada oxigênio vizinho ao cromo para cada modo normal. Para melhor visualização dessa representação vetorial foram feitas projeções nos

plano Z-X, Y-X e Z-Y. Cada representação tem 6 oxigênios, 4 em cada ponta e os outros dois sobrepostos ao longo do eixo pelo qual se observa o sistema. Assim, foi possível tentar encontrar os modos vibracionais análogos num sistema octaédrico perfeito calculado por Torres [23] do complexo hexacianocobaltato(III) Dessa analise qualitativa foi possível determinar que o modo $778,36 \text{ cm}^{-1}$ no rubi é análogo ao modo T_{1u} de um complexo octaédrico perfeito de hexacianocobaltato(III). Além disso, o modo $720,62 \text{ cm}^{-1}$ é análogo ao modo T_{2u} do complexo O_h . Esses modos no complexo octaédrico são também ativadores, ou seja, são pertinentes para o efeito do acoplamento vibrônico.

Observando a animação dos distintos modos vibracionais e das figuras de numero 30-36 evidenciando que os modos que contribuíram mais para mudanças na função dielétrica tem de alguma forma quebram a simetria do sistema. Todos os modos que não alteraram o espectro de absorção tem caráter predominante de deformação angular. Esse resultado vai contra estudos feitos para moléculas [24] [23] nos quais os modos de deformação angular foram os mais importantes na alteração da função dielétrica. Foi mostrado por Kusuma (Figura 40) [25] que no espectro de absorção experimental do rubi há dois picos no visível: o primeiro centrado em 2,22 eV e o segundo em 3 eV. Para maior parte dos espectros simulados foi observado apenas um único pico nessa janela de energia. No entanto, para as frequências de $718,93$; $718,36$; $657,88$; $657,64$ e $486,77 \text{ cm}^{-1}$ quando feita a distorção de 50%, há o aparecimento de outro pico em sobreposição do primeiro. O deslocamento de 50% conseguiu quebrar a degenerescência dos sistema. O grupo de ponto do rubi é C_3 , pela tabela de caracteres desse grupo de ponto (Figura 39) vemos que existe uma representação duplamente degenerada do tipo E. Assim, a quebra da simetria do sistema por alguns modos normais ocasionou o surgimento de dois picos. O fato de que ao se aplicar certas distorções ocorre quebra da degenerescência dos picos no visível indo de acordo com o espectro experimental mostra a importância do fenômeno do acoplamento vibrônico. Degli [6] (Figura 41), também mediu o espectro de absorção do rubi e também observou dois picos na janela do visível. Podemos observar que as atribuições dos picos na região do visivel usando diagrama de tanabe-sugano é problemática. Isso porque o sistema não é octaédrico e além disso, não há presença de quartetos já que os cálculos feitos neste trabalho foram todos de camada fechada e mesmo assim reproduziram os dados experimentais, evidenciando a ausência de estados 4A_2 , 4T_1 e 4T_2 . Isso deve ocorrer porque o diagrama de tanabe-sugano não captura efeitos como mistura de estados ou

covalênciadas ligações, os quais podem ocorrer num sistema real.

Modo 778,36 cm⁻¹

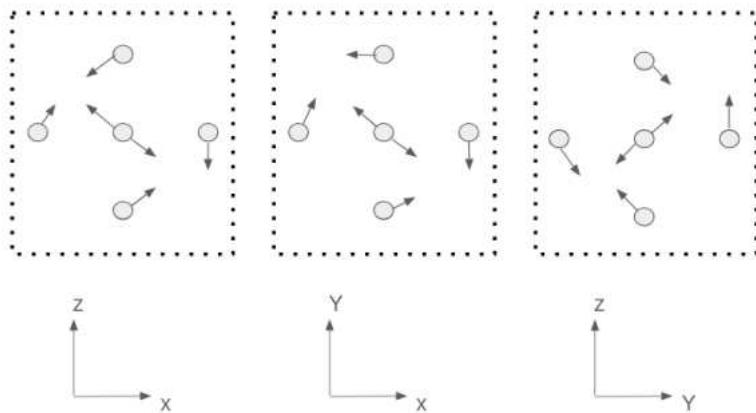


Figura 32 – Vetores representando deslocamento dos átomos de oxigênio para frequência 778,36 cm⁻¹

Modo 720,62 cm⁻¹

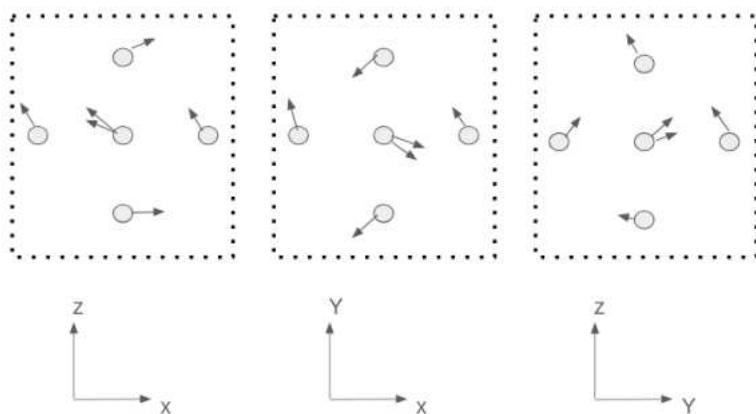


Figura 33 – Vetores representando deslocamento dos átomos de oxigênio para frequência 720,62 cm⁻¹

Modo 718,93 cm⁻¹

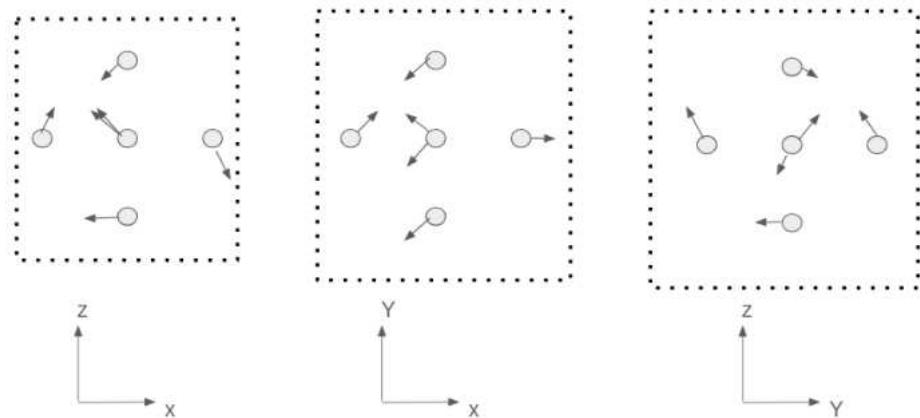


Figura 34 – Vetores representando deslocamento dos átomos de oxigênio para frequência 718,93 cm⁻¹

Modo 718,36 cm⁻¹

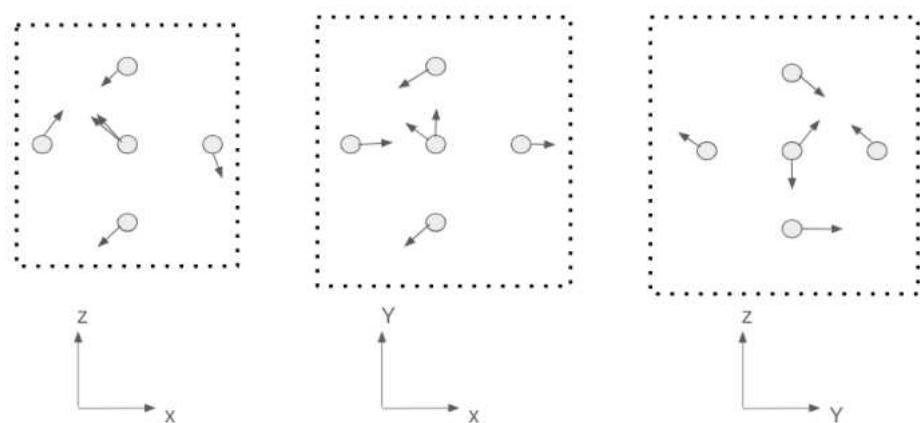


Figura 35 – Vetores representando deslocamento dos átomos de oxigênio para frequência 718,36 cm⁻¹

Modo 657,88 cm⁻¹

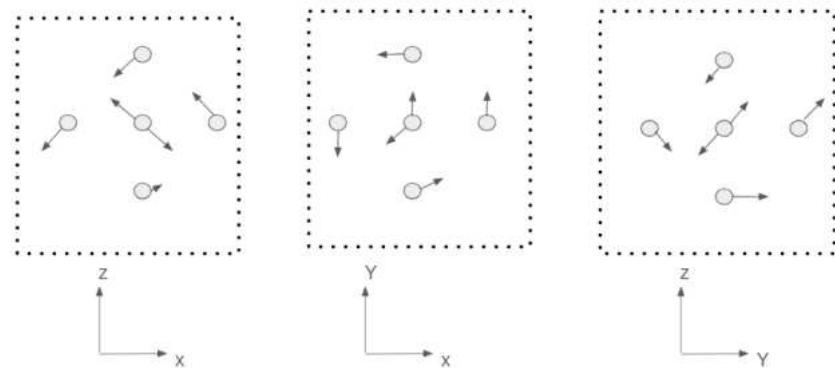


Figura 36 – Vetores representando deslocamento dos átomos de oxigênio para frequência 657,88 cm⁻¹

Modo 657,64 cm⁻¹

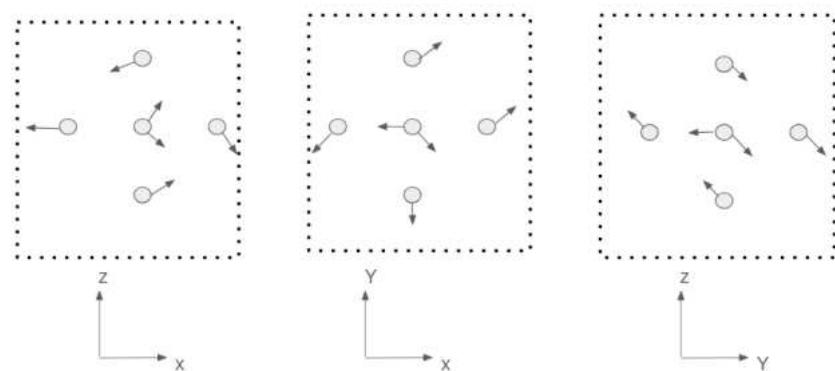


Figura 37 – Vetores representando deslocamento dos átomos de oxigênio para frequência 657,64 cm⁻¹

Modo 486,77 cm⁻¹

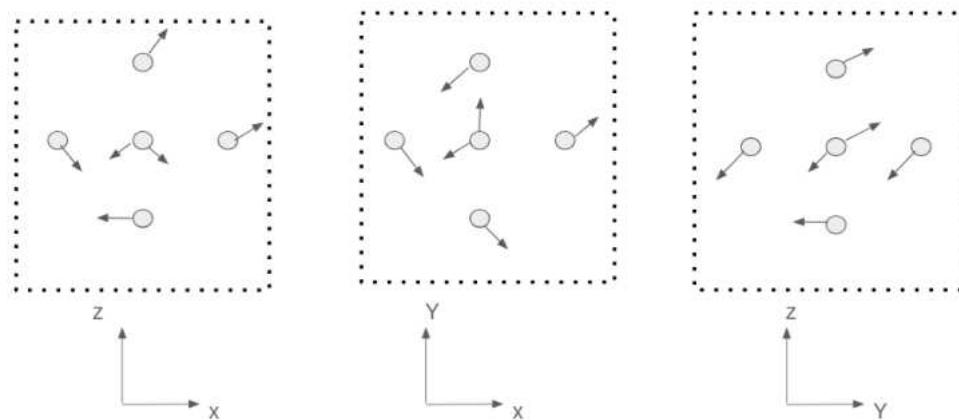


Figura 38 – Vetores representando deslocamento dos átomos de oxigênio para frequência 486,77 cm⁻¹

| C₃ | E | C ₃ | (C ₃) ² | linear functions, rotations |
|----------------------|----------|----------------|--------------------------------|--|
| A | +1 | +1 | +1 | z, R _z |
| E | +1 +1 | +ε +ε* | +ε* +ε | x+iy; R _x +iR _y x-iy; R _x -iR _y |

Figura 39 – Tabela de caracteres para grupo de ponto C3

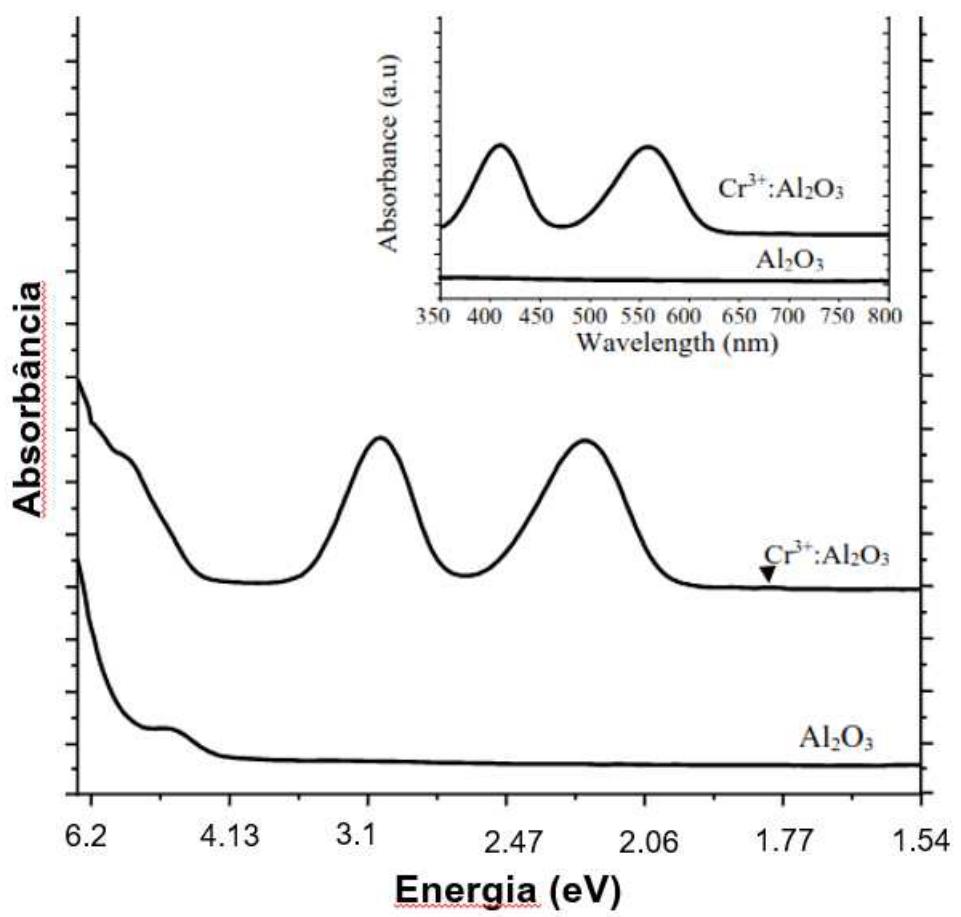


Figura 40 – Espectro de absorção experimental do rubi por KUSUMA, H [25]

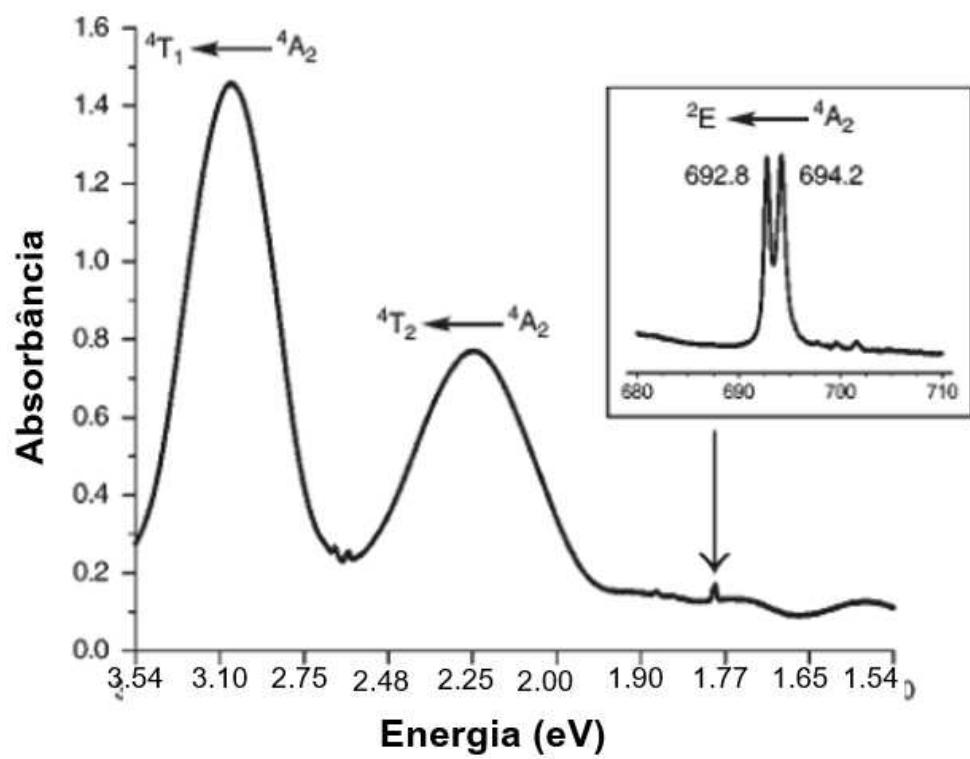


Figura 41 – Espectro de absorção experimental do rubi por ESPOSTI, C[6]

6 Conclusão e perspectivas

O presente estudo conseguiu reproduzir o espectro de absorção da alfa-alumina dopada com átomos de cromo. O espectro do material sem cromo e sem distorções se assemelha ao espectro tanto teórico quanto experimental da literatura na região de interesse. A densidade de estados eletrônicos projetada também reproduziu a literatura. Ao inserir o cromo na estrutura, surge absorção na região do visível, também estando de acordo com a literatura. Uma serie de estudos reportam a existência de dois picos de absorção na janela do visível, o que foi observado nos espectros simulados deste trabalho para distorções de 50%. Foi observado deslocamento das absorções tanto para o vermelho como para o azul bem como intensificação e atenuação das intensidades de absorção.

Foi observado que distorções com contribuição maior de deformação angular contribuem menos para a mudança dos espectros o que vai contra a dados da literatura [23, 24]. Isso ocorre provavelmente porque enquanto a literatura estudou o acoplamento vibrônico em moléculas, o presente trabalho tratou de um sólido, os quais possuem maiores limitações angulares devido as interações com os átomos vizinhos. Com uma analise qualitativa dos vetores de deslocamento dos átomos ao redor do cromo foi identificado que o modo $778,36 \text{ cm}^{-1}$ e o modo $720,62 \text{ cm}^{-1}$ são análogos respectivamente aos modos vibracionais T_{1u} e T_{2u} de um complexo de simetria octaédrica perfeita. Foi demonstrado também a limitação do uso do diagrama de tanabe-sugano para atribuir as transições no visível do rubi. Para perspectivas futuras, será considerado fazer uso do método embebido para estudar o acoplamento vibrônico no rubi. O método embebido consiste em tratar parte do sistema, no caso o átomo de cromo e seus vizinhos, por um método quanto-mecânico de alta precisão enquanto o resto do cristal é tratado com um método de menor custo computacional. O uso desse método permitirá uma análise mais precisa do problema com custo reduzido.

REFERÊNCIAS

- 1 SUGANO, S. **Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals**. First edition. [S.l.]: Academic Press, December 2, 2012. ISBN 9780124316751.
- 2 HOSSEINI, S. M.; ALIABAD, H. A. R.; KOMPANY, A. First-principles study of the optical properties of pure γ -Al₂O₃ and la aluminates. **Eur. Phys. J. B**, Springer Science and Business Media LLC, v. 43, n. 4, p. 439–444, fev. 2005.
- 3 MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Inorganic Chemistry**. 5. ed. Boston: Pearson, 2013. ISBN 978-0321811059.
- 4 MCCLURE, D. S. Optical spectra of transition-metal ions in corundum. **J. Chem. Phys.**, AIP Publishing, v. 36, n. 10, p. 2757–2779, maio 1962.
- 5 YANG DW E BRIK, M. e. S. A. e. M. C. e. P. M. Influência do componente de baixa simetria do campo cristalino nas cores das pedras preciosas: Cr³⁺ em rubi e esmeralda. **J. Lumin.**, Elsevier BV, v. 221.
- 6 ESPOSTI, C. D.; BIZZOCCHI, L. Absorption and emission spectroscopy of a lasing material: Ruby. **J. Chem. Educ.**, American Chemical Society (ACS), v. 84, n. 8, p. 1316, ago. 2007.
- 7 COTTON, F. A. **Chemical Applications of Group Theory**. 3. ed. New York: Wiley, 1990. ISBN 978-0471510949.
- 8 SHARMA, K.; MILLER, T. A.; STANTON, J. F. Vibronically coupled states: computational considerations and characterisation of vibronic and rovibronic spectroscopic parameters. **Int. Rev. Phys. Chem.**, Informa UK Limited, v. 40, n. 2, p. 165–298, abr. 2021.
- 9 KATO, T.; HARUTA, N.; SATO, T. **Vibronic Coupling Density: Understanding Molecular Deformation**. Cham: Springer, 2019. ISBN 978-9811365752.
- 10 TORRES, A. D. **Revisitando Espectros Eletrônicos de Complexos de Metais da Primeira Linha de Transição**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2022.
- 11 JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2. ed. Chichester: Wiley, 2017. ISBN 978-1118825990.
- 12 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, American Physical Society (APS), v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964.
- 13 LEVY, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.**, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 76, n. 12, p. 6062–6065, dez. 1979.
- 14 PARR, R. G.; YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. New York: Oxford University Press, 1989. v. 16. (International Series of Monographs on Chemistry, v. 16). ISBN 978-0195092769.

- 15 KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. ISBN 978-3527303724.
- 16 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society (APS), v. 77, n. 18, p. 3865–3868, out. 1996.
- 17 GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Electrodynamics**. 4. ed. Boston: Pearson, 2013. ISBN 978-0321856562.
- 18 KUZMANY, H. **Solid-State Spectroscopy: An Introduction**. Berlin: Springer, 1998. ISBN 978-3-540-64192-7.
- 19 BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B Condens. Matter**, American Physical Society (APS), v. 50, n. 24, p. 17953–17979, dez. 1994.
- 20 NEWNHAM, R. E.; HAAN, Y. M. de. Refinement of the α Al₂O₃, Ti₂O₃, V₂O₃ and Cr₂O₃ structures. **Z. Krist.**, Walter de Gruyter GmbH, v. 117, n. 2-3, p. 235–237, ago. 1962.
- 21 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976. ISBN 978-0030839931.
- 22 WALLIN, E. *et al.* Effects of additives in α - and ϑ -alumina: an ab initio study. **J. Phys. Condens. Matter**, IOP Publishing, v. 16, n. 49, p. 8971–8980, dez. 2004.
- 23 TORRES, A. D. Trabalho de conclusão de graduação, **Cálculo de intensidades de transições d-d nos íons complexos hexacianocobaltato(III) e tetracianoniquelato(II) por acoplamento vibrônico**. Rio de Janeiro, Brasil: [s.n.], 2020. Acesso Aberto. Orientador: Alexandre Braga da Rocha. Disponível em: <URLsehouver>.
- 24 ROCHA, A. B. Intensity of d-d symmetry-forbidden electronic transition in Cr(CO)₆. **J. Phys. Chem. A**, American Chemical Society (ACS), v. 111, n. 21, p. 4711–4713, may 2007.
- 25 KUSUMA, H. H.; ASTUTI, B.; IBRAHIM, Z. Absorption and emission properties of ruby (Cr:Al₂O₃) single crystal. **J. Phys. Conf. Ser.**, IOP Publishing, v. 1170, p. 012054, mar. 2019.

A PRIMEIRO TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN

A prova é feita por redução ao absurdo. Vamos começar com dois potenciais externos que se diferenciam por mais de uma constante mas que no entanto, levam a mesma densidade. Tendo dois potenciais externos distintos, estes devem levar a hamiltonianos distintos e consequentemente a funções de onda distintas, mas ao final para uma mesma densidade. Usando do princípio variacional e considerando a linearidade dos operadores podemos escrever:

$$\hat{H} = \hat{H}' + (\hat{H} - \hat{H}') \quad (\text{A.1})$$

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (\text{A.2})$$

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{ee}} - \hat{T} - \hat{V}'_{\text{ext}} - \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi' \rangle \quad (\text{A.3})$$

Como os hamiltonianos se diferem apenas pelo potencial externo, resulta na seguinte equação:

$$E_0 < E'_0 + \int p(r)(\hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}})dr \quad (\text{A.4})$$

Repetindo os passos anteriores mas trocando E_0 por E'_0 temos uma equação semelhante:

$$E'_0 < E_0 - \int p(r)(\hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}})dr \quad (\text{A.5})$$

Dessa forma, chegamos a contradição:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (\text{A.6})$$

Provamos então que não pode haver dois potenciais externos distintos levando a mesma densidade eletrônica.

B RELAÇÃO DA FUNÇÃO DIELÉTRICA COM A ABSORÇÃO

Para demonstrar como que a parte imaginaria da função dielétrica se relaciona com a absorção do material. Vamos seguir a demonstração de Kuzmany [18]. Devemos começar com as equações de Maxwell para um sistema sem carga e corrente líquida:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$

Vamos fazer uso da terceira equação de Maxwell e aplicar o divergente:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \times \mathbf{B})$$

Podemos então fazer uso do fato de que:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{d \mathbf{E}}{dt}$$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}$$

No entanto, na equação acima do divergente do divergente do campo elétrico, sabemos que pelas equações de Maxwell sem carga e corrente o termo abaixo sendo zero $[\nabla \cdot \mathbf{E}] = 0$. Fazendo uso de:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \epsilon_0 \epsilon(\omega) \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (B.1)$$

Podemos chegar na equação de onda:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} E(x, t) = \frac{\epsilon(\omega)}{c_0^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E(x, t) \quad (B.2)$$

Podemos usar como solução da equação de onda uma onda plana do tipo:

$$E(x, t) = E_0 e^{i(kx - \omega t)} \quad (\text{B.3})$$

Diferenciando:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = -k^2 E(x, t) \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = -\omega^2 E(x, t) \quad (\text{B.5})$$

Aplicando o resultado na equação de onda, podemos chegar na importante relação:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c_0^2} \varepsilon(\omega) \quad (\text{B.6})$$

Lembrando que omega é a frequência de oscilação e k o vetor de onda. Da definição de índice de refração, podemos deduzir uma importante relação entre o índice de refração e função dielétrica e em seguida aplicar na equação para o vetor de onda K:

$$n = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^{1/2} = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (\text{B.7})$$

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c_0^2} \varepsilon(\omega) \Rightarrow k = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\varepsilon(\omega)} \Rightarrow k = \frac{\omega}{c_0} N \quad (\text{B.8})$$

Tanto o índice de refração quanto a função dielétrica são funções complexas, ou seja, tem uma parte real e uma imaginária. Usando essa relação podemos substituir o valor de N na equação para k:

$$N(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) \quad \varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega) \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{N\omega}{c_0} = \frac{\omega n}{c_0} + i \frac{2\pi\kappa}{\lambda_0} \quad (\text{B.10})$$

Agora substituindo o valor do vetor de onda na expressão de ondas planas para o campo elétrico e usando a relação acima obtemos uma nova expressão para o campo elétrico. Essa expressão contem uma parte real associada as oscilações desse campo elétrico e uma parte imaginária associada ao decaimento.

$$E(x, t) = E_0 e^{-\frac{2\pi\kappa}{\lambda_0} x} \cdot e^{i\left(\frac{\omega n}{c_0} x - \omega t\right)} \quad (\text{B.11})$$

Agora podemos inserir nosso campo elétrico na definição da lei de lambert-beer fazendo com que a parte imaginária se cancele sobrando:

$$I(x) = EE^* = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{B.12})$$

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0} \quad (\text{B.13})$$

Alfa e o coeficiente de absorção. Da definição de índice de refração:

$$N = n + i\kappa, \quad \text{e} \quad N = \sqrt{\varepsilon} \quad \Rightarrow \quad N^2 = \varepsilon = (n + i\kappa)^2 = n^2 - \kappa^2 + 2ink \quad (\text{B.14})$$

Por fim, temos uma parte imaginária da função dielétrica correspondente a $2nki$. Podemos então relacionar a absorção com a parte imaginária da função dielétrica:

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0} \quad \Rightarrow \quad \alpha(\omega) = \frac{\omega \varepsilon_i(\omega)}{c_0 n(\omega)} \quad (\text{B.15})$$