

OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL DO TITANATO DE MAGNÉSIO

Cristiane Schwartz Venzke¹; Mário Lúcio Moreira²; Sergio da Silva Cava³; Cristiane Wienke Raubach Ratmann⁴; Pedro Lovato Gomes Jardim⁵

Resumo

Atualmente, tem-se a grande preocupação em encontrar fontes de energias renováveis como a energia solar, que pode ser aproveitada e utilizada com a conversão direta de luz em eletricidade por meio de uma célula fotovoltaica. Assim, com o objetivo de modelar um sistema binário de cerâmicas semicondutoras, a fim de prever os processos eletrônicos da rede periódica tridimensional (*bulk*) e de interfaces, de modo a compreender os processos de transferência de carga, potencialmente aplicados à células solares, é importante realizar o estudo exposto neste trabalho, iniciando-se a exploração das propriedades estruturais e eletrônicas da rede periódica tridimensional (*bulk*) de titanato de magnésio (MgTiO_3) a partir do desenvolvimento da otimização estrutural do composto e do estudo de suas frequências através de simulação computacional efetuada com o cálculo de TFD (Teoria do Funcional da Densidade), realizado no programa CRYSTAL09. Logo, percebe-se a importância do uso de uma modelagem para examinar tal material, sendo o método de primeiros princípios grande aliado na busca de conhecimentos acerca das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas dos compostos, sendo apropriado para comparar diferentes sistemas e auxiliar na obtenção de dados envolvendo todo o entendimento sobre a física quântica do problema. Ainda, conforme o desejado, a otimização da geometria permitirá obter a melhor configuração estrutural, relaxada, que seja capaz de minimizar a energia do sistema no estado fundamental, auxiliando para o alcance dos objetivos do trabalho.

Palavras-chave: células solares; energia renovável; teoria do funcional da densidade.

Abstract

There is a great deal of concern today about finding renewable energy sources such as solar energy, which can be harnessed and used with the direct conversion of light into electricity by means of a photovoltaic cell. Thus, with the objective of modeling a binary system of semiconductor ceramics, in order to predict the electronic processes of the three-dimensional periodic network (*bulk*) and interfaces, in order to understand the transfer processes of potential, applied to the solar cells, is it is important to carry out the study exposed in this work, starting the exploration of the structural and electronic properties of the bulk of magnesium titanate (MgTiO_3) from the development of the structural optimization of the compound and the study of its frequencies through simulation computational analysis carried out with the calculation of DFT (Density Functional Theory), performed in the CRYSTAL09 program. Therefore, the importance of the use of a model to examine such material is appreciated. The first principles method is a great ally in the search of knowledge about the structural, energetic and electronic properties of the compounds, being appropriate to compare different systems and help in obtaining data involving all the understanding about the quantum physics of the problem. Still,

¹ Doutoranda do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas-UFPEL. E-mail: crisvenzke@hotmail.com.

² Doutor em Química pela UFSCar, professor do Instituto de Física e Matemática (IFM) da Universidade Federal de Pelotas/RS. E-mail: mlucio3001@gmail.com.

³ Doutor em Química pela UFSCar, professor do Instituto de Física e Matemática (IFM) da Universidade Federal de Pelotas-UFPEL. E-mail, sergiocava@gmail.com.

⁴ Doutor em Química pela UFSCar, professora do Instituto de Física e Matemática (IFM) da Universidade Federal de Pelotas-UFPEL. E-mail: cricawr@gmail.com.

⁵ Doutor em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, Brasil. Professor do Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Pelotas-UFPEL. E-mail: pedro.lovato@ufpel.edu.br.

as desired, optimization of the geometry will allow to obtain the best structural configuration, relaxed, that is able to minimize the energy of the system in the ground state, helping to reach the objectives of the work.

Keywords: solar cells; renewable energy; density functional theory.

1 Introdução

Várias formas para se obter energia renovável estão em constante estudo e evolução tecnológica. Dentre as fontes de energias alternativas, merece ressaltar a energia solar, que pode ser encontrada com facilidade em praticamente todas regiões do planeta, sendo que uma das formas de aproveitamento desta energia pode se dar por meio de uma célula solar, a qual converte radiação eletromagnética proveniente do sol em energia elétrica (CUNHA, 2013).

Existem atualmente três gerações de células solares, porém serão abordadas apenas células da terceira geração, a mais recente. Nesta geração, encontram-se células solares do tipo Grätzel, sensibilizadas por corante (DSSCs - *Dye Sensitized Solar Cells*), que são financeiramente mais econômicas e ricas fontes de energias renováveis (LONGO et al., 2003). Para a elaboração delas, faz-se uso de semicondutores com grande intervalo de banda proibida (*band gap*), possibilitando a conversão de fótons mais energéticos (O'REGAN et al., 1991).

Os semicondutores possuem uma banda proibida intermediária, o que gera a possibilidade de poderem conduzir eletricidade. Quanto às bandas, a banda proibida fica entre as bandas de condução e de valência. Para determinar se um sólido será isolante, semicondutor ou condutor, precisa-se calcular a quantidade de energia necessária para retirar um elétron da banda de valência e colocá-lo na banda de condução. Esta energia, ou melhor, a diferença entre a banda de valência e a banda de condução, deve ser menor que 4,5 elétron-volts nos semicondutores.

O estudo e a elaboração de materiais semicondutores com efeito na separação de cargas e na transferência de portadores de cargas são de suma importância para sua aplicação em células solares (AGNALDO et al., 2006). Porém é complicado atingir uma boa eficiência trabalhando apenas com um material semicondutor porque existe alta taxa de recombinação de portadores de cargas, (perda de elétrons foto gerados) além de fotocorrosão.

Logo, acredita-se ser possível sanar estes obstáculos usando mais de um material semicondutor, desenvolvendo um material híbrido, decorando um material de caroço com elétrons (chamado *core*) com um material de casca com buracos (chamado *shell*) a fim de diminuir a recombinação (FLORES et al., 2018).

Dentre os compostos semicondutores, opta-se por estudar o titanato de magnésio, $MgTiO_3$, com o objetivo de expandir o conhecimento sobre suas propriedades estruturais e eletrônicas, de modo a viabilizar sua aplicação como cerâmica eletrônica.

O material MgTiO_3 é um óxido cerâmico do tipo perovskita composto por um alcalino terroso e um metal de transição. As perovskitas são compostos que apresentam fórmula química geral ABO_3 , onde A é um *cátion* relativamente grande situado em um sítio cúbico octaedral, B um *cátion* menor situado em um sítio octaedral, compensados com ânions de oxigênio O. Mais especificamente, o MgTiO_3 é um óxido misto de estrutura ilmenita pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}$; no qual a célula unitária romboédrica contém 6 ânions de oxigênio e 4 cátions (duas moléculas A_2O_3 ou ABO_3) (OKADA et al., 2008).

Assim sendo, a estrutura do tipo perovskita compõe uma família de cerâmicas que abrange muitos titanatos e zirconatos; que podem exibir propriedades interessantes e que estão sendo extremamente investigados para aplicações tecnológicas e científicas.

Portanto, a fim de obter informações sobre o comportamento fotovoltaico e a possível aplicação do composto MgTiO_3 em células solares, realizou-se um estudo via Teoria do Funcional da Densidade (TFD) (KOHN et al., 1965) sobre as estruturas eletrônicas da rede periódica tridimensional (*bulk*) do MgTiO_3 , com testes de convergência e estabilidade, incluindo uma análise dos modos vibracionais da rede.

O estudo dos modos vibracionais da rede é essencial para investigar a interação entre a radiação e a matéria, prever condições estruturais do objeto de estudo, auxiliar no reconhecimento de configurações de mínima energia a partir das frequências determinadas, identificar propriedades ópticas e luminescentes, em especial, a luminescência gerada quando elétrons atravessam a banda proibida, influenciando na condutividade elétrica do material (MOREIRA et al., 2009).

Logo, torna-se fundamental realizar um rico mapeamento e estudo sobre a estrutura da rede periódica tridimensional (*bulk*) de MgTiO_3 , obtendo a melhor configuração estrutural (relaxada) através da otimização de geometria que seja capaz de minimizar a energia do sistema no estado fundamental, conforme será visto neste trabalho.

1 Revisão Bibliográfica

Vários estudos sobre o composto MgTiO_3 têm sido feitos na atualidade. Pode-se destacar que este material é um semicondutor que possui características que possibilitam sua utilização como fotocatalisador, apresentando enorme potencial na degradação de efluente têxtil. (GIURIATTI et al., 2015).

Quanto às aplicações tecnológicas do composto MgTiO_3 , destacam-se suportes catalíticos (RAKOTOVELO et al., 2009), varistores (CHUNG et al., 2004) e materiais fotoluminescentes

(FL) à temperaturas ambiente e/ou muito baixas com distintos graus de ordenamento estrutural (MOREIRA et al., 2009).

Além disso, já se investigou esse material cerâmico na forma de pós e de filmes finos ao usá-lo em capacitores e ressonadores devido sua baixa perda dielétrica e grande estabilidade térmica nas altas frequências (ZHOU et al., 2007).

Também há indícios que o MgTiO_3 apresenta vasto potencial tecnológico para ser empregado em filtros, antenas de comunicação, radares e outros sistemas, operando em frequências de microondas (JANTUNEN, 2000).

Há uma grande variedade de métodos de síntese usados para a formação deste composto, porém vale mencionar os métodos de processos químicos, merecendo destaque o método sol-gel (MIAO et al., 2006) pois, segundo Ferri et al. (2009), este requer temperaturas de síntese relativamente baixas e possibilita obter materiais com homogeneidade química em escala molecular no sistema.

O trabalho de Kang et al. (2008) mostra propriedades fotoluminescentes (FL) do MgTiO_3 . Entretanto, neste trabalho o MgTiO_3 deixou de apresentar uma estrutura romboédrica e passou a apresentar uma estrutura tetragonal, quando foi sintetizado usando o método do gel com ácido esteárico.

Mais recentemente, Ferri et al. (2009) estudou os pós MgTiO_3 sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, utilizando técnicas como difração de raios X (DRX), espectroscopia de micro-Raman (MR), espectroscopia de absorção de raios X (XANES), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis), análise termogravimétrica (AT) e fotoluminescência (FL). Por meio destas técnicas observou-se a evolução das fases, morfologia e ordem estrutural e desordem das amostras. Os resultados de DRX e AT mostram que o MgTiO_3 foi ordenado e que se obteve a fase pura a 600°C . Ainda, por meio das análises experimentais foi possível correlacionar as propriedades de FL, avaliando-se ordem-desordem a curto e longo alcance e a morfologia dos filmes finos.

Vale ressaltar que todos estes estudos mencionados e presentes na literatura sobre o composto MgTiO_3 alcançaram dados e resultados de forma experimental, podendo-se ainda trabalhar com técnicas que realizem simulação computacional para obter dados e compará-los com os experimentais (da literatura); diminuindo-se a lacuna entre teoria e experimento (SIMÕES JÚNIOR et al., 2011).

Atualmente, com o rápido avanço tecnológico, a simulação computacional permite que diversos processos físicos e químicos possam ser tratados detalhadamente de forma bastante acurada. Além disso, ela pode fornecer informações sobre situações em que não se consegue

obter resultados analíticos ou experimentais (devido à escassez de dados ou procedimentos inviáveis), tornando-se uma ferramenta fundamental para prever novos fenômenos (ANTUNES, 2015).

Nesse trabalho pretende-se realizar um estudo semi-empírico, conciliando os dados experimentais obtidos em laboratório com os cálculos de primeiros princípios, aplicando técnicas de cálculo via TFD (Teoria do Funcional da Densidade), a fim de compreender as propriedades estruturais e eletrônicas do MgTiO₃.

Para estudar o composto em nível atômico, será empregue um tratamento quântico para sistemas diminutos, com o objetivo de analisar efeitos eletrônicos provenientes da estrutura dessas partículas. Desta forma, necessita-se encontrar uma solução para o problema de muitos corpos. Uma metodologia muito útil neste campo é a TFD, que é um método para resolver problemas de muitos corpos usando a densidade eletrônica do sistema para se calcular o estado fundamental do mesmo. Os sistemas periódicos são um caso típico onde há uma quantidade muito elevada de elétrons a ser descrita. Desta forma, a TFD descreve um sistema de interação de elétrons sujeito a um potencial externo, em que a grandeza fundamental deixa de ser a função de onda sendo substituída pela densidade eletrônica.

A TFD é vista como um método bastante empregado na física da matéria condensada, na física computacional e na química quântica, porque visa explorar as propriedades de átomos, nanopartículas, clusters e diversos sistemas com elevada precisão, podendo ser aplicada a qualquer sistema com partículas que interagem sob ação de um potencial externo.

A equação de Schrödinger independente do tempo é a equação central da teoria quântica que visa descrever moléculas e sólidos, dada por

$$\hat{H}\varphi(\vec{r}, \vec{R}) = E\varphi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1)$$

onde \hat{H} é o Hamiltoniano, E é a energia total do sistema e $\varphi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda de muitos-corpos com $\vec{r} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ e $\vec{R} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$ sendo as coordenadas dos elétrons e núcleos que compõe o sistema.

Considerando que as massas dos núcleos são muito maiores que as massas dos elétrons, pode-se utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer, o qual sugere desacoplar o movimento eletrônico do núcleo e avaliar que os elétrons se movem em campo de núcleos fixos. Esta aproximação é particularmente útil visto que a velocidade dos elétrons é muito maior que a dos núcleos.

Assim, a equação de Schrödinger passa a ser escrita

$$\left(-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \varphi(\vec{r}, \vec{R}) = E\varphi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2)$$

na qual os três termos com somatórios representam o Hamiltoniano eletrônico, este composto pelo operador de energia cinética dos elétrons, pelo operador de energia de interação núcleo-elétron (em que Z_α representa o número atômico do átomo) e pelo operador de repulsão entre os elétrons.

A Eq. (2) é estudada durante o trabalho, empregando-se algumas metodologias para a sua aproximação, com a criação de um problema possível de resolver já que da forma que se encontra, a resolução da Eq. (2) para um sistema de milhares de átomos é um problema que exige muita capacidade de processamento; sendo inviável sua resolução de forma exata e mesmo que se encontrasse solução, a função de onda seria tão complicada que seria impossível analisá-la.

Logo, precisa-se simplificar o problema. Para isso, deve-se trabalhar com a densidade ao invés da função de onda. Assim, diversas abordagens são estudadas para se obter os autovalores da Eq. (2).

O formalismo da TFD só foi sustentado pelos teoremas de Hohenberg e Kohn, estes demonstram que a energia é um funcional da densidade.

O primeiro teorema fala que a densidade eletrônica do estado fundamental, a menos de uma constante, determina unicamente o potencial externo sentido pelos elétrons. A partir deste teorema, fica claro que a função de onda dependerá apenas do potencial externo, num problema de N elétrons e, se o potencial externo for determinado pela densidade, ela é que determina a função de onda. Além disso, o conhecimento da densidade determina todas as propriedades do estado fundamental (incluindo a energia cinética dos elétrons e o potencial eletrostático de interação entre os elétrons). Com todas estas informações pode-se garantir que a energia eletrônica total do estado fundamental é um funcional da densidade.

Entretanto, este primeiro teorema não fala sobre como deve ser esse funcional. Conseqüentemente, com o segundo teorema, tem-se a definição de uma propriedade interessante do funcional, ou melhor, determina-se o valor mínimo do funcional da energia. O segundo teorema diz que: A energia do estado fundamental obedece ao princípio variacional e é mínima para a densidade $n(\vec{r})$ correta. A partir dele pode-se concluir que há várias densidades possíveis, mas apenas uma será a densidade do estado fundamental, que ocorrerá onde o funcional da energia total atingirá o seu valor mínimo (igual a energia do estado fundamental).

Os teoremas de Hohenberg e Kohn são exatos, mostram que a energia é um funcional da densidade, mas não apresentam o formalismo matemático referente a isso. Então, surge o método de Kohn-Sham (KS), tendo por finalidade tornar tais teoremas operacionais, ao oferecer uma forma prática para se calcular a densidade, com devida aplicação matemática.

Portanto, o método de KS combina a função de onda e a teoria baseada na densidade eletrônica para a realização dos cálculos. O método de KS consiste em trabalhar com a energia cinética de um sistema homogêneo, ou seja, que não possua elétrons interagentes, no lugar da energia cinética real do sistema. Também, o método deve considerar que a densidade do estado fundamental do sistema sem-interação deva ser igual à densidade do sistema real eletrônico com elétrons interagentes.

Além disso, não se conhece a forma exata para o funcional da energia de troca e correlação expresso nas equações de KS. Desta forma, a TFD se torna um sucesso por apresentar várias expressões que são consideradas boas aproximações para esse termo, como os funcionais locais e semi locais. Porém, visando uma descrição mais completa do sistema, destacam-se as aproximações realizadas com funcionais híbridos, os quais melhoram a precisão dos resultados em comparação aos funcionais comentados anteriormente.

Logo, as aplicações práticas da TFD têm por base a mecânica quântica, a função de onda e as equações de Kohn-Sham, também conhecidas como equações do tipo Schrödinger. Essas equações não possuem solução direta e devem ser resolvidas dentro de um campo auto consistente. Todo o processo para solucionar as equações é repetido várias vezes até que se atinja a convergência; isto é, até o instante em que a densidade eletrônica não sofra expressiva alteração de uma iteração para outra.

3 Metodologia

Neste estudo, trabalhou-se com TFD+B3LYP. O B3LYP é um funcional híbrido que possui três parâmetros determinados por Becke (1988), dois referentes aos termos de troca e um que utiliza termos de correlação de Lee-Yang-Parr, este funcional é usado para colaborar com a estabilização dos orbitais mais externos. As simulações e os cálculos foram executados por meio do pacote computacional CRYSTAL09 (DOVESI et al., 2005), o qual se encontra disponível no departamento de física da Universidade Federal de Pelotas.

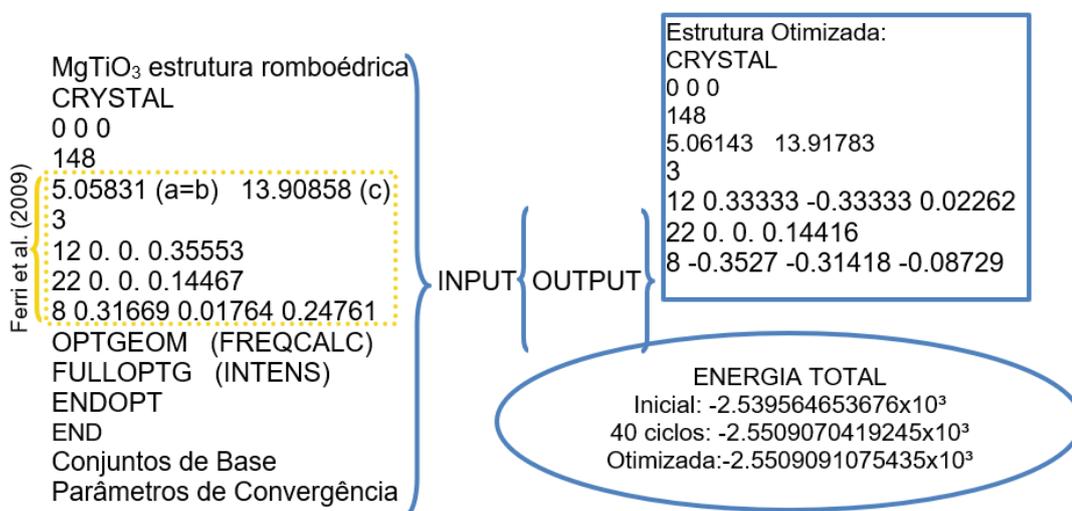
Optou-se por utilizar conjuntos de bases que possuem todos os elétrons, Gaussianas e pseudopotenciais, que permitem uma resolução melhor para a descrição de todo o processo. O programa CRYSTAL09 possibilita selecionar alguns parâmetros referentes às tolerâncias usadas durante a resolução das integrais essenciais para o cálculo da energia. Estes parâmetros, são tais como TOLINTEG que nos diz o grau de precisão que será utilizado nos cálculos, SCFDIR que controla o cálculo total direto do SCF, SHRINK que serve para especificar os parâmetros de integração do espaço recíproco, além do LEVSHIFT que é usado para melhorar a convergência do cálculo, valor que separa a energia da banda de valência e banda de condução

(útil para semicondutores), MAXCYCLE que expressa o número máximo de ciclos do cálculo e FMIXING, parâmetro que atua no funcional, o quanto a interação das integrais de troca e correlação é intensa. Vale mencionar que os parâmetros de convergência mencionados foram elevados para aumentar a máxima precisão do resultado e que tais parâmetros influenciam tanto no valor da energia total calculada como na convergência dos cálculos de campo auto consistente.

4 Resultados e Discussão

Até o momento, foram realizados cálculos de otimização da estrutura e análises dos modos vibracionais (modos Raman e infravermelho) para a rede periódica tridimensional (*bulk*) de MgTiO₃ via TFD por meio do pacote computacional CRYSTAL09. Na Fig. 1, tem-se a representação dos dados e resultados gerados com o programa. A partir dos dados implementados, os resultados foram adquiridos com o auxílio do funcional híbrido B3LYP e de alguns outros parâmetros comentados na seção Metodologia, que também contribuíram para a obtenção da convergência.

Figura 1 - Apresentação dos dados e resultados gerados com o programa CRYSTAL09.



Fonte: Elaborada pelos autores.

Neste estudo teórico e computacional da estrutura romboédrica de MgTiO₃, grupo espacial número 148, foram utilizados inicialmente, como “pontos de partida”, parâmetros de rede e coordenadas de átomos retirados da literatura, encontrados em Ferri et al. (2009), destacados na Fig. 1. Posteriormente, fez-se a otimização da estrutura, permitindo-se a relaxação da estrutura cristalina e pode-se comparar os dados obtidos com os utilizados como partida, propostos por Ferri et al. (2009), conforme figura 1.

Logo, a Fig. 1, do lado esquerdo corresponde a uma compilação do INPUT e, do lado direito, no retângulo encontram-se os dados de otimização estrutural obtidos e na elipse, aparecem os valores de energia total ao iniciar o cálculo, após 40 ciclos e, também, o valor de energia total para a estrutura otimizada.

Vale destacar que após a otimização, a estrutura permaneceu sendo romboédrica, como era esperado, inclusive apresentando na descrição da célula unitária, os mesmos ângulos de 90° , 90° e 120° ; os quais fazem parte dos parâmetros de rede junto com os comprimentos a, b e c (modificados com a otimização). O volume inicial da célula cristalográfica era $308.19409113 \text{ \AA}^3$ e passou a ser $308.77925015 \text{ \AA}^3$, após otimização. Portanto, observa-se que o volume final é ligeiramente maior que o inicial, o que se deve à acomodação dos átomos na nova geometria que foi adquirida a partir do processo de otimização descrito anteriormente, caracterizando que esta estrutura se encontra mais relaxada do que a não otimizada.

Ainda, com os dados obtidos referentes à energia total do sistema, mostrados na Fig. 1, percebe-se que com a otimização, o valor de energia foi minimizado; o que condiz com o esperado. Portanto, com este procedimento de otimização tem-se a garantia de uma excelente descrição estrutural do MgTiO_3 , visto que ao terem sido efetuados pequenos ajustes na estrutura, realizou-se um refinamento da mesma, o que possibilitou a obtenção de uma estrutura com configuração mais estável, com uma melhor representação do estado de menor energia.

Nas Tabs. 1 e 2 são apresentados os resultados do cálculo das frequências da estrutura não otimizada e da otimizada, respectivamente. Em cada tabela são mostrados os autovetores e os autovalores da matriz Hessiana, conforme colunas 1 e 2 das tabelas, bem como as frequências harmônicas (dadas em cm^{-1} , coluna 3). Ainda, para cada modo, tem-se a representação irreduzível correspondente, que se refere à análise de representação simétrica, expressa na coluna 4 de ambas tabelas. Observa-se que “A” ou “I” indicam se o modo está ativo ou inativo, respectivamente, tanto para as radiações infravermelhas quanto para frequências Raman, de acordo com as colunas 5 e 6, respectivamente.

As frequências vibracionais observadas na estrutura original e na otimizada não são significativamente diferentes. Porém, salienta-se que as frequências ativas foram destacadas e, ao comparar tais resultados em ambas tabelas, percebe-se que algumas frequências ativas passaram a ter valores que mudaram mais significativamente sendo atingidas com a otimização da estrutura. Este fato acontece, por exemplo, ao se comparar a frequência ativa destacada pela primeira marcação da Tab. 1 com a frequência ativa do primeiro destaque da Tab. 2, percebendo-se que a frequência de 245.1692 cm^{-1} sofreu um considerável aumento devido à otimização, passando para 259.8590 cm^{-1} . Já as frequências ativas mostradas no 2º, 4º, 7º e 10º

destaques de ambas tabelas não mudaram tanto, como pode-se observar comparando-se tais resultados.

Nota-se ainda que não há frequências negativas, o que caracteriza que o cálculo corresponde a um mínimo real, por conta das frequências serem obtidas por meio do cálculo da matriz Hessiana, a qual é descrita com segundas derivadas da energia total, que precisam necessariamente se apresentar positivas para representarem uma verdadeira configuração de valor mínimo. Portanto, os cálculos de frequências também justificam que os resultados obtidos se encontram adequados e em concordância com o desejado.

Tabela 1 - Cálculo de frequências da estrutura sem otimização.

MODOS	AUTOVALORES (HARTREE**2)	FREQUÊNCIAS (CM**-1)	REPRESENTAÇÃO IRREDUTÍVEL(THZ)	INFRAVERMELHO	RAMAN
1- 2	-0.9205E-10	-2.1057	(EU)	A	I
3- 3	-0.1615E-10	-0.8821	(AU)	A	I
4- 4	0.1248E-05	245.1692	(AG)	I	A
5- 6	0.1694E-05	285.6250	(EU)	A	I
7- 8	0.1934E-05	305.2587	(EG)	I	A
9- 9	0.2216E-05	326.7215	(AU)	A	I
10- 11	0.2483E-05	345.8459	(EG)	I	A
12- 12	0.2683E-05	359.5086	(AG)	I	A
13- 14	0.2831E-05	369.2640	(EU)	A	I
15- 16	0.3230E-05	394.4296	(EG)	I	A
17- 17	0.4186E-05	449.0382	(AG)	I	A
18- 18	0.4191E-05	449.3243	(AU)	A	I
19- 20	0.4744E-05	478.0496	(EU)	A	I
21- 22	0.5427E-05	511.2965	(EG)	I	A
23- 23	0.5507E-05	515.0585	(AG)	I	A
24- 24	0.5618E-05	520.2010	(AU)	A	I
25- 26	0.6962E-05	579.1057	(EU)	A	I
27- 28	0.9349E-05	671.0713	(EG)	I	A
29- 29	0.1099E-04	727.6575	(AU)	A	I
30- 30	0.1145E-04	742.6777	(AG)	I	A

Fonte: Elaborada pelos autores.

Tabela 2 - Cálculo de frequências da estrutura otimizada.

MODOS	AUTOVALORES (HARTREE**2)	FREQUÊNCIAS (CM**-1)	REPRESENTAÇÃO IRREDUTÍVEL(THZ)	INFRAVERMELHO	RAMAN
1- 1	-0.1496E-09	-2.6848	(AU)	A	I
2- 3	-0.1875E-10	-0.9502	(EU)	A	I
4- 4	0.1402E-05	259.8590	(AG)	I	A
5- 6	0.1829E-05	296.8261	(EU)	A	I
7- 8	0.1881E-05	301.0407	(EG)	I	A
9- 9	0.2195E-05	325.1870	(AU)	A	I
10- 10	0.2592E-05	353.3631	(AG)	I	A
11- 12	0.2662E-05	358.0605	(EG)	I	A
13- 14	0.2680E-05	359.3119	(EU)	A	I
15- 16	0.3103E-05	386.6096	(EG)	I	A
17- 17	0.3871E-05	431.8144	(AU)	A	I
18- 18	0.4013E-05	439.6704	(AG)	I	A
19- 20	0.4821E-05	481.8713	(EU)	A	I
21- 22	0.5384E-05	509.2779	(EG)	I	A
23- 23	0.5805E-05	528.7731	(AG)	I	A
24- 24	0.5866E-05	531.5484	(AU)	A	I
25- 26	0.7020E-05	581.5215	(EU)	A	I
27- 28	0.9629E-05	681.0531	(EG)	I	A
29- 29	0.1144E-04	742.4865	(AU)	A	I

5 Conclusões

Com este trabalho, conseguiu-se dar início à avaliação das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais da rede periódica tridimensional (*bulk*) de titanato de magnésio. Os resultados obtidos referentes aos cálculos realizados tanto da parte estrutural do composto estudado como dos modos vibracionais da rede foram satisfatórios, auxiliando e permitindo a continuidade do trabalho. Conclui-se que a otimização realizada na estrutura foi importante porque permitiu minimizar a energia total do sistema fazendo com que ela convergisse ao estado de menor energia; ou seja, ao estado fundamental da estrutura em questão.

Deseja-se dar sequência ao estudo com a realização de uma pesquisa acerca de dados experimentais existentes sobre o material MgTiO_3 para que seja possível a comparação dos resultados obtidos até aqui com os experimentais retirados da literatura. Posteriormente, tem-se por objetivo dar continuidade aos estudos teóricos, desenvolvendo resultados para interfaces que serão analisadas por meio de simulação de camadas (*slabs*) com testes de uma segunda camada sobre o MgTiO_3 de TiO_2 (dióxido de titânio), trabalhando-se desta forma com interfaces que diminuam a recombinação e promovam a transferência de cargas de um composto ao outro. Além disso, deseja-se produzir testes de adsorção de corantes na superfície e, ao final, com base em todo o estudo que vem sendo realizado, visa-se obter uma melhor compreensão acerca dos sistemas das perovskitas, colaborar com futuras pesquisas sobre estes compostos ao explorar suas propriedades e efetivar a ampla aplicação do composto estudado em células solares.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro das instituições brasileiras de financiamento à pesquisa: CAPES, CNPq e FAPERGS (projeto 16/2551-0000525-7). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

Referências

AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. B. V.; CRESSONI, J. C.; VISWANATHAN, G. M. Células solares de TiO_2 sensibilizado por corante. **Rev. Bras. Ensino Fís.**, 28(1). 2006.

ANTUNES, F. P. N. Determinação de propriedades e estruturas de catalisadores de sulfeto de molibdênio suportados em MgO por cálculos ab initio. Tese de Doutorado em Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, Brasil. 2015.

BECKE, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. **Physical Review A** 38(6), 3098-3100. 1988.

CHUNG, S.Y.; KIM, I.D.; KANG, S.J.L. Strong nonlinear current-voltage behavior in perovskite-derivative calcium copper titanate. **Nature**, 3, 774. 2004.

CUNHA, G. H. B. Modelagem matemática e implementação computacional no ATP de um sistema solar fotovoltaico conectado a rede de baixa tensão. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Uberlândia, Brasil. 2013.

DOVESI, R.; ORLANDO, R.; CIVALLERI, B.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V. R. e ZICOVICH-WILSON, C. M. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. **Z. Kristallogr.**, 220, 571. 2005.

FERRI, E.A.V.; SCZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; PARIS, E.C.; ESPINOSA, J.W.M.; de FIGUEIREDO, A.T.; PIZANI, P.S.; MASTELARO, V.R.; VARELA, J.A. e LONGO, E. Photoluminescence behavior in $MgTiO_3$ powders with vacancy/distorted clusters and octahedral tilting. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, 117(1), 192-198. 2009.

FLORES, E. M.; GOUVEA, R. A.; PIOTROWSKI, M. J.; MOREIRA, M. L. Band alignment and charge transfer predictions of ZnO/ZnX ($X = S, Se$ or Te) interfaces applied to solar cells: a PBE+U theoretical study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 20, 4953-4961. 2018.

GIURIATTI, G.; FERRI, E. A. V.; MARQUES, R. G.; FERRARI, A. M. L.; PEREIRA, C. A. A.; RODRIGUES, M. B. Estudo dos pós cerâmicos $MgTiO_3$ na degradação fotocatalítica de corantes têxteis. **XI Fórum Ambiental da Alta Paulista**, 11(8), 151-160. 2015.

JANTUNEN, H.; RAUTIOAHO, R.; UUSIMKI, A.; LEPPVUORI, S. Compositions of $MgTiO_3$ - $CaTiO_3$ ceramic with two borosilicate glasses for LTCC technology. **J.Eur.Ceram.Soc.** 20, 2331. 2000.

KANG, H.; WANG, L.; XUE, D.; LI, K.; LIU, C. Synthesis of tetragonal flake-like magnesium titanate nanocrystallites. **J. Alloy. Compd.**, 460, 160. 2008.

KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review** 140.4A, A1133-A1138. 1965.

LONGO, C.; PAOLI, M.-A. D. Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, SciELO Brasil, 14(6), 898-900. 2003.

MIAO, Y.-M.; ZHANG, Q.-L.; YANG, H.; WANG, H.-P. Low-temperature synthesis of nanocrystalline magnesium titanate materials by the sol-gel method. **Mat. Sci. Eng.**, B 128, 103. 2006.

MOREIRA, M.L.; ANDRES, J.; VARELA, J.A.; LONGO, E. Synthesis of Fine Micro-sized $BaZrO_3$ Powders Based on a Decaoctahedron Shape by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method. **Cryst. Growth Des.**, 9, 833. 2009.

MOREIRA, M.L.; PARIS, E.C.; DO NASCIMENTO, G.S.; LONGO, V.M.; SAMBRANO, J.R.; MASTELARO, V.R.; BERNARDI, M.I.B.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Structural and optical properties of $CaTiO_3$ perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. **Acta Materialia**, 57, 5174-5185. 2009.

OKADA, T.; NARITA, T.; NAGAI, T.; YAMANAKA, T. Comparative Raman spectroscopic study on ilmenite-type MgSiO_3 (akimotoite), MgGeO_3 , and MgTiO_3 (geikielite) at high temperatures and high pressures. **Amer. Mineral.** 93, 39. 2008.

O'REGAN, B.; GRATZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. **Nature**, 353(6346), 737–740. 1991.

RAKOTOVELO, G.; MOUSSOUNDA, P.S.; HAROUN, M.F.; LEGARE, P.; RAKOTOMAHEVITRA, A.; RAKOTOMALA, M.; PARLEBAS, J.C. Adsorption of CO, CO₂ and NO molecules on a BaTiO_3 (001) surface. **Surf. Sci.** 603, 1221. 2009.

SIMÕES JÚNIOR, F. J. R.; COSTA JÚNIOR, E.; ALVES, M. V.; CARDOSO, F. R. Física de plasma espacial utilizando simulação computacional de partículas. **Rev. Bras. Ensino Fís.**, 33(1). 2011.

ZHOU, X.; YUAN, Y.; XIANG, L.; HUANG, Y. Synthesis of MgTiO_3 by solid state reaction and characteristics with addition. **J. Mater. Sci.** 42, 6628. 2007.