

O Estado Sólido: Descrição Cristalográfica e Cálculos sob Condições Periódicas de Contorno

The Solid State: Crystallographic Description and Periodic Boundary Condition Calculations

Victória F. M. Calisto,^a  Renata Diniz,^a  Heitor A. De Abreu^{b,*} 

The properties of solid-state systems are governed by chemical bonds and, mainly, by the intermolecular interactions responsible for the stability of compounds. To understand the correlation between structure and properties, theoretical calculations in solid-state systems are invaluable tools. In this context, knowledge of the crystal system and its symmetry plays a crucial role in the initial step of such calculations. In this work, we describe the fundamental concepts of crystalline solids, symmetry elements, unit cells, density functional theory (DFT), and periodic boundary conditions. From a crystallographic standpoint, the most symmetric unit cell is usually selected, regardless of its size, which can complicate theoretical calculations. However, it is often possible to define a smaller unit cell that represents the same crystal packing, thereby reducing computational cost. For this reason, a primitive unit cell is generally chosen for theoretical calculation inputs, where translation is the only symmetry operation explicitly employed to simulate periodic systems. By establishing a conceptual bridge between crystallographic symmetry and periodic electronic-structure calculations, this work provides a didactic and integrative perspective that facilitates the interpretation of solid-state properties. Such an approach supports practical applications in areas such as semiconductor engineering, heterogeneous catalysis, energy storage, and the rational design of metal–organic frameworks (MOFs), emphasizing the scientific and educational relevance of combining experimental and theoretical methods in solid-state chemistry.

Keywords: Solid-state; symmetry; DFT calculations.

1. Introdução

1.1. Por que fazer cálculos de estrutura eletrônica no estado sólido?

Por que sólidos aparentemente muito parecidos apresentam propriedades físicas e químicas às vezes tão distintas? Qual é a origem de tais discrepâncias? Para responder a essas questões, vamos analisar algumas propriedades físicas e químicas de diferentes formas alotrópicas do carbono. Por exemplo, grafita, diamante e fulereno são formas alotrópicas bastante conhecidas, as quais exibem propriedades marcadamente diferentes. A Figura 1 apresenta as estruturas cristalinas do carbono na forma de grafita (a), diamante (b) e fulereno C_{60} (c).

À primeira vista, a diferença mais evidente é a organização dos átomos de carbono em cada estrutura. Na grafita e no fulereno, os átomos apresentam hibridização sp^2 , enquanto no diamante os átomos de carbono estão dispostos de forma tetraédrica, com hibridização sp^3 . Na grafita, os átomos de carbono se organizam em camadas paralelas, com ligações covalentes fortes dentro da camada e interações fracas entre as camadas, regidas por interações de van der Waals. No fulereno, tem-se uma estrutura fechada, semelhante a uma bola de futebol, composta por hexágonos e pentágonos. Por outro lado, no diamante, os átomos estão dispostos em uma rede tridimensional tetraédrica, formando um arranjo extremamente rígido.

Essa diferença estrutural é a chave para entender por que tais formas apresentam comportamentos tão distintos. O diamante é o material natural mais duro conhecido, devido

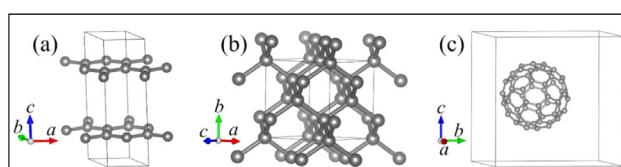


Figura 1. Estruturas cristalinas das formas alotrópicas do carbono, (a) grafita, (b) diamante e (c) fulereno C_{60}

às fortes ligações covalentes em todas as direções. É um excelente isolante elétrico, pois não possui elétrons livres para condução, é transparente e com alto índice de refração, por isso é muito utilizado em joalheria e aplicações ópticas.¹ A grafita é macia e escorregadia, porque as camadas podem deslizar facilmente umas sobre as outras. É um ótimo condutor elétrico, pois cada átomo de carbono tem um elétron deslocalizado (do orbital p), que se movimenta livremente pelo plano. É um dos materiais utilizados em lápis (uma mistura com argila), lubrificantes e eletrodos.² Já o fulereno possui uma estrutura molecular única, semelhante a uma gaiola fechada, apresenta propriedades interessantes para nanotecnologia, medicina (como transportador de fármacos) e materiais avançados.³

Igualmente, podemos citar o grafeno, formado por uma única camada de átomos de carbono organizados em uma rede bidimensional (2D) de hexágonos, semelhante a uma “colmeia” plana. Ele pode ser visto como a unidade básica de outras estruturas de carbono, tais como a própria grafita, nanotubos de carbono, os quais são obtidos “enrolando” uma folha de carbono, e os fulerenos, que são criados a partir do fechamento da folha em forma de uma esfera. O grafeno apresenta propriedades extraordinárias, tornando-o um material único em razão de sua altíssima condutividade elétrica e térmica, é um material extremamente resistente e leve, sendo cerca de 200 vezes mais resistente que o aço, e muito flexível.⁴ Os valores de algumas propriedades físicas e químicas de alótropos do carbono estão contidos na Tabela 1.

Fica claro que a mesma composição química não garante propriedades semelhantes, pois o que determina as características de um material é como os átomos se organizam e quais tipos de ligações químicas formam. Essa é uma ideia central da química estrutural e um exemplo fascinante de como a natureza utiliza a mesma “materia-prima” para criar materiais com comportamentos completamente diferentes.

No entanto, para compreender por que materiais aparentemente semelhantes apresentam propriedades tão distintas, não basta apenas observar a disposição dos átomos, é essencial entender como os elétrons se comportam dentro do sólido. É nesse ponto que os cálculos de estrutura eletrônica no estado sólido, baseados na mecânica quântica, se tornam uma ferramenta essencial para esse tipo de estudo.

Esses cálculos consistem em resolver, de forma aproximada, a equação de Schrödinger para um sistema periódico, tal como um cristal, além disso são capazes de

descrever como os elétrons se distribuem no material, por meio da descrição de sua densidade eletrônica, calcular energias associadas a cada estado eletrônico, utilizando a análise de estruturas de bandas, dentre outras propriedades.

2. Sólido Cristalino

Compostos sólidos podem ser divididos em cristalinos e amorfos. Os primeiros são aqueles que possuem ordenamento a longo alcance, apresentando faces bem definidas, em que o arranjo atômico se mantém em uma configuração periódica. Em contrapartida, os últimos não apresentam um arranjo ordenado em longas distâncias, mas sim apenas a curto alcance. A diferença em relação ao ordenamento estrutural em sólidos cristalinos e em amorfos é ilustrada pelo esquema da Figura 2.

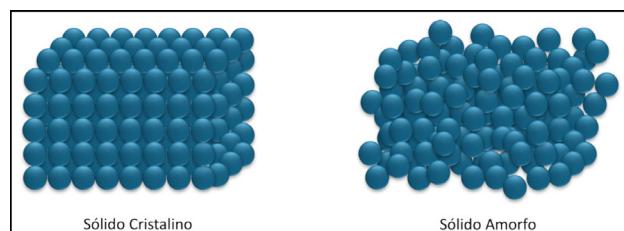


Figura 2. Diferença em relação ao ordenamento em sólidos cristalinos e amorfos

A sílica (SiO_2), por exemplo, pode se apresentar em sua forma cristalina, como o quartzo, e em sua forma amorfa, como o vidro, assim como é representado na Figura 3.

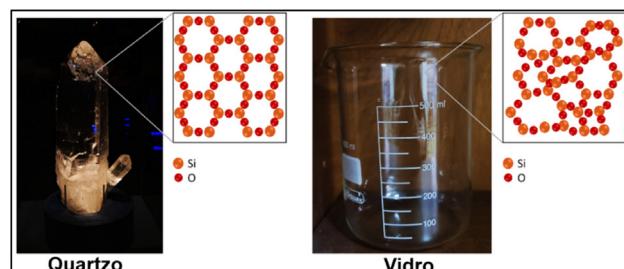


Figura 3. Formas sólidas da sílica (SiO_2): cristalina - quartzo - e amorfa - vidro

Este artigo tem como foco o estudo de sólidos cristalinos, que podem ser classificados de acordo com as espécies e as ligações envolvidas na construção da rede cristalina.

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas de algumas formas alótropicas do carbono

Alótropo	Conduividade Térmica / ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Conduividade Elétrica	Dureza / GPa	Módulo de Young / TPa	Resistência Mecânica
Grafeno	5000^4	Elevada	100^4	$1,0^4$	Elevada
Grafita ²	$100\text{--}400^2$	Média ²	$1\text{--}2^{2,5}$	0,001	Baixa
Nanotubo de carbono	3000^6	Elevada ⁷	$60\text{--}100^8$	$1,0\text{--}1,8^8$	Elevada
Fulereno ³	$0,1\text{--}0,4^{9,11}$	Elevada	$15\text{--}40^{12}$	0,05	Média
Diamante	2000^1	Isolante ¹³	$97\text{--}120^1$	$1,2^{13}$	Elevada

Assim, existem sólidos iônicos, covalentes ou reticulares, moleculares e metálicos.¹⁴ Os iônicos são formados por cátions e ânions alternados, dispostos como um empilhamento de esferas, onde a geometria será aquela que minimize a energia do sistema.¹⁴ O cloreto de sódio, NaCl, é um exemplo de sólido iônico, o qual possui um arranjo tridimensional com íons Cl⁻ presentes nos vértices e nos centros das faces de vários cubos empilhados, apresentando buracos octaédricos ocupados pelos íons Na⁺.¹⁴ Além disso, sabe-se que os íons presentes são atraídos por fortes forças eletrostáticas, o que proporciona dureza, rigidez e pontos de fusão e ebulação elevados.

Em contrapartida, os sólidos chamados covalentes ou reticulares podem ser formados por átomos e moléculas por meio de ligações covalentes fortes.¹⁴ As características dos materiais reticulares envolvem a alta rigidez e pontos de ebulação e fusão elevados, decorrentes da alta energia necessária para a quebra de ligações covalentes. O diamante é conhecido por sua dureza, proporcionada pelo arranjo tetraédrico de átomos de carbono sp^3 dispostos em toda rede cristalina.

Por outro lado, os sólidos moleculares possuem moléculas estáveis que interagem entre si por meio de forças intermoleculares, como as moléculas de sacarose, que interagem entre si por meio de ligações de hidrogênio. Nesse caso, os arranjos cristalinos são variados, uma vez que cada molécula possui uma forma diferente. Em geral, são quebradiços e possuem pontos de ebulação e fusão relativamente baixos. A maioria dos sólidos apresentam características tanto de covalentes quanto de moleculares. Uma vez que apresentam as ligações covalentes fortes entre os átomos que dão origem às moléculas (neutras ou iônica) e interações intermoleculares mais fracas.

Por fim, sólidos metálicos são formados por átomos que interagem entre si pela presença de elétrons livres. Dessa maneira, a mobilidade dos elétrons fornece características como o brilho indicativo de metais, a maleabilidade, a ductibilidade e a excelente capacidade condutiva térmica e elétrica.¹⁴

Em decorrência do alto ordenamento, cristais podem ser descritos de acordo com a simetria espacial presente em cada estrutura, uma vez que o arranjo atômico em um ponto é regularmente distribuído em todo o espaço.¹⁵ Dessa forma, torna-se útil classificar sólidos cristalinos em sete sistemas, que são definidos de acordo com três eixos de referência, estabelecidos conforme magnitude e direção.¹⁵ Nessa descrição, utilizam-se seis parâmetros na definição do sistema cristalino que são três vetores de rede **a**, **b** e **c**, e os ângulos entre esses vetores, α , β e γ . Ao aplicar a simetria translacional, a repetição da célula unitária em três dimensões origina todo o material cristalino, assim como ilustrado na Figura 4.

Esses eixos formam a chamada célula unitária, a unidade de construção estrutural, ou seja, a menor unidade de repetição de um sólido cristalino, abrangendo toda a simetria do material.¹⁴ A rede cristalina é definida como um arranjo

regular e infinito de pontos em que cada ponto apresenta o mesmo ambiente, ou seja, simetria. Os locais de maior simetria na rede são definidos como pontos de rede. Para um mesmo conjunto de pontos é possível definir mais de uma célula unitária. Desta forma, em cristalografia, é padronizado que a melhor célula unitária de um cristal é a menor unidade de repetição delimitada por vetores coincidentes ou paralelos à direção de simetria principal da rede.¹⁶

As redes que contêm apenas pontos nos vértices das células unitárias são chamadas de redes primitivas (**P**). Devido a periodicidade dos sólidos, cada vértice de uma célula unitária é também a origem da subsequente. Logo, em um arranjo tridimensional, tem-se que cada vértice pertence a 8 células unitárias diferentes, ocupando 1/8 de cada uma. Como as formas das células apresentam 8 vértices, cada célula unitária primitiva possui apenas 1 ponto de rede.

É possível a construção de células com dois pontos de rede, que são as redes centradas e de corpo centrado. Nessas redes, além dos vértices, há pontos de rede no meio de uma das faces (centrada face **bc** - **A**, na face **ac** - **B** ou na face **ab** - **C**) ou no centro da célula unitária (corpo centrado, **I**). Finalizando, temos a rede do tipo face centrada (**F**) com quatro pontos de rede, sendo um dos vértices e os outros três relativos à centrada em cada uma das três faces.

Por convenção, na cristalografia quando a simetria indica uma rede de Bravais centrada, a escolha dos eixos é feita de forma que o ponto de rede extra fique no centro da face **ab**, ou seja, a rede será do tipo **C**. Considerando essa definição, os sólidos cristalinos podem pertencer a 14 formas de redes regulares, denominadas de redes de Bravais. A Figura 5 ilustra, de forma esquemática, as 14 redes de Bravais e suas configurações espaciais correspondentes. A tabela 2 apresenta a relação entre os sistemas cristalinos existentes e as suas correspondentes relações axiais, além das simetrias essenciais e das redes de Bravais permitidas para cada sistema, em ordem decrescente de simetria. Posto isso, sabe-se que a escolha da célula unitária é feita de maneira a selecionar aquela que abrange a maior simetria do sistema.¹⁵

Dessa forma, observa-se que uma característica essencial na definição de sólidos cristalinos é o empilhamento de células unitárias por meio de simetria translacional de

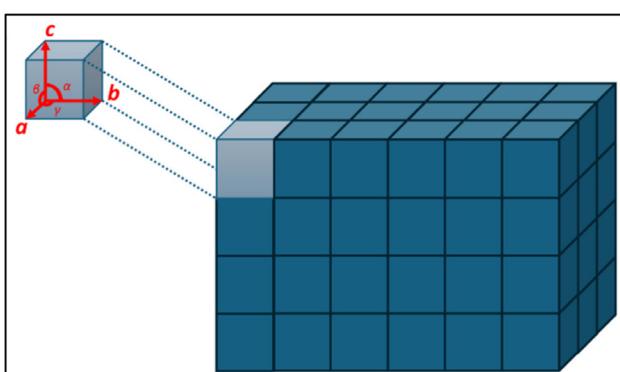


Figura 4. Representação da célula unitária, evidenciando os eixos e ângulos cristalográficos, assim como do sólido cristalino, formado por deslocamentos translacionais da célula unitária

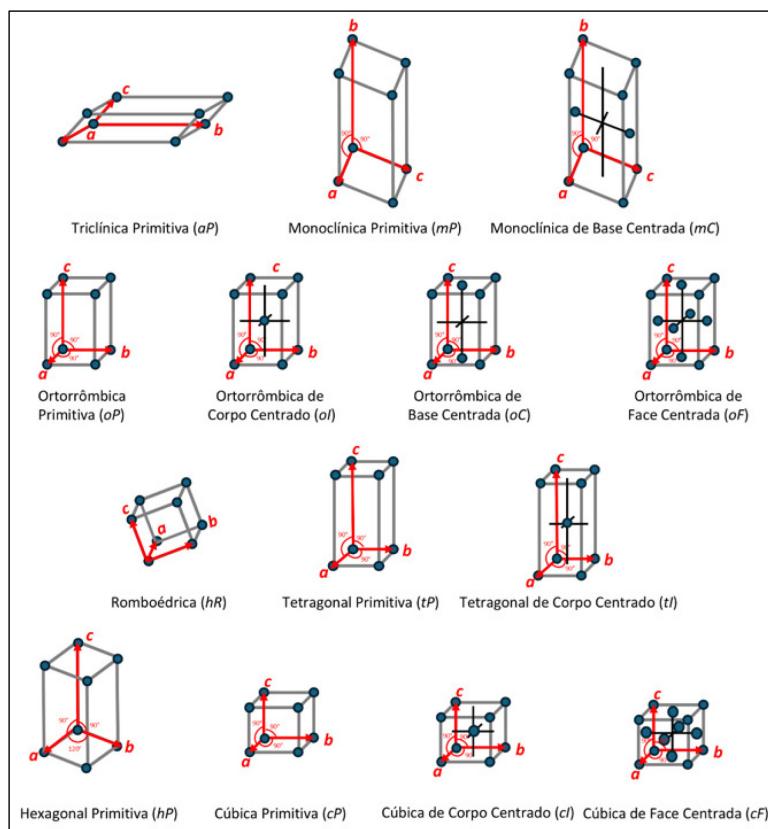


Figura 5. Redes de Bravais

longo alcance. Portanto, algumas configurações não são permitidas.¹⁵ A presença de eixos de rotação 5, 7, 8 e em diante, por exemplo, não são observadas, tendo em vista que não é possível promover a periodicidade por meio dessas operações de simetria.

A ordem de cada eixo é dada pelo número de rotações equivalentes necessárias para completar 360°. Por meio de uma tentativa de empilhar heptágonos apenas por meio de simetria translacional, sem a utilização de rotações, inversões e reflexões, como visto na Figura 6, é possível notar que existe a ocorrência de espaços vazios, impossibilitando o empilhamento das células unitárias. Portanto, esse sistema não é considerado cristalino.

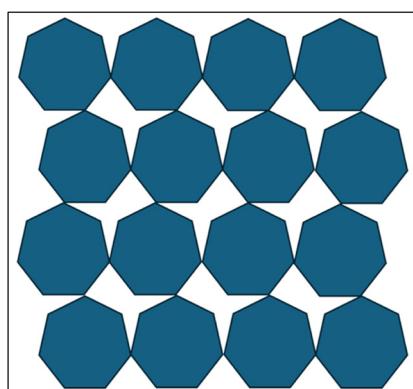


Figura 6. Organização de heptágonos regulares em uma rede bidimensional

2.1. Simetria pontual

Quando as operações de simetria são aplicadas nos pontos de rede, ela é descrita como simetria pontual, cujo objetivo final é o retorno do ponto à posição inicial. As operações de simetria que podem ocorrer são as de rotação, reflexão e inversão. É importante salientar que todas as operações podem atuar de forma individual ou combinadas. Na descrição dessas operações de simetria, pelo menos um ponto da rede permanece invariante.

2.1.1. Eixos de rotação simples

Na operação de rotação simples há um giro de X graus em torno do eixo, em que a ordem de rotação, n , é dada pela equação 1.

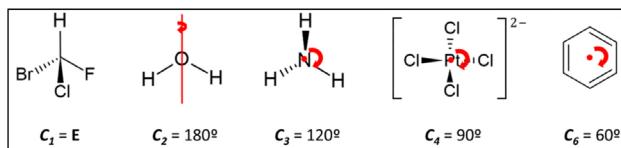
$$n = \frac{360}{X} \quad (1)$$

Em um sólido cristalino, as rotações permitidas são de ordem 1 (360°), 2 (180°), 3 (120°), 4 (90°) e 6 (60°). A rotação de ordem 1 equivale a operação de identidade (E), que todo grupo pontual e espacial possui. Para representar essas operações de simetria pode-se utilizar a notação de Schoenflies onde usa-se letras (C ou S) e números (ordem de rotação, n), e a notação cristalográfica que utiliza apenas os números da ordem da rotação (n). Por exemplo para o eixo de rotação simples de ordem três pode-se usar C_3 ou 3 para

Tabela 2. Sistemas cristalinos

Sistema Cristalino	Relações Axiais	Simetria Essencial	Rede de Bravais
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Quatro eixos de rotação de 120° organizados tetraédricamente	P, I e F
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Um eixo de rotação de 60°	P
Tetagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Um eixo de rotação de 90°	P e I
Trigonal ou romboédrico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$ ou $a' = b' \neq c', \alpha' = \beta' = 90^\circ, \gamma' = 120^\circ$	Um eixo de rotação de 120°	P ou R
Ortorrombico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Três eixos de rotação de 180° perpendiculares e/ou planos de reflexão	P, C, I e F
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ, \gamma = 90^\circ$	Um eixo de rotação de 180° e/ou um plano de reflexão	P e C
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq 90^\circ, \beta \neq 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	Não há	P

representar essa simetria. A Figura 7 inclui alguns exemplos de eixos de rotação encontrados em moléculas isoladas. Quando o eixo é visto por cima, sua representação é dada como sendo um ponto único, assim como o visualizado nos eixos C_3 , C_4 e C_5 da Figura 7.

**Figura 7.** Exemplos de eixos de rotação C_n aplicados em moléculas

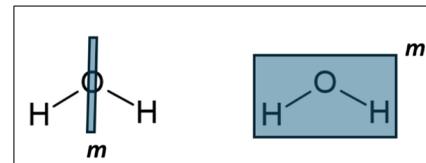
Além disso, sabe-se que cada operação de simetria é baseada em uma operação matemática e representada por meio de uma matriz de transformação, que age sobre as coordenadas (x, y, z) de um ponto no espaço cristalino. As coordenadas finais são representadas pela utilização de apóstrofo. A equação 2 representa a matriz de transformação para operações de rotação simples, em que o eixo de rotação é paralelo à direção z .

$$\begin{bmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ -\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z \end{bmatrix} \quad (2)$$

2.1.2. Planos de reflexão

Na operação de reflexão (m), o elemento de simetria é um plano, que atua como um espelho, uma vez que os objetos são imagens especulares um do outro. Em moléculas planas, há a presença de um plano de reflexão no próprio plano da molécula, assim como o exemplo da molécula de água, evidenciado na Figura 8.

Quando o plano de reflexão é perpendicular ao eixo x , o plano yz é refletido e a matriz de transformação é dada pela equação 3. Por outro lado, quando é paralelo à diagonal do plano xy , a matriz de transformação é a da equação 4, fazendo com que o plano xy seja refletido.

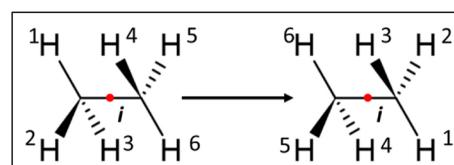
**Figura 8.** Exemplo da presença de planos de reflexão em uma molécula de água

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (3)$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y \\ x \\ z \end{bmatrix} \quad (4)$$

2.1.3. Centro de inversão

Na operação de inversão (i), as coordenadas de determinado objeto são invertidas, sendo este disposto em lados opostos e à mesma distância. O elemento de simetria – centro de inversão – neste caso é representado por um ponto. A molécula de etano possui um centro de inversão em sua estrutura (Figura 9).

**Figura 9.** Exemplo da presença de um centro de inversão em uma molécula de etano

Logo, a matriz de transformação de uma operação de inversão é a multiplicação de todos os eixos por -1, como é demonstrado pela equação 5.

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} \quad (5)$$

2.1.4. Eixos de roto-inversão

Por fim, a operação de roto-inversão (\bar{n}) consiste na combinação de duas operações de simetria. Nesse caso, a rotação é seguida da inversão, portanto, para a obtenção da matriz de transformação final é realizada, em primeiro lugar, a operação da matriz da rotação simples correspondente, cujo resultado é submetido à matriz de inversão. Como exemplo, têm-se a presença do eixo $\bar{3}$ presente na estrutura da molécula do etano, o qual é detectado sob a ligação C-C (Figura 10).

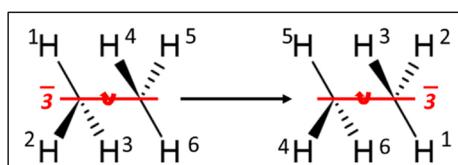


Figura 10. Exemplo da presença de um eixo de roto-inversão de ordem 3 em uma molécula de etano

Para a representação dos elementos de simetria em uma célula unitária, utiliza-se a simbologia apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Símbologia das operações de simetria

Operação de Simetria	Elemento de Simetria	Símbologia
Rotação simples	Eixo	C_1 C_2 C_3 C_4 C_5 C_6
Reflexão	Plano	\overline{m}
Inversão	Ponto	\bullet
Roto-inversão	Eixo	\bar{C}_1 \bar{C}_2 \bar{C}_3 \bar{C}_4 \bar{C}_5 \bar{C}_6

2.2. Simetria espacial

Com a periodicidade dos sólidos cristalinos, os elementos de simetria de planos de reflexão e de eixo de rotação podem ser associados à simetria de translação. É possível identificar 5 planos de reflexão com translação, denominados de planos de deslizamento, e 11 eixos de rotação com translação (eixos helicoidais) em sólidos cristalinos.

2.2.1. Planos de deslizamento

Planos de deslizamento são elementos de simetria que associam as operações de reflexão e de translação. O nome do elemento de simetria é referente à direção da translação associada, exceto no plano d . As translações ocorrem tanto nas direções dos eixos cristalográficos quanto nas diagonais das células unitárias, sendo a translação correspondente à metade do comprimento do vetor ou da diagonal. Nessa operação de simetria, a translação ocorre sempre paralela ao plano de reflexão. Quando as translações ocorrem na direção

dos vetores de rede, o nome do plano é igual ao do eixo (a , b ou c) e quando ocorrem nas diagonais (tanto de face quanto da célula) são denominados de planos n . O plano d é identificado com pouca frequência em sólidos cristalinos, e a translação ocorre em $\frac{(a \pm b)}{4}$ ou o equivalente das outras faces e diagonais. A Figura 11a ilustra a simetria do plano de translação.

2.2.2. Eixos helicoidais

Os eixos helicoidais são elementos de simetria que associam as operações de rotação com translação. Na descrição cristalográfica os eixos de rotação são localizados paralelos a algum vetor de rede (a , b ou c) da célula unitária, e a translação varia de acordo com a ordem do eixo de rotação e ocorre sempre na direção do próprio eixo. As possibilidades de translação são descritas pela equação 6.

$$t = \sum_{p=1}^{n-1} \frac{p}{n} \quad (6)$$

Em que n é a ordem do eixo de rotação e p um número inteiro. Por exemplo, para o eixo de rotação de ordem 4, têm-se 3 tipos de eixos helicoidais. Para todos os três eixos, temos rotações de 90° e a diferença entre eles ocorre nas translações, sendo de $1/4$, $1/2$, $(2/4)$ e $3/4$ do módulo do vetor paralelo ao eixo de rotação. As representações dos eixos helicoidais são feitas pela ordem do eixo e o valor de p subscrito. Assim, os eixos helicoidais de ordem 4 são: 4_1 , 4_2 e 4_3 . A Figura 11b mostra os objetos relacionados pela simetria do eixo helicoidal 3_1 .

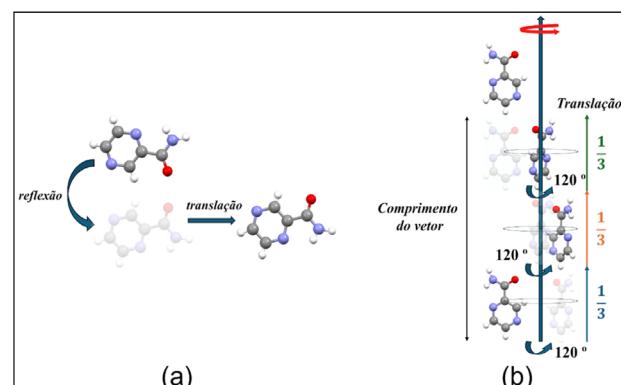


Figura 11. Representação dos objetos relacionados pela simetria de (a) plano de deslizamento e (b) do eixo helicoidal 3_1

2.3. Direções e planos cristalográficos

A partir da definição da célula unitária, é possível determinar direções e planos cristalográficos utilizando os vetores de rede como sistema de referência. As direções são definidas a partir da origem da célula unitária e os pontos de rede. Para a orientação dessas direções e planos utilizam-se os índices de Miller, que são números inteiros h , k e l . Essa notação foi introduzida em 1839 pelo mineralogista William

Hollowes Miller.¹⁷ Eles são formados pelos recíprocos das intersecções de um plano com os eixos da rede cristalina.¹⁸ Ao aplicar a operação de simetria de translação em um plano cristalino (hkl) tem-se um conjunto de planos paralelos e equidistantes, que é denominado de família de planos cristalinos (Figura 12). Índices de Miller negativos são representados com uma barra acima do número, por exemplo $h = -2$ usa-se $\bar{2}$.

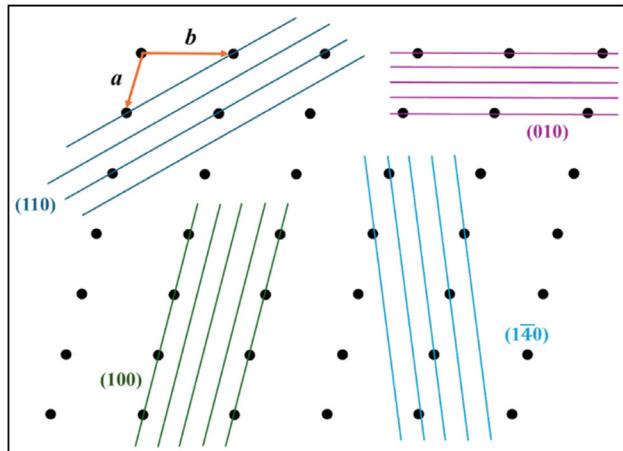


Figura 12. Representação de famílias de planos cristalinos

As famílias de planos apresentam a mesma normal e, portanto, podem ter uma representação simplificada pela descrição da normal a cada família. Essa representação é denominada de espaço recíproco, em que cada ponto desse espaço representa uma família de planos. Para a identificação dos vetores e ângulos da rede recíproca são utilizadas as mesmas letras da rede cristalográfica acrescidas de um asterisco. Desta forma, a rede recíproca é definida pelos vetores a^* , b^* e c^* e pelos ângulos α^* , β^* e γ^* . O espaço recíproco é definido a partir da rede cristalográfica (espaço direto) e por isso os parâmetros de rede estão correlacionados pelas equações 7 a 9, onde V e V^* são, respectivamente, os volumes das células unitárias no espaço direto e no recíproco.

$$\begin{aligned} a^* &= \frac{bc \operatorname{sen} \alpha}{V} \quad b^* = \frac{a c \operatorname{sen} \beta}{V} \quad c^* = \frac{a b \operatorname{sen} \gamma}{V} \\ a &= \frac{b^* c^* \operatorname{sen} \alpha^*}{V^*} \quad b = \frac{a^* c^* \operatorname{sen} \beta^*}{V^*} \quad c = \frac{a^* b^* \operatorname{sen} \gamma^*}{V^*} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{sen} \alpha^* &= \frac{V}{abc \operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \gamma} \quad \operatorname{sen} \beta^* = \frac{V}{abc \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \gamma} \\ \operatorname{sen} \gamma^* &= \frac{V}{abc \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \beta} \quad \operatorname{sen} \alpha = \frac{V^*}{a^* b^* c^* \operatorname{sen} \beta^* \operatorname{sen} \gamma^*} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\operatorname{sen} \beta = \frac{V^*}{a^* b^* c^* \operatorname{sen} \alpha^* \operatorname{sen} \gamma^*} \quad \operatorname{sen} \gamma = \frac{V^*}{a^* b^* c^* \operatorname{sen} \alpha^* \operatorname{sen} \beta^*} \quad (9)$$

Ao considerar dois conjuntos de planos (famílias) em arranjo bidimensional como mostrado na Figura 13a, com distâncias interplanares $d1$ e $d2$, é possível construir a célula unitária no espaço recíproco. A distância interplanar (d) está correlacionada com os parâmetros de rede (a, b, c) e os índices de Miller do plano (hkl), tanto no espaço recíproco quanto no espaço real (equação 10). Primeiro, define-se a direção normal a cada família de planos (Figura 13b). Nessa representação não se tem informação sobre as distâncias $d1^*$ e $d2^*$, porém as distâncias d e d^* são inversamente proporcionais (equação 11).

$$d_{hkl} = ha + kb + lc \quad d_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^* \quad (10)$$

$$d^* = \frac{K}{d} \quad (11)$$

onde K é uma constante.

Uma vez determinados os valores de $d1^*$ e $d2^*$, definem-se os módulos dos vetores na rede recíproca bidimensional (Figura 13c). A Figura 14 mostra a relação entre as células unitárias no espaço direto e no espaço recíproco para alguns sistemas cristalinos.

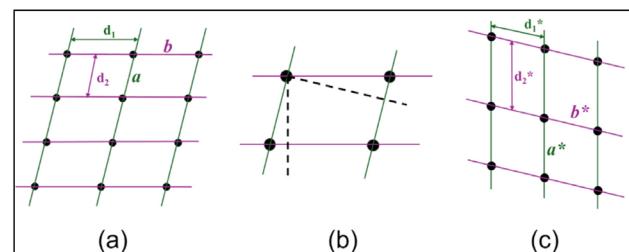


Figura 13. Construção do espaço recíproco. (a) Representação de duas famílias de planos cristalinos, (b) as direções normais às famílias de planos com a mesma origem da rede no espaço direto e (c) os vetores da rede recíproca

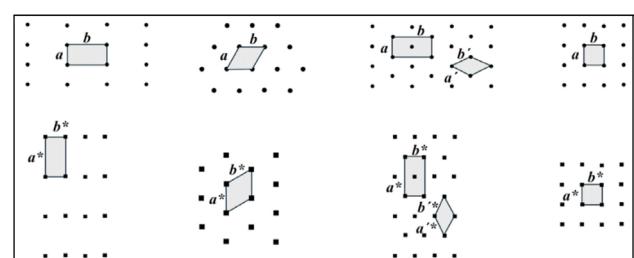


Figura 14. Representação de redes cristalinas no espaço direto (acima) e, respectivamente, no espaço recíproco (abaixo)

O conceito de espaço recíproco e esfera de reflexão foi proposto por P. P. Ewald em 1912¹⁹ e é utilizado na análise dos resultados obtidos por difração de raios X em cristais para resolução estrutural, assim como em alguns tipos de cálculos quânticos de sistemas no estado sólido. Uma vez definida a simetria da célula unitária, ou seja, simetria de rede (sistema + rede de Bravais), o próximo passo é a determinação do grupo espacial do sólido. Existem 230 grupos espaciais distintos e são obtidos pela inclusão

de elementos de simetria no interior das células unitárias.²⁰ Qualquer sólido cristalino será descrito utilizando um dos 230 grupos espaciais.

Os elementos de simetria presentes no sólido são centro de inversão, eixos de rotação de ordens 2, 3, 4 e 6, e planos de reflexão (**m**), sendo que os eixos e planos podem ou não estar associados à simetria de translação. Desta forma, tem-se 9 elementos de simetria sem translação e 16 com translação. A Tabela 4 mostra os elementos de simetria possíveis em cada sistema cristalino. Na verdade, a definição do sistema cristalino é uma consequência das simetrias presentes nos sólidos. Portanto, a presença de cada elemento ou conjunto de elementos de simetria fornece uma relação axial específica, indicando o sistema ao qual dada estrutura cristalina pertence.

A associação entre a simetria de rede com os elementos de simetria determina o grupo espacial do sólido cristalino. Como a escolha dos vetores de rede não é única, na cristalografia definiu-se que a escolha padrão é a opção de maior simetria. Para qualquer conjunto de pontos de rede, é possível definir vetores que dão origem a uma célula primitiva, que será a de menor volume. Porém, essa simetria só é utilizada se não for observada outra de maior ordem. Nas células mais simétricas a relação entre as espécies que constituem o sólido é maior, e por isso o tratamento dos dados de difração de raios X terá menos parâmetros refináveis.

Tabela 4. Sistemas cristalinos e os elementos de simetria presentes em cada um deles

Sistema Cristalino	Simetria ^a
Triclínico	Inversão ($\bar{1}$)
Monoclínico	Eixo de rotação de ordem 2, e planos de reflexão
Ortorrombico	Eixos de rotação de ordem 2, e planos de reflexão
Tetragonal	Eixos de rotação de ordens 4 e 2, e planos de reflexão
Trigonal	Eixos de rotação de ordem 3 e 2, e planos de reflexão
Hexagonal	Eixos de rotação de ordem 6 e 2, e planos de reflexão
Cúbico	Eixos de rotação de ordem 4, 3 e 2, e planos de reflexão

^aAs rotações e planos podem ser individuais ou em associação, assim como os planos de deslizamento e eixos helicoidais e de roto-inversão de mesma ordem dos eixos simples.

Para cálculos teóricos de sistemas sólidos, o mais adequado é utilizar a menor célula unitária, independentemente da simetria. Desta forma, a melhor escolha de vetores de rede do ponto de vista cristalográfico nem sempre será a melhor para os cálculos de condições periódicas de contorno. Nesses casos, uma alternativa é utilizar a célula de Wigner-Seitz.²¹

2.4. Célula de Wigner-Seitz

Os vértices da célula de Wigner-Seitz não são pontos de rede do arranjo cristalino. Essas células apresentam

apenas um ponto de rede que se encontra no centro da figura geométrica (poliedro), e representam a primeira zona de Brillouin.²² As propriedades dessa célula são:

- Apresentam apenas um ponto de rede no centro do poliedro;
- São células primitivas;
- Têm número de faces determinado pelo número de pontos de rede vizinhos e sua distribuição no espaço;
- Têm a simetria do sistema cristalino;

Para a construção da célula de Wigner-Seitz, deve-se, inicialmente, escolher um ponto de rede e desenhar uma reta em direção aos pontos de rede vizinhos mais próximos (Figura 15a). Em seguida, traçar normais a essas retas no ponto médio (Figura 15b). A interseção entre essas normais gera os vértices que formarão o poliedro, denominado de região ou poliedro de Dirichlet ou célula de Wigner-Seitz (Figura 15c).¹⁵ A Figura 15d ilustra as duas representações de células unitárias.

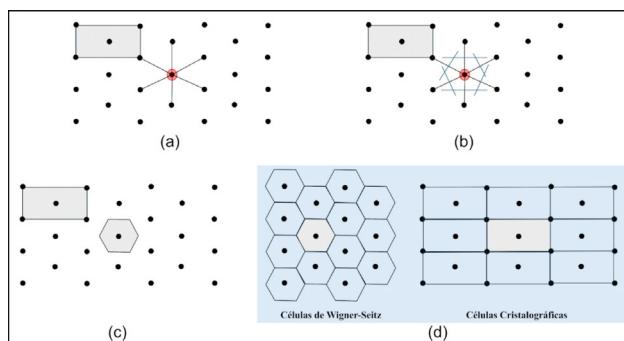


Figura 15. Construção da célula de Wigner-Seitz: (a) escolha do ponto de rede e desenho das linhas aos primeiros pontos de rede vizinhos, (b) retas normais no ponto mediano das linhas definidas em a, (c) a célula de Wigner-Seitz, (d) representação das células cristalográfica e de Wigner-Seitz para o mesmo conjunto de pontos de rede

Cabe ressaltar que essa representação, para um mesmo conjunto de pontos de rede, tem apenas uma única célula.²³ As 14 redes de Bravais na representação de células de Wigner-Seitz tornam-se 24. Isso ocorre quando se consideram as diferenças relativas dos eixos cristalinos.

3. Estrutura Eletrônica e Formalismos

A metodologia teórica mais amplamente utilizada para o estudo de sólidos e materiais em geral é a Teoria do Funcional de Densidade (DFT, Density Functional Theory),²⁴ devido a uma combinação de fatores teóricos e práticos.

A DFT baseia-se nos teoremas de Hohenberg-Kohn,²⁵ que mostram que todas as propriedades fundamentais de um sistema eletrônico podem ser descritas pela densidade eletrônica, a qual é uma função de 3 variáveis espaciais (x, y, z), ao invés da função de onda de N elétrons, que depende de 3N variáveis. Isso reduz drasticamente a complexidade do problema quântico a ser tratado.

Um ponto importante a ser analisado na definição da metodologia a ser utilizada é o compromisso entre precisão e custo computacional relacionados. Métodos quânticos mais exatos, tais como CI, CCSD(T), são muito caros e inviáveis para sistemas com centenas ou milhares de átomos.²⁶ A DFT fornece resultados razoavelmente precisos (estruturas eletrônicas, energias de ligação, propriedades ópticas, magnéticas, mecânicas) a um custo computacional muito menor, escalando de forma mais favorável com o número de elétrons. Isso a torna ideal para o tratamento de sólidos, que exigem simulações periódicas com muitas partículas.

Existe também a questão da implementação de códigos computacionais práticos e eficientes. Por exemplo, existem códigos robustos, tais como VASP,²⁷ Quantum ESPRESSO,²⁸ ABINIT,^{29,30} WIEN2k,³¹ que implementam a DFT com condições periódicas de contorno, pseudopotenciais, e bases de ondas planas, otimizados para cálculos em sólidos. Essa variada gama de opções bem consolidadas facilita sua aplicação em pesquisa na área de materiais.

A versatilidade da DFT permite calcular uma ampla gama de propriedades em sólidos e superfícies, podemos citar otimização de estrutura cristalina e estabilidade de fases, estrutura de bandas e densidade de estados, propriedades magnéticas e dielétricas, energia de formação, reatividade, defeitos e estudar superfícies. Isso cobre quase todas as áreas de interesse em ciência dos materiais, física da matéria condensada e química do estado sólido. A Tabela 5 apresenta dados comparativos entre diferentes metodologias teóricas e suas aplicabilidades no tratamento de sólidos.

3.1. Fundamentos da Mecânica Quântica em sistemas periódicos

O estudo da estrutura eletrônica no estado sólido, assim como em sistemas isolados, parte da formulação quântica do problema de um sistema formado por elétrons e núcleos que interagem mutuamente. Em princípio, a descrição completa desse sistema requer a solução da equação de Schrödinger independente do tempo, considerando simultaneamente o movimento dos elétrons e dos núcleos.

No entanto, devido à grande diferença de massa entre elétrons e núcleos (os núcleos são muito mais pesados e se movem muito mais lentamente), é possível adotar a aproximação de Born-Oppenheimer, na qual se supõe que os elétrons ajustam instantaneamente seu estado quântico à

posição quase fixa dos núcleos. Essa aproximação permite separar o movimento eletrônico do movimento nuclear, tratando os núcleos como estáticos na resolução inicial da equação eletrônica.

Assim, a equação de Schrödinger para todos os elétrons e núcleos que compõem o sistema pode ser escrita na forma da equação 12,

$$\hat{H}\Psi(r_1, \dots, r_N, R_1, \dots, R_M) = E\Psi(r_1, \dots, r_N, R_1, \dots, R_M) \quad (12)$$

Na qual \hat{H} é o operador Hamiltoniano total, Ψ é a função de onda e r_i representa as coordenadas dos N elétrons do sistema e R_A representa as coordenadas dos M núcleos.

Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer (núcleos-fixos), a equação eletrônica correspondente assume a forma dada na equação 13.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (13)$$

Nessa equação, N representa os elétrons, M os núcleos, r_i as coordenadas eletrônicas, R_A as coordenadas nucleares e Z_A o número atômico. O primeiro termo corresponde à energia cinética dos elétrons, o segundo ao termo de atração elétron-núcleo e o terceiro à repulsão elétron-elétron.

A função de onda Ψ depende de $3N$ coordenadas espaciais e uma de spin, o que a torna impraticável para sistemas reais com dezenas ou centenas de elétrons. Métodos que utilizam a função de onda, tais como Hartree-Fock ou CI, podem tratar moléculas pequenas, mas falham para sólidos.

Embora a função de onda seja inviável para ser aplicada em sistemas grandes, muitas propriedades podem ser descritas pela densidade eletrônica ($\rho(r)$) do sistema, equação 14.

$$\rho(r) = N \int |\Psi(r, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_2 \cdots dr_N \quad (14)$$

Por sua vez, a densidade eletrônica depende de apenas três variáveis espaciais e contém informação suficiente para descrever a energia e a estrutura do estado fundamental do sistema.

Foi em 1964 que Pierre Hohenberg e Walter Kohn desenvolveram os teoremas fundamentais que estabeleceram a forma moderna da DFT.²⁵ Estes teoremas legitimam

Tabela 5. Comparação entre métodos teóricos quanto à sua aplicação para sólidos

Método	Precisão	Custo Computacional	Aplicabilidade a Sólidos
Hartree-Fock (HF) ³²	Moderada	Escala em N^4 (caro para sólidos grandes)	Limitada; raramente usado para sólidos periódicos
Métodos pós-HF (CI, CCSD(T)) ²⁶	Muito alta	Muito alto; inviável para sólidos	Pouco aplicável; apenas moléculas pequenas
Tight-Binding ³³	Baixa a moderada	Muito baixo; eficiente para sólidos grandes	Baixa para sólidos simples; pouco precisa em detalhes eletrônicos
DFT ³⁴	Alta; depende do funcional utilizado	Moderado (N^3); viável para grandes sistemas	Excelente; amplamente usada para sólidos periódicos

então o uso da densidade eletrônica como variável básica no tratamento de um sistema de N partículas sujeitas à influência de um potencial externo. No caso de moléculas e sólidos, este potencial externo é usualmente gerado pela presença dos núcleos.

Em seu artigo “*Inhomogeneous Electron Gas*”²⁵ Hohenberg e Kohn provaram dois teoremas centrais que mudaram a forma como abordamos sistemas quânticos de muitos elétrons. O primeiro teorema estabelece que para um sistema de muitos elétrons em um potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, o estado fundamental é unicamente determinado pela densidade eletrônica do sistema, ou seja $v_{ext}(\mathbf{r}) \leftrightarrow \rho(\mathbf{r})$.

Dessa forma, a densidade eletrônica contém toda a informação do sistema, e a função de onda que depende de $3N$ variáveis espaciais é substituída pela densidade eletrônica, que por sua vez depende de apenas 3 variáveis.

O segundo teorema prova a existência de um princípio variacional da densidade, mostrando que existe um funcional universal da densidade $F[\rho]$ tal que a energia total pode ser escrita de acordo com a equação 15:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (15)$$

em que $F[\rho]$ é o funcional universal da densidade, o qual possui duas parcelas, como pode ser visto na equação 16.

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho] \quad (16)$$

Na equação 16 o termo $T[\rho]$ representa a energia cinética dos elétrons e o termo $U[\rho]$ representa a energia de interação elétron-elétron.

Ainda, o segundo teorema prova que a densidade eletrônica exata do estado fundamental do sistema $\rho_o(\mathbf{r})$ é aquela que minimiza o funcional de energia, equação 17.

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho] \quad (17)$$

De forma suscinta, o 1º teorema garante que a densidade eletrônica determina todo o sistema, e o 2º fornece um princípio variacional, ou seja, pode-se buscar a densidade eletrônica correta minimizando um funcional.

Uma limitação que surge é que a forma exata de $F[\rho]$ não é conhecida e que levou Kohn e Sham em 1965 a introduzirem um sistema auxiliar de partículas não interagentes (sistema fictício), que apresente a mesma $\rho(\mathbf{r})$ do sistema real, para separar o termo cinético conhecido e concentrar toda a dificuldade na parte conhecida como funcional de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$, de acordo com a equação 18.³⁵

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (18)$$

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (19)$$

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (U[\rho] - E_H[\rho]) \quad (20)$$

Na equação 18 $T_s[\rho]$ é a energia cinética dos elétrons não interagentes, $E_H[\rho]$ é a energia de Hartree, uma repulsão Coulombiana (equação 19), e $E_{xc}[\rho]$ é o funcional de troca e correlação, o qual contém a correção da energia cinética (diferença $T[\rho] - T_s[\rho]$) e a parte não clássica da interação elétron-elétron (troca + correlação, segundo termo da equação 20).

Dessa forma, a energia total na DFT de Kohn-Sham toma a forma descrita na equação 21.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (21)$$

O funcional $E_{xc}[\rho]$ dá origem a um potencial efetivo $v_{ext}(\mathbf{r})$, equação 22, o qual entra nas equações de Kohn-Sham e concentra toda a física que não é trivialmente tratada.

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (22)$$

Dessa forma, a equação de Kohn-Sham toma a forma da equação 23, e a densidade eletrônica é reconstruída a partir dos orbitais de Kohn-Sham, equação 24, em que f_i são os números de ocupação e ϕ_i são os orbitais de Kohn-Sham, isto é, funções de uma partícula que resolvem as equações diferenciais de Kohn-Sham. O conjunto de orbitais $\{\phi_i\}$ não tem, individualmente, significado físico direto, porém, a densidade eletrônica reconstruída deles é física e observável.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (23)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (24)$$

3.1.1. Funcionais de troca e correlação

Como a forma exata de $E_{xc}[\rho]$ é desconhecida, recorre-se a aproximações sistemáticas, a denominada metáfora da “escada de Jacó” introduzida por Perdew e Schmidt: LDA → GGA → meta-GGA → híbridos, cada qual usando mais informação local/semilocal e/ou troca exata para melhorar a descrição do sistema.³⁶ Nessa escada cada degrau corresponde a uma classe de funcionais de troca e correlação com maior sofisticação e, em geral, maior custo computacional, aproximando-se do “céu da exatidão química”.

Cabe observar, contudo, que os funcionais híbridos não constituem uma evolução puramente *ab initio* dos funcionais meta-GGA, uma vez que envolvem a mistura explícita de uma fração da troca exata de Hartree-Fock, o que lhes confere um caráter semiempírico.³⁷ Assim, embora posicionados como um degrau superior na metáfora da escada, devido à melhoria sistemática em propriedades de sistemas moleculares e sólidos, seu fundamento teórico difere daquele das classes anteriores, baseadas em aproximações locais ou semilocais à densidade.

3.1.1.1. LDA (Local Density Approximation – Aproximação da Densidade Local)

Esta aproximação trata cada ponto da densidade eletrônica como se fosse parte de um gás de elétrons homogêneo. É, portanto, adequada a ser aplicada quando a densidade eletrônica do sistema varia lentamente no espaço. Esses funcionais costumam superestimar energias de ligação, subestimar distâncias de ligações e volumes de rede em comparação ao experimental. Entretanto, funcionam bem para metais e sistemas onde a densidade eletrônica é relativamente uniforme, mas apresentam dificuldades na descrição de sistemas moleculares, superfícies e sólidos em que há forte localização eletrônica.^{38,39}

3.1.1.2. GGA (Generalized Gradient Approximation – Aproximação do Gradiente Generalizado)

Os funcionais do tipo GGA levam em conta não apenas a densidade eletrônica local, mas também o seu gradiente espacial, tornando-os sensíveis a regiões onde a densidade varia significativamente. Estes funcionais corrigem a tendência dos LDA em subestimar as distâncias de ligação, produzindo geometrias moleculares e constantes de rede geralmente mais próximas do experimento. A descrição de ligações covalentes e interações químicas mais sutis são tratadas de forma mais precisa, porém falham na descrição de *band gap* de energia em sólidos e eventualmente podem falhar na descrição de interações de van der Waals.^{40,41}

3.1.1.3. Meta-GGA

Esta categoria de funcionais, meta-GGA, utiliza, além da densidade e do gradiente, a densidade de energia cinética orbital, que permite distinguir diferentes tipos de ligações, por exemplo, regiões de ligações covalente, íons isolados ou sistemas homogêneos. Eles apresentam melhor precisão na descrição de propriedades estruturais e energias de ligação em comparação com os funcionais GGA. Também são capazes de distinguir regimes de ligação fraca, forte ou dissociada, algo em que os funcionais GGA também não são eficientes. Entretanto, continuam subestimando *band gaps* eletrônicos, embora em menor grau.⁴²

3.1.1.4. Híbridos

Os funcionais híbridos misturam uma fração do termo exato de troca de Hartree-Fock com o funcional semilocal (GGA ou meta-GGA). Essa combinação reduz o erro de auto interação típico das aproximações puramente semilocais. Estes funcionais reproduzem de forma mais fidedigna os *band gaps* de energia, melhoram a descrição de estados localizados, por exemplo elétrons *d* e *f*, e usualmente são mais precisos para a obtenção de barreiras de reação e energias de excitação. O seu custo computacional é significativamente maior, especialmente quando tratando sólidos periódicos.^{43,44}

Em resumo, apesar de não conhecermos a forma exata do funcional de troca-correlação, as diferentes gerações de aproximações oferecem um equilíbrio entre precisão, custo

e generalidade, e a escolha deve ser feita considerando o sistema em estudo.

3.2. Teorema de Bloch

O comportamento eletrônico em sólidos cristalinos é fortemente determinado pela periodicidade do potencial criado pelos núcleos e pelos elétrons de valência. Essa periodicidade deriva diretamente da estrutura cristalina, caracterizada pela rede de Bravais, definida por três vetores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 . Qualquer ponto equivalente em diferentes células do cristal pode ser obtido por um vetor de rede direta (equação 25),

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (25)$$

em que n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros.

De modo análogo, é possível definir uma rede recíproca, cujos vetores primitivos \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 , satisfazem a relação de ortogonalidade (equação 26),

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (26)$$

de forma que qualquer vetor recíproco possa ser escrito como (equação 27):

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (27)$$

com h , k e l inteiros. O conjunto de vetores \mathbf{G} define o espaço recíproco, no qual as propriedades eletrônicas de sólidos periódicos são convenientemente representadas.

3.3. Uso de ondas planas em cálculos de estrutura eletrônica de sólidos

O estudo da estrutura eletrônica de sólidos exige uma representação matemática adequada para a obtenção das funções de onda dos elétrons. Uma escolha natural e amplamente adotada nesse tipo de cálculo é o uso de ondas planas como funções de base.

A motivação central está baseada no teorema de Bloch, que afirma que em um potencial periódico, os estados eletrônicos podem ser escritos como o produto de uma onda plana e uma função com a periodicidade da rede cristalina.⁴⁵ Essa propriedade torna as ondas planas particularmente convenientes para sólidos, já que incorporam naturalmente a simetria translacional do cristal e permitem trabalhar diretamente no espaço recíproco. A Figura 16 apresenta uma ilustração esquemática representando uma onda circular, como aquelas que surgem ao atirarmos uma pedra em um lago, e um conjunto de ondas planas.

O teorema de Bloch é um resultado fundamental da mecânica quântica em potenciais periódicos. Ele estabelece que, para um elétron em um cristal ideal, onde o potencial externo satisfaz a periodicidade da rede (equação 28):

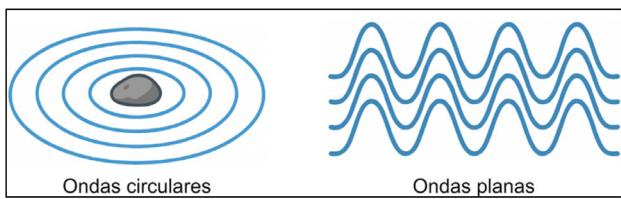


Figura 16. Representação de duas formas de onda, ondas circulares e planas

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}), \quad \mathbf{R} \in \{\text{vetores da rede direta}\} \quad (28)$$

as soluções da equação de Schrödinger de uma partícula (equação 29),

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (29)$$

podem ser escritas como de acordo com a equação 30:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (30)$$

em que \mathbf{k} é o vetor de Bloch, definido no espaço recíproco, e pertence à primeira zona de Brillouin, $u_{nk}(\mathbf{r})$ é uma função com a mesma periodicidade da rede cristalina (equação 31):

$$u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (31)$$

o índice n é o índice da banda, pois, para cada \mathbf{k} , existem vários estados possíveis.

Como as soluções diferem apenas por uma fase em translações da rede, todos os estados eletrônicos podem ser rotulados por um vetor \mathbf{k} dentro da primeira zona de Brillouin. O índice de banda n surge porque, para cada \mathbf{k} , existe uma gama de soluções discretas. Isso leva naturalmente à estrutura de bandas eletrônicas. A função periódica pode ser expandida em série de Fourier usando vetores da rede recíproca \mathbf{G} (equação 32):

$$u_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,k+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (32)$$

Assim, a onda completa toma a forma como descrita na equação 33:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,k+\mathbf{G}} e^{i(k+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (33)$$

Que é exatamente a forma usada em cálculos com bases de ondas planas.

O teorema de Bloch mostra que os elétrons em um cristal não podem ser descritos por ondas livres, mas sim por ondas moduladas pela periodicidade do cristal. Essa modulação gera zonas de energia permitidas e proibidas, que são as bandas e os gaps de energia.

A Figura 17 apresenta um modelo idealizado de estrutura de bandas, apresentando também o seu *band gap*. No diagrama de estrutura de bandas usualmente o valor 0 de energia é apresentado como o nível de Fermi, isso porque comumente faz-se o deslocamento desse valor de

energia para o zero, por padrão. Abaixo do nível de Fermi encontram-se as bandas de valência (curvas laranja e verde), e acima deste nível estão as bandas de condução (curvas azul e amarela).

É possível observar também uma pequena seta indicando o *band gap* de energia, que nesse caso é um *band gap* direto, ou seja, ocorre em um mesmo ponto de alta simetria, caso contrário, ele seria denominado de *band gap* indireto, na qual o caminho de menor energia entre bandas de valência e transição ocorreria entre diferentes pontos de alta simetria, por exemplo, de R para M.

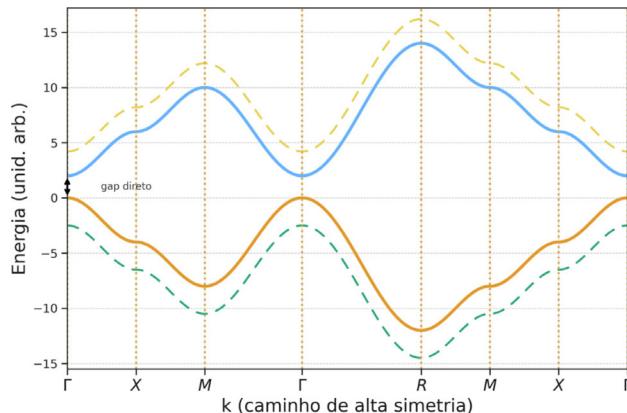


Figura 17. Estrutura de bandas idealizada

3.4. Zona de Brillouin

Ao estudar sólidos cristalinos, a análise da estrutura eletrônica se torna mais simples quando utilizamos o conceito de espaço recíproco, o qual é definido a partir da rede cristalina direta (no espaço real) e permite descrever de forma natural as propriedades de ondas que se propagam em meios periódicos, como é o caso dos elétrons em um potencial cristalino.

Dentro do espaço recíproco, surge o conceito fundamental de zona de Brillouin.⁴⁶ A primeira zona de Brillouin é definida como a célula de Wigner-Seitz da rede recíproca, isto é, a região ao redor da origem formada por todos os pontos que estão mais próximos do ponto $\mathbf{G} = 0$ (lembrando que \mathbf{G} são os vetores da rede recíproca) do que de qualquer outro vetor de rede recíproca. Em termos práticos, ela representa o domínio fundamental em que todos os vetores de onda \mathbf{k} podem ser escolhidos de forma única para descrever os estados eletrônicos do cristal.

Esse conceito está diretamente ligado ao teorema de Bloch, o qual mostra que as funções de onda em um cristal podem ser rotuladas por um vetor de Bloch \mathbf{k} . Como o espaço recíproco é periódico, bastaria considerar um único “bloco” desse espaço, a primeira zona de Brillouin, para obter toda a informação independente sobre a estrutura eletrônica. Assim, propriedades como as bandas de energia, as superfícies de Fermi e a densidade de estados são sempre estudadas dentro da primeira zona de Brillouin.

Do ponto de vista geométrico, a zona de Brillouin pode

assumir diferentes formas dependendo da simetria cristalina: um intervalo em uma rede unidimensional, um polígono em duas dimensões ou um poliedro convexo em três dimensões. Essas regiões refletem diretamente a simetria do cristal e servem como o cenário natural para o cálculo e a interpretação das propriedades eletrônicas dos sólidos.

3.5. Estrutura de bandas

Em um sólido cristalino, os elétrons se movem sob a ação de um potencial periódico criado pelos íons da rede. De acordo com o teorema de Bloch os estados eletrônicos podem ser escritos de acordo com a equação 27. A energia associada a cada estado é $En(k)$. Assim, para cada valor de \mathbf{k} existem múltiplos estados permitidos (bandas), que variam continuamente com \mathbf{k} . O gráfico de $En(k)$ ao longo de caminhos de alta simetria na zona de Brillouin é o que chamamos de estrutura de bandas.

Qual é a origem física das bandas? Nos átomos isolados, os elétrons ocupam níveis discretos de energia (1s, 2s, 2p, etc.). Quando os átomos se organizam em uma rede periódica as interações entre os orbitais atômicos de diferentes átomos fazem com que esses níveis se dividam em muitos estados próximos. Como o número de átomos em um cristal é enorme (da ordem do número de Avogadro), os níveis se tornam tão próximos que formam bandas quase contínuas de energia (Figura 18). Essas bandas representam as regiões de energia permitidas para os elétrons. Entre elas podem existir lacunas de energia (*band gaps*), que correspondem a energias proibidas.^{47,48}

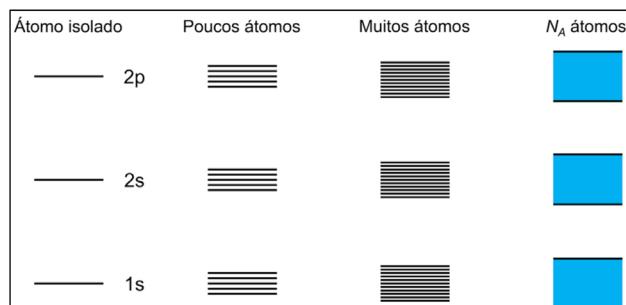


Figura 18. Representação esquemática da formação de bandas de energia, partindo do átomo isolado até um sistema com número de átomos muito elevado, da ordem do número de Avogadro (N_A)

A Figura 19 apresenta diagramas esquemáticos de estruturas de bandas para três classes de materiais: isolante, semicondutor e condutor (metálico). As bandas de valência estão apresentadas em laranja, enquanto as bandas de condução estão em azul, e a linha tracejada indica o nível de Fermi (E_F), que separa os estados ocupados dos desocupados em temperatura próxima do 0 K.

Para o isolante, a estrutura de bandas mostra uma separação entre as bandas de valência e condução, e apresenta um *gap* que é denominado direto, ou seja, o topo da banda de valência (VBM, *valence band maximum*) está localizado no mesmo ponto de alta simetria daquele onde

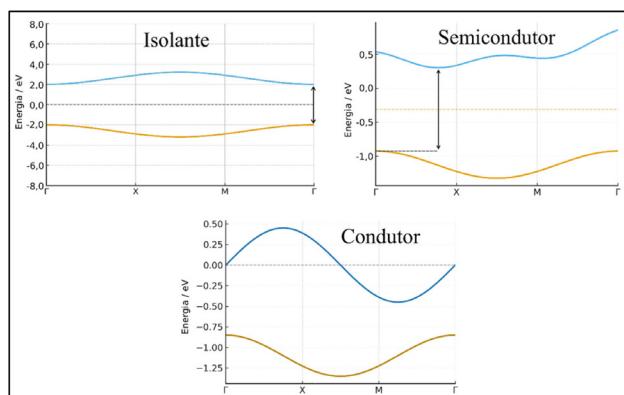


Figura 19. Representações de diagramas de estruturas de bandas para três classes de materiais: isolantes, semicondutores e condutores

ocorre o fundo da banda de condução (CBM, *conduction band minimum*), esse ponto de alta simetria é o ponto gama (Γ). E a magnitude desse *band gap* é elevada, como pode ser observada qualitativamente comparando os três diagramas.⁴⁹ Esse *gap* grande torna extremamente improvável a excitação térmica de elétrons para a banda de condução, mesmo em temperaturas elevadas. Assim, não há portadores de carga livre disponíveis, resultando em condutividade elétrica desprezível. Materiais como diamante ou óxidos iônicos são exemplos típicos de isolantes.^{50,51}

O semicondutor também apresenta uma separação clara entre a banda de valência e a banda de condução. O VBM está localizado em um ponto de simetria diferente daquele onde ocorre o CBM. Esse desalinhamento caracteriza o chamado *gap* indireto. Nesse caso, a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução requer não apenas a energia correspondente ao *gap*, mas também uma variação de momento cristalino. Essa variação só pode ser fornecida por uma interação com a rede cristalina, isto é, com a emissão ou absorção de um fônon.⁴⁹ Do ponto de vista prático, semicondutores com *gap* indireto, tal como o silício, são menos eficientes em processos ópticos de emissão de luz, mas são excelentes para eletrônica, já que o controle do *gap* permite aplicações em dispositivos como transistores, células solares e detectores.⁵² É importante destacar que tanto isolantes quanto semicondutores podem apresentar *band gaps* diretos ou indiretos; o que distingue esses materiais não é a natureza do *gap*, mas sim a amplitude da separação energética entre as bandas de valência e de condução.

Para o condutor, observa-se que a banda de condução cruza o nível de Fermi. Isso significa que, mesmo em temperaturas muito baixas, existem estados eletrônicos disponíveis muito próximos em energia, alguns ocupados, outros vazios. Essa característica garante que elétrons podem ser excitados com uma quantidade mínima de energia, permitindo a existência de elétrons livres de condução.⁵³ É essa disponibilidade imediata de estados que confere aos metais sua alta condutividade elétrica. Além disso, a presença de bandas parcialmente preenchidas explica por que metais não apresentam *gap* eletrônico, pois não existe

separação entre as bandas de valência e de condução, mas sim uma sobreposição ou continuidade entre elas.⁵⁴

4. Conclusões

Conceitos fundamentais da cristalografia, tais como elementos e operações de simetria, célula unitária, espaço recíproco, redes de Bravais e zonas de Brillouin, são apresentados e discutidos. Também é abordada a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e sua aplicação em cálculos de estrutura eletrônica em sistemas periódicos, isto é, sólidos cristalinos. São destacados desenvolvimentos teóricos e, sempre que possível, suas descrições fenomenológicas, de modo a evidenciar tanto o potencial quanto os desafios dessa metodologia.

Cabe destacar que se trata de uma área multi e interdisciplinar, que integra a física e química do estado sólido, a cristalografia e metodologias oriundas da mecânica quântica. Por essa razão, ainda é um campo relativamente pouco explorado, sobretudo por químicos. Esse material, portanto, tem como objetivo disseminar e esclarecer conceitos que frequentemente se apresentam de forma nebulosa para aqueles que pretendem iniciar seus estudos nesse domínio.

Os conceitos e métodos discutidos ao longo do trabalho, desde a descrição da simetria cristalina e das condições periódicas de contorno até a análise de bandas de energia pela Teoria do Funcional da Densidade, fornecem a base teórica para diversas aplicações práticas em ciência e engenharia de materiais. A compreensão detalhada da relação entre estrutura e propriedades eletrônicas é essencial, por exemplo, para o desenvolvimento de novos semicondutores, catalisadores e compostos porosos do tipo redes metalorgânicas (MOFs – *Metal-Organic Frameworks*), bem como para a interpretação de dados experimentais de difração. Assim, o presente estudo contribui não apenas como um texto de caráter didático, mas também como um referencial conceitual aplicável ao planejamento e à análise de experimentos em química do estado sólido.

Dessa maneira, esperamos alcançar o maior número possível de leitores, apresentando o conteúdo da forma didática e representativa, contribuindo para a popularização e valorização de uma área da ciência extremamente rica e com enorme potencial de aplicação em diversas frentes de pesquisa.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento FAPEMIG, CAPES (código de financiamento 001) e CNPq (Projetos: 307755/2025-8 e 308785/2023-1) pelos recursos financeiros que permitem desenvolver nossas pesquisas científicas.

Referências Bibliográficas

1. Amsler, M.; Flores-Livas, J. A.; Marques, M. A. L.; Botti, S.; Goedecker, S.; Prediction of a novel monoclinic carbon allotrope. *The European Physical Journal B* **2013**, 86, 383. [\[Crossref\]](#)
2. Hirsch, A.; A Review of “Carbon Materials and Nanotechnology”. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2011**, 548, 297. [\[Crossref\]](#)
3. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C.; *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press: Cambridge, 1996. [\[Crossref\]](#)
4. Li, M.; Deng, T.; Zheng, B.; Zhang, Y.; Liao, Y.; Zhou, H.; Effect of Defects on the Mechanical and Thermal Properties of Graphene. *Nanomaterials* **2019**, 9, 347. [\[Crossref\]](#)
5. Remy, E.; Cahen, S.; Malaman, B.; Ghanbaja, J.; Bellouard, C.; Medjahdi, G.; Desforges, A.; Fontana, S.; Gleize, J.; Vigolo, B.; Hérold, C.; Quantitative investigation of mineral impurities of HiPco SWCNT samples: Chemical mechanisms for purification and annealing treatments. *Carbon* **2015**, 93, 933. [\[Crossref\]](#)
6. Begtrup, G. E.; Ray, K. G.; Kessler, B. M.; Yuzvinsky, T. D.; Garcia, H.; Zettl, A.; Extreme thermal stability of carbon nanotubes. *Physica Status Solidi B* **2007**, 244, 3960. [\[Crossref\]](#)
7. Odom, T. W.; Huang, J-L.; Kim, P.; Lieber, C. M.; Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 2794. [\[Crossref\]](#)
8. Wang, Y.; Li, M.; Gu, Y.; Zhang, X.; Wang, S.; Li, Q.; Zhang, Z.; Tuning carbon nanotube assembly for flexible, strong and conductive films. *Nanoscale* **2015**, 7, 3060. [\[Crossref\]](#)
9. Tea, N. H.; Yu, R. C.; Salamon, M. B.; Lorents, D. C.; Malhotra, R.; Ruoff, R. S.; Thermal conductivity of C60 and C70 crystals. *Applied Physics A Solids and Surfaces* **1993**, 56, 219. [\[Crossref\]](#)
10. Wang, X.; Liman, C. D.; Treat, N. D.; Chabiny, M. L.; Cahill, D. G.; Ultralow thermal conductivity of fullerene derivatives. *Physical Review B* **2013**, 88, 075310. [\[Crossref\]](#)
11. Chen, L.; Wang, X.; Kumar, S.; Thermal Transport in Fullerene Derivatives Using Molecular Dynamics Simulations. *Scientific Reports* **2015**, 5, 12763. [\[Crossref\]](#)
12. Yamanaka, S.; Kini, N. S.; Kubo, A.; Jida, S.; Kuramoto, H.; Topochemical 3D polymerization of C60 under high pressure at elevated temperatures. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 4303. [\[Crossref\]](#)
13. Carlisle, J.; Auciello, O.; Ultrananocrystalline Diamond. Properties and Applications in Biomedical Devices. *The Electrochemical Society Interface* **2003**, 12, 28. [\[Crossref\]](#)
14. Atkins, P. W.; Jone, L.; Laverman, L.; *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*, 7a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2018.
15. Tilley, R.; *Crystals and Crystals Structures*, John Wiley & Sons Ltda: West Sussex, 2006.
16. Ladd, M. F. C.; Palmer, R. A.; *Structure Determination by X-ray Crystallography*, 4a. ed., Springer: New York, 2003.
17. Miller, W. H.; *A Treatise on Crystallography*, For J. & J. J. Deighton: London, 1839.
18. Hammond, C.; *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press: New York, 2009.

19. Ewald, P. P.; The “reciprocal lattice” in structure theory. *Zeitschrift für Kristallographie* **1921**, *56*, 129.
20. Hahn, T.; Shmueli, U.; Wilson, A. J. C.; *Crystallography IUp. International Tables for Crystallography*, D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, 1984.
21. Wigner, E.; Seitz, F.; On the Constitution of Metallic Sodium. *Physical Review* **1933**, *43*, 804. [\[Crossref\]](#)
22. Evestrov, R. A.; Smirnov, V. P.; Special Points of the Brillouin-Zone and Their Use in the Solid-State Theory. *Physica Status Solidi B* **1983**, *119*, 9. [\[Crossref\]](#)
23. Kettle, S. F. A.; *Symmetry and Structure: Readable Group Theory for Chemists*, Wiley: New Delhi, 2008.
24. Jones, R. O.; Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Reviews of Modern Physics* **2015**, *87*, 897. [\[Crossref\]](#)
25. Hohenberg, P.; Kohn, W.; Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, *136*, B864. [\[Crossref\]](#)
26. Maschio, L.; Usvyat, D.; Accurate ab initio calculation of the cohesive energies of molecular crystals. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **2010**, *A66*, s74. [\[Crossref\]](#)
27. Kresse, G.; Furthmuller, J.; Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **1996**, *54*, 11169. [\[Crossref\]](#)
28. Giannozzi, P.; Baseggio, O.; Bonfà, P.; Brunato, D.; Car, R.; Carnimeo, I.; Cavazzoni, C.; Gironcoli, S.; Delugas, P.; Ruffino, F. F.; Ferretti, A.; Marzari, N.; Timrov, I.; Urru, A.; Baroni, S.; Quantum ESPRESSO toward the exascale. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*, 154105. [\[Crossref\]](#)
29. Gonze, X.; Amadon, B.; Antonius, G.; Arnardi, F.; Baguet, L.; Beuken, J.-M.; Bieder, J.; Bottin, F.; Bouchet, J.; Bousquet, E.; Brouwer, N.; Bruneval, F.; Brunin, G.; Cavignac, T.; Charraud, J.-B.; Chen, W.; Côté, M.; Cottenier, S.; Denier, J.; Geneste, G.; Zwanziger, J. W.; The Abinitproject: Impact, environment and recent developments. *Computer Physics Communications* **2020**, *248*, 107042. [\[Crossref\]](#)
30. Romero, A. H.; Allan, D. C.; Amadon, B.; Antonius, G.; Applencourt, T.; Baguet, L.; Bieder, J.; Bottin, F.; Bouchet, J.; Bousquet, E.; Bruneval, F.; Brunin, G.; Caliste, D.; Côté, M.; Denier, J.; Dreyer, C.; Ghosez, P.; Giantomassi, M.; Gillet, Y.; Gingras, O.; Hamann, D. R.; Hautier, G.; Jollet, F.; Jomard, G.; Martin A.; Miranda, H. P. C.; Naccarato, F.; Petretto, G.; Pike, N. A.; Planes, V.; Prokhortenko, S.; Rangel, T.; Ricci, F.; Rignanese, G.-M.; Royo, M.; Stengel, M.; Torrent, M.; Setten, M. J.; Troeye, B. V.; Verstraete, M. J.; Wiktor, J.; Zwanziger, J. W.; Gonze, X.; ABINIT: Overview and focus on selected capabilities. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*, 124102. [\[Crossref\]](#)
31. Blaha, P.; Schwarz, K.; Tran, F.; Laskowski, R.; Madsen, G. K. H.; Marks, L. D.; WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*, 074101. [\[Crossref\]](#)
32. Johnson, N. F.; Reina, M.; The accuracy of the Hartree-Fock approximation for quantum dots. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1992**, *4*, L623. [\[Crossref\]](#)
33. Brandenburg, J. G.; Grimme, S.; Accurate Modeling of Organic Molecular Crystals by Dispersion-Corrected Density Functional Tight Binding (DFTB). *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 1785. [\[Crossref\]](#)
34. Cutini, M.; Civalleri, B.; Ugliengo, P.; Cost-Effective Quantum Mechanical Approach for Predicting Thermodynamic and Mechanical Stability of Pure-Silica Zeolites. *ACS Omega* **2019**, *4*, 1838. [\[Crossref\]](#)
35. Kohn, W.; Sham, L. J.; Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **1965**, *140*, A1133. [\[Crossref\]](#)
36. Perdew, J. P.; Schmidt, K.; *International Conference on Density Functional Theory and its Applications to Materials*, Antwerp, Belgium, 2001.
37. Smiga, S.; Constantin, L. A.; Unveiling the Physics Behind Hybrid Functionals. *The Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124*, 5606. [\[Crossref\]](#)
38. Ceperley, D. M.; Alder, B. J.; Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters* **1980**, *45*, 566. [\[Crossref\]](#)
39. Perdew, J. P.; Zunger, A.; Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B* **1981**, *23*, 5048. [\[Crossref\]](#)
40. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865. [\[Crossref\]](#)
41. Perdew, J. P.; Wang, Y.; Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* **1992**, *45*, 13244. [\[Crossref\]](#)
42. Sun, J.; Ruzsinszky, A.; Perdew, J. P.; Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional. *Physical Review Letters* **2015**, *115*, 036402. [\[Crossref\]](#)
43. Adamo, C.; Barone, V.; Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 6158. [\[Crossref\]](#)
44. Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M.; Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 8207. [\[Crossref\]](#)
45. Bloch, F.; ber die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik* **1929**, *52*, 555. [\[Crossref\]](#)
46. Monkhorst, H. J.; Pack, J. D.; Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B* **1976**, *13*, 5188. [\[Crossref\]](#)
47. Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D.; *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston: Orlando, 1976.
48. Kittel, C.; *Introduction to Solid State Physics*, Wiley: New Jersey, 2005.
49. Onida, G.; Reining, L.; Rubio, A.; Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches. *Reviews of Modern Physics* **2002**, *74*, 601. [\[Crossref\]](#)
50. Zhu, X.; Louie, S. G.; Quasiparticle band structure of thirteen semiconductors and insulators. *Physical Review B* **1991**, *43*, 14142. [\[Crossref\]](#)
51. Surh, M. P.; Chacham, H.; Louie, S. G.; Quasiparticle excitation energies for the F-center defect in LiCl. *Physical Review B* **1995**, *51*, 7464. [\[Crossref\]](#)
52. Freysoldt, C.; Grabowski, B.; Hickel, T.; Neugebauer, J.; Kresse, G.; Janotti, A.; Walle, C. G. V.; First-principles calculations for

point defects in solids. *Reviews of Modern Physics* **2014**, *86*, 253. [\[Crossref\]](#)

53. Tosima, S.; Quinn, J. J.; Lampert, M. A.; Effect of Collisions on the Magnetoconductivity Tensor of a Quantum Plasma. *Physical Review* **1965**, *137*, A883. [\[Crossref\]](#)

54. Kohn, W.; Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics* **1999**, *71*, 1253. [\[Crossref\]](#)