



UCS

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Júlia Flach Boff Manfro

Efeitos relativísticos, equação de estado e transições de fase induzidas por altas pressões no aureto de césio

Caxias do Sul
2023

Júlia Flach Boff Manfro

Efeitos relativísticos, equação de estado e transições de fase induzidas por altas pressões no aureto de cério

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Cláudio A. Perottoni

Caxias do Sul
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

M276e Manfro, Júlia Flach Boff

Efeitos relativísticos, equação de estado e transições de fase induzidas por altas pressões no aureto de céσιο [recurso eletrônico] / Júlia Flach Boff Manfro. – 2023.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2023.

Orientação: Cláudio Antônio Perottoni.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Aureto de céσιο. 2. Metais compostos de transição. 3. Alta pressão (Tecnologia). 4. Compostos metálicos. 5. Ciência dos materiais. I. Perottoni, Cláudio Antônio, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 546-3-36

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

Júlia Flach Boff Manfro

Efeitos relativísticos, equação de estado e transições de fase induzidas por altas pressões no aureto de cério

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 19 de junho de 2023

Banca Examinadora

Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni (orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. André Luis Martinotto
Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Fernanda Miotto
Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Karen Pinto Ribeiro
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

AGRADECIMENTO

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Juraci e Luciana, por serem exemplo de dedicação e resiliência, por sempre incentivarem os meus estudos e acreditaram na minha capacidade de superar os obstáculos da vida. Ao meu marido, Bernardo, por estar sempre ao meu lado e pelo apoio e encorajamento constantes durante toda essa jornada.

Agradeço ao meu orientador, Cláudio Perottoni, pela confiança depositada em mim para a construção deste projeto. Obrigada por toda paciência, empenho e orientação inestimáveis ao longo dessa caminhada. Ao meu colega de pesquisa, Giovani Rech, pelas valiosas contribuições, seus conhecimentos fizeram grande diferença no resultado final deste trabalho.

Agradeço também o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Programa de Apoio a Núcleos de Excelência (PRONEX), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

Por fim, este projeto não seria possível sem os recursos computacionais oferecidos pelo Centro de Computação Científica (NCC/GridUNESP), Universidade Estadual de São Paulo (UNESP) e pelo Centro Nacional de Supercomputação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CESUP/UFRGS). Agradeço também ao Ney Lemke (Departamento de Física e Biofísica, IBB/UNESP), que concedeu acesso aos recursos computacionais do NCC/GridUNESP.

RESUMO

O auroto de cério (CsAu) é um composto formado por dois metais que exibe propriedades tanto de um sal iônico quanto de um semicondutor. Neste trabalho, foi explorada a influência de efeitos relativísticos na estrutura e compressibilidade do CsAu, bem como o impacto de altas pressões em seu *gap* eletrônico e a potencial transição para um estado condutor a partir de simulações computacionais. O CsAu tem volume molar e módulo volumétrico que seguem a mesma tendência exibida pelos haletos alcalinos. A inclusão de efeitos relativísticos desencadeia uma redução no volume da célula unitária do composto e aumenta seu módulo volumétrico. Além disso, foi observado que a aplicação de alta pressão pode induzir uma transição de fase para uma estrutura $P4/mmm$, e que efeitos relativísticos levam a um aumento na pressão de transição. Os resultados também sugerem que o CsAu na estrutura do tipo CsCl torna-se metálico próximo a 31,5 GPa. Embora os efeitos relativísticos sozinhos não possam explicar a natureza iônica e semicondutora do CsAu, conclui-se que eles desempenham um papel significativo na determinação de seu comportamento.

Palavras-chave: Auroto de cério. Efeitos relativísticos. Altas pressões.

ABSTRACT

Cesium auride (CsAu) is an intriguing compound formed by two metals that exhibits properties of both an ionic and a semiconductor salt. In this study, we employ computer simulations to explore the influence of relativistic effects on the structure and compressibility of CsAu, as well as the impact of high pressures on its electronic gap and the potential transition to a conducting state. CsAu has a molar volume and bulk modulus that follows the same trend exhibited by the alkali halides. The inclusion of relativistic effects triggers a reduction in CsAu unit-cell volume and increases bulk modulus. Moreover, we observe that the application of high pressure can induce a phase transition to a P4/mmm structure, and that relativistic effects lead to an increase in the transition pressure. Our simulations also suggest that CsAu in the CsCl-type structure becomes metallic near 31.5 GPa. While we acknowledge that relativistic effects alone cannot account for the ionic and semiconductor nature of CsAu, we conclude that they play a significant role in determining its behaviour.

Keywords: Cesium auride. Relativistic effects. High pressure.

Lista de Figuras

2.1.1	Estrutura da cela unitária do CsAu	11
2.1.2	(a) Solução de CsAu em amônia líquida e (b) CsAu amarelo recristalizado da amônia líquida junto de CsAu-NH ₃ azul escuro.	12
2.3.1	Esquema do cálculo SCF	15
2.3.2	Comparação de uma função de onda no potencial de Coulomb do núcleo (azul) com a do pseudopotencial (vermelho). Ambas coincidem acima de um certo raio de corte r_c	17
2.3.3	Esquema da geometria da <i>muffin-tin</i>	18
3.1.1	Diagrama apresentando a sequência geral de cálculos e análises realizados.	23
4.1.1	Ajuste da equação de Rose-Vinet (linha contínua) aos dados obtidos nas aproximações NR, SR e FR (círculos), com o funcional GGA PBEsol, e sua comparação em termos da energia e da pressão.	24
4.1.2	Valores de B_0 e V_0 calculados para o CsAu em condições NR, SR e FR, em comparação com a reta $\log B_0$ - $\log V_0$ de (a)haletos de metais alcalinos e (b)haletos de cério, onde V_0 é o volume da cela unitária.	27
4.2.1	CsAu na estrutura $P4/mmm$	28
4.2.2	Energia total estimada <i>versus</i> volume da cela unitária (círculos) e a equação de Rose-Vinet ajustada (linhas contínuas) para a fase $P4/mmm$ nas aproximações NR e FR.	28
4.2.3	Diferença na entalpia estática entre as estruturas $P4/mmm$ e $Pm\bar{3}m$ do CsAu em função da pressão nas aproximações NR e FR.	29
4.3.1	Contribuições do ouro e do cério para a estrutura de bandas do CsAu próximo ao nível de Fermi, na condição SR, a 0 GPa (cima) e 31,5 GPa (baixo).	30
4.3.2	Comparação da densidade de estados entre as condições NR e SR para o orbital s a pressão zero.	31
4.3.3	Valores de transferência de carga para o CsAu, nas condições NR e FR, de P=0 a P=140 GPa.	32

Lista de Tabelas

- 4.1.1 Parâmetro de equilíbrio (a_0), módulo de volume (B_0) e sua derivada (B'_0) para o CsAu a partir de cálculos com o funcional GGA, nas aproximações não-relativística (NR), relativística escalar (SR), e totalmente relativística (FR). Os valores entre parênteses representam as incertezas nas últimas casas decimais. 25
- 4.2.1 Parâmetros de equilíbrio (a_0 e c_0), módulo volumétrico (B_0), e sua derivada (B'_0) para o CsAu na estrutura $P4/mmm$ a partir de cálculos NR and FR. Os valores entre parênteses representam as incertezas nas últimas casas decimais. 29

Sumário

1	Introdução	10
2	Fundamentação Teórica	11
2.1	O aureto de césio	11
2.2	Efeitos da aplicação de altas pressões	12
2.3	Cálculos de primeiros princípios	13
2.3.1	Teoria do Funcional da Densidade	14
2.3.2	Funcionais de troca e correlação	15
2.3.3	Métodos pseudopotenciais	16
2.3.4	Métodos <i>all electron</i>	17
2.4	Efeitos relativísticos nos materiais	19
2.4.1	Inclusão dos efeitos relativísticos em cálculos DFT	20
3	Metodologia	21
3.1	Cálculos e funcionais	21
3.1.1	Otimização dos parâmetros de cálculo	21
3.1.2	Equação de estado	21
3.1.3	Estrutura eletrônica	22
3.1.4	Transferência de carga	23
4	Resultados	24
4.1	Equação de estado	24
4.1.1	Relação entre módulo volumétrico (B_0) e volume (V)	26
4.2	Transição de fase em alta pressão	27
4.3	Estrutura eletrônica	30
5	Conclusão	33
	Referências	34
A	EXEMPLO DE ARQUIVO DE ENTRADA PARA CÁLCULOS COM EXCITING	39
B	ARQUIVO ESPÉCIE DO OURO	40
C	ARQUIVO ESPÉCIE DO CÉSIO	42
D	RESULTADOS DOS TESTES DE CONVERGÊNCIA COM EXCITING	43

1 Introdução

O auroto de césio (CsAu) é um dos principais compostos a incorporar o ouro como um ânion monoatômico [1]. Essa peculiaridade intriga cientistas e pesquisadores, uma vez que, apesar de ser composto por dois elementos metálicos, ele se afasta das típicas características metálicas, tais como brilho, maleabilidade e condutibilidade elétrica. Pelo contrário, o CsAu exibe um comportamento mais próximo ao de um sal iônico e semiconductor, como evidenciado em trabalhos anteriores [2, 3]. Seu comportamento intrigante tornou-o objeto de estudo de diversos trabalhos, particularmente sobre os efeitos da relatividade e da pressão nas suas propriedades.

À medida que a ciência dos materiais avança, a simulação computacional evolui como uma ferramenta indispensável no estudo das propriedades dos materiais. Essa técnica oferece a capacidade de prever e compreender o comportamento de uma vasta gama de compostos, preenchendo lacunas que frequentemente se apresentam quando certas propriedades se mostram desafiadoras e/ou as condições de ambiente desejadas não podem ser alcançadas, representando uma alternativa valiosa para a obtenção de dados em situações em que a experimentação convencional é inviável.

Nesse sentido, as técnicas de simulação computacional representam grande vantagem no que se refere ao controle de condições de ambiente, como a pressão. Trabalhos envolvendo altas pressões vêm se tornando recursos importantes no estudo da estequiometria, geometria e propriedades físicas de compostos químicos e, na última década, propriedades de vários materiais foram previstas e posteriormente verificadas por experimentos de alta pressão [4]. Além disso, os parâmetros de simulação também podem ser ajustados para incorporar condições relacionadas à relatividade, permitindo o exame de materiais em diferentes cenários relativísticos e adicionando mais uma dimensão à compreensão de seus comportamentos.

Neste trabalho, recorreremos a simulações computacionais para investigar a influência dos efeitos relativísticos na estrutura e compressibilidade do CsAu, bem como o impacto das altas pressões no *gap* eletrônico do composto, além da busca por estruturas estáveis em diferentes pressões e a possível transição para um estado condutor. Compreender essas interações complexas entre a relatividade, a pressão e as propriedades do CsAu é fundamental para avançar no conhecimento sobre esse intrigante composto e suas aplicações potenciais.

2 Fundamentação Teórica

2.1 O aureto de céσιο

O aureto de céσιο foi relatado pela primeira vez em 1943 por Sommer [5] e é um dos principais compostos a conter o ouro como um ânion monoatômico. Possui uma estrutura cúbica de corpo centrado do tipo cloreto de céσιο, grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (221), onde os íons Cs e Au ocupam as posições $(0, 0, 0)$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, respectivamente. Para o parâmetro de rede foi encontrado o valor experimental de $4,263\text{\AA}$ [2, 6], em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Apesar de ser formado por dois metais, o CsAu carece de propriedades metálicas, como brilho, maleabilidade e condutividade elétrica, apresentando propriedades típicas de um sal iônico e semicondutor [2, 3, 7].

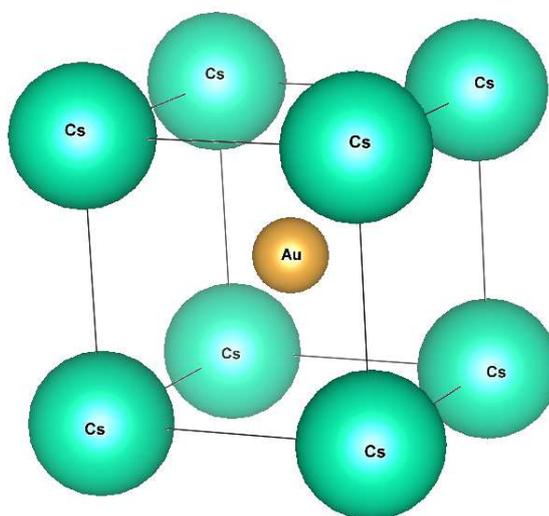


Figura 2.1.1: Estrutura da célula unitária do CsAu

Uma forma de obter auro de céσιο é dissolvendo ouro em uma solução de céσιο e amônia líquidos [1]. A solução resultante permanece estável por pelo menos vários dias, desde que o recipiente, o solvente e a atmosfera de gás utilizada sejam estritamente inertes. Ao evaporar lentamente o solvente de amônia, forma-se um precipitado cristalino azul (como registrado na Figura 2.1.2) e, acima da temperatura de 225 ± 5 K, a então redução de defeitos forma CsAu amarelo brilhante. No entanto, logo ao entrar em contato com água, o composto reage rapidamente, formando hidróxido de céσιο, ouro metálico e hidrogênio gasoso.

Em outro estudo experimental com auro de céσιο [2] foram produzidos filmes finos de CsAu na parede de tubos cilíndricos de vidro (ou quartzo) no vácuo. Os filmes foram preparados expondo uma camada de ouro ao vapor de céσιο a $423-473$ K até que a reação estivesse completa.

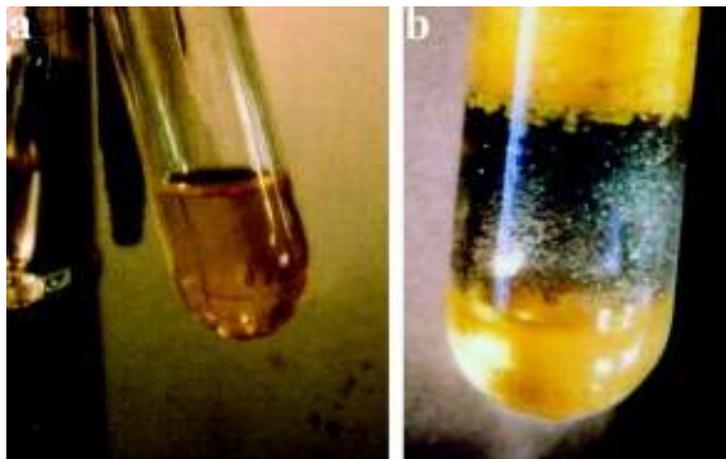


Figura 2.1.2: (a) Solução de CsAu em amônia líquida e (b) CsAu amarelo recristalizado da amônia líquida junto de CsAu·NH₃ azul escuro.
Adaptado de [8].

O valor experimental encontrado para o *gap* entre as bandas do CsAu é de aproximadamente 2,6 eV [2, 3], que é um valor característico de semicondutores. Evidências da natureza semicondutora do auroto de céσιο também foram obtidas a partir de dados de absorção óptica [2], onde as mudanças na absorção observadas são esperadas na conversão de um material metálico em um semicondutor. O posterior trabalho realizado por Wooten e Condas, a partir de medidas na resistividade do composto, também define o CsAu como um semicondutor do tipo *n* [7].

Outro indício dessa propriedade é a grande contração de volume observada no composto estequiométrico de CsAu e que não pode ser explicada simplesmente por efeitos geométricos de empacotamento [9]. Este resultado também é consistente com a suposição de que o CsAu, a pressão ambiente, é um composto iônico.

O comportamento iônico do auroto de céσιο poderia ser explicado pela grande diferença entre as eletronegatividades dos dois elementos, com o céσιο possuindo a menor (0,4715 eV) e o ouro, a maior (2,3086 eV) entre todos os metais [10]. Um estudo anterior sobre a molécula de CsAu estima uma transferência de carga na faixa de 0,5 a 0,955 e para o ouro [11]. No entanto, o grau da contribuição relativística para essa transferência de carga ainda não foi propriamente avaliada.

2.2 Efeitos da aplicação de altas pressões

Sabe-se que a aplicação de pressão pode reordenar níveis de energia orbital atômica e modificar propriedades eletrônicas de materiais. No caso de metais alcalinos, como o céσιο, a aplicação de pressão é capaz de gerar uma hibridização orbital (por exemplo, transições eletrônicas *s-p*, *s-d* ou *p-d*) que modifica fortemente sua reatividade química [12], o que também aumenta a probabilidade de se encontrar aurotos de metais alcalinos com estequiometrias incomuns em pressões muito maiores que a pressão ambiente.

Um estudo sobre os diferentes diagramas de fase de alta pressão entre os fluoretos de ouro, cobre e prata [13] sugere grande contribuição dos efeitos relativísticos do Au na estequiometria e estabilização dos compostos. Especificamente, as composições mais ricas em flúor nos sistemas Ag-F e Cu-F são AgF_4 e CuF_4 , as quais necessitam pressões muito mais altas para se estabilizar em comparação com AuF_4 . Isso significa que, devido aos efeitos relativísticos, os elétrons internos do ouro são quimicamente mais ativos do que os do cobre e a prata. Em metais de transição $5d$, como Pt e Au, que agem como ânions em compostos como CsAu e Cs_2Pt devido a fortes efeitos relativísticos, a pressão pode estender ainda mais seus estados de ionicidade incomuns [14].

Outros trabalhos envolvendo altas pressões reportaram que K e Cs se comportam como metais de transição por conta da transferência de carga eletrônica $s-d$ induzida por pressão [15, 16]. No geral, diversos trabalhos [17, 18, 19] mostram que a metalização parece ser o destino final da grande maioria dos materiais sob pressões extremas. Algumas exceções incluem elementos como o Ni e o Na, que podem teoricamente se tornar isolantes [20, 21]. No caso do auroto de cério, acredita-se que o efeito das altas pressões pode se sobrepor aos efeitos relativísticos, tornando-o um composto condutor [22]. Cálculos da estrutura de bandas do CsAu também mostram que, à medida que a constante de rede da cela unitária diminui, todas as bandas se tornam mais largas e sua sobreposição aumenta até o ponto em que o composto se torna metálico [23].

A alta pressão também é conhecida por induzir instabilidade estrutural em materiais, podendo causar uma transição de fase. Em compostos iônicos, especificamente em aletos de metais alcalinos, foi observado que a estrutura do tipo CsCl é instável em alta pressão e transições de fase para uma estrutura tetragonal foram encontradas para CsCl a uma pressão de 65 GPa [24], para CsBr entre 44,5 GPa e 53 GPa [25, 24], e para CsI entre 35 GPa e 40 GPa [26, 27]. Para este último, a fase tetragonal encontrada possui uma estrutura $P4/mmm$.

No caso do CsAu, cálculos da energia total sugerem uma transição de fase induzida por pressão da estrutura $Pm\bar{3}m$ para estrutura $Fd\bar{3}m$ (do tipo NaI) a uma pressão de aproximadamente 4,5 GPa [28]. Em outro trabalho, a transição de fase do CsAu sob pressão foi explorada através da análise da espectroscopia de Mössbauer e, embora sua fase em alta pressão não tenha sido expressamente definida, as divisões do quadrupole da linha do CsAu descartam a estrutura $Fd\bar{3}m$ sugerida anteriormente [29]. Já outro estudo DFT propõe uma transição de primeira ordem para o CsAu da estrutura cúbica $Pm\bar{3}m$ para a estrutura ortorrômbica $Cmcm$ a uma pressão de aproximadamente 10 GPa [30].

2.3 Cálculos de primeiros princípios

Métodos de primeiros princípios (também chamados *ab initio*), permitem a exploração de sistemas físicos sem a necessidade de dados experimentais. Em uma de suas formas, esses métodos utilizam aproximações para resolver a equação de Schrödinger. Proposta por Erwin

Schrödinger, em 1925, em sua forma independente do tempo essa equação pode ser escrita como [31]

$$\hat{H}\Psi(r_1, \dots, r_n) = E\Psi(r_1, \dots, r_n) \quad (2.3.1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano, Ψ a função de onda e E a energia total do sistema.

O operador hamiltoniano \hat{H} contém todas as possíveis interações dentro do sistema: interações de Coulomb elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo, além das energias cinéticas de cada partícula. Para cada tipo de interação é associada uma energia, que corresponde a um termo do hamiltoniano, de modo que \hat{H} é o operador ao qual corresponde a energia total, e pode ser representado também na forma

$$\hat{H} = \hat{T}_0 + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} + \hat{E}_{ii} \quad (2.3.2)$$

onde \hat{T}_0 é o operador de energia cinética do sistema, \hat{V}_{ext} denota os potenciais externos dos íons, \hat{V}_{int} o potencial interno entre os elétrons e \hat{E}_{ii} descreve a interação íon-íon.

Mesmo que fosse possível obter a solução exata da equação de Schrödinger para um conjunto de elementos pesados, ela seria deficiente na medida em que não considera a influência dos efeitos relativísticos. Quem conseguiu inserir a relatividade na mecânica quântica foi Paul Dirac, em 1928, através de uma equação de onda relativística cujas soluções descrevem tanto os pósitrons quanto os elétrons, bem como o spin [32]. Uma das principais formas de cálculo de primeiros princípios consiste na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês, *Density Functional Theory*), conforme apresentado a seguir.

2.3.1 Teoria do Funcional da Densidade

DFT é uma teoria de estruturas eletrônicas no estado fundamental baseada na densidade eletrônica, $\rho(r)$, no lugar da função de onda de muitos elétrons. O método se baseia nos teoremas de Hohenberg e Kohn [31], que demonstram que as propriedades do estado fundamental de um sistema podem ser determinadas exclusivamente por sua densidade eletrônica, que depende de apenas três coordenadas espaciais. A relação entre a função de onda de um sistema e sua densidade eletrônica é bijetora [31] de forma que, assim como uma função de onda representa uma única densidade eletrônica, o contrário também é válido. Em um sistema de elétrons em equilíbrio, a densidade eletrônica pode ser descrita por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.3.3)$$

onde r é a posição e φ_i são as n soluções de menor energia das equações de Kohn-Sham. As equações de Kohn-Sham [31] podem ser consideradas formas alternativas para a equação de Schrödinger (ou de Dirac, no caso relativístico) para um sistema fictício de partículas não-interagentes, podendo ser escritas como

$$\hat{H}_{KS}\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.3.4)$$

com ε_i sendo a energia e

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{E}_{ext} + \hat{E}_H + \hat{E}_{xc} \quad (2.3.5)$$

onde, similarmente a equação de Schrödinger, \hat{T}_0 representa a energia cinética de uma partícula isolada, \hat{E}_{ext} é a energia de Coulomb no potencial externo gerado pelo núcleo, \hat{E}_H é a energia de Hartree (energia de Coulomb dessa partícula no potencial gerado pelas partículas restantes do sistema), e \hat{E}_{xc} é a energia de troca e correlação. O operador \hat{E}_{xc} é escrito na forma de um funcional da densidade eletrônica, cuja expressão exata é desconhecida. As diferentes aproximações deste funcional são tratadas na literatura como LDA (*Local Density Approximation*), GGA (*Generalized Gradient Approximation*), meta-GGA, entre outras, descritas na Seção 2.3.2.

Não há uma maneira direta de obter a densidade eletrônica de um sistema, então isso é feito através de cálculos de campo autoconsistentes (SCF, do inglês, *self-consistent field*), um método iterativo que segue o esquema representado na Figura 2.3.1.

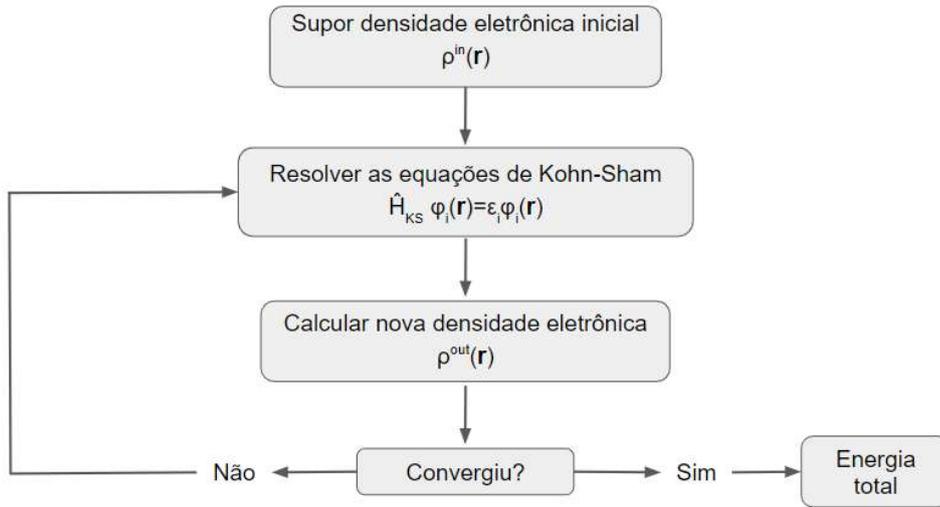


Figura 2.3.1: Esquema do cálculo SCF

2.3.2 Funcionais de troca e correlação

As aproximações mais simples para a energia de troca e correlação \hat{E}_{xc} são a *Local Density Approximation* (LDA) e a *Generalized Gradient Approximation* (GGA). LDA assume que a energia de troca e correlação em um ponto r é igual àquela de um gás de elétrons uniforme que possui a mesma densidade eletrônica no ponto r . Já GGA relaxa essa condição descrevendo a energia de troca e correlação em termos da densidade de carga eletrônica $\rho(r)$ e de seu gradiente $\nabla\rho(r)$, geralmente permitindo a obtenção de melhores resultados [33].

Funcionais LDA e GGA são compatíveis para densidades eletrônicas cuja faixa de energia de troca e correlação em torno de um elétron é suficientemente localizada. No entanto, se as interações de Coulomb em um sistema são fortes, competindo com os termos cinéticos, correções para além da densidade eletrônica tornam-se necessárias. O funcional meta-GGA, por exemplo, utiliza da densidade de energia cinética dos orbitais de Kohn-Sham, além da densidade eletrônica e seu gradiente, sem aumento significativo no custo computacional [34].

Embora as aproximações citadas acima sejam capazes de estimar diversas propriedades de materiais com precisão, muitas outras, como energias de atomização, estruturas de bandas e frequências de vibração são calculadas mais precisamente com funcionais híbridos. Estes últimos são construídos incorporando parte da energia de troca exata da teoria de Hartree-Fock [35].

As funções $\varphi_i(\mathbf{r})$ (Eq. 2.3.4) são representadas como uma expansão em funções base que permite escrever as equações de Kohn-Sham na forma de um sistema de equações algébricas adequadas para implementação computacional. As funções base costumam ser expressas na forma de orbitais atômicos ou ondas planas. Como essas últimas são periódicas e matematicamente simples, são mais utilizadas para sistemas sólidos. A desvantagem de uma expansão em ondas planas é o grande número necessário para uma descrição adequada das funções de onda, principalmente nas regiões próximas ao núcleo atômico, onde elas oscilam rapidamente [31]. Para superar este problema, há duas alternativas: métodos pseudopotenciais e métodos *all electron*.

2.3.3 Métodos pseudopotenciais

Nessa abordagem, as propriedades de moléculas ou sólidos são calculadas assumindo que o núcleo e os elétrons próximos a ele não estão envolvidos em ligações químicas e não mudam como resultado de modificações estruturais. O forte potencial gerado pelo núcleo e os elétrons de caroço é então substituído por um único pseudopotencial efetivo que transforma a função de onda oscilante em uma pseudo-função [31].

A função de onda e a pseudo-função devem coincidir na fronteira entre esse pseudopotencial efetivo e os elétrons de valência, como representado na Figura 2.3.2. A mesma condição deve ser cumprida para os potenciais. Como a pseudo-função é mais suave e requer apenas um pequeno conjunto de funções base, essa técnica possui a vantagem de ser mais conveniente computacionalmente e permitir gerar mapas de densidade eletrônica que não exibem valores extremos próximo ao núcleo [36].

Embora os elétrons de caroço sejam “quimicamente inativos”, seu comportamento relativístico tem uma grande influência sobre os elétrons de valência, logo, é insuficiente tratar elétrons de caroço no nível não relativístico e correções semi-empíricas devem ser adicionadas na construção do pseudopotencial. Portanto, para cálculos relativísticos são utilizados pseudopotenciais gerados a partir da equação de Dirac [37].

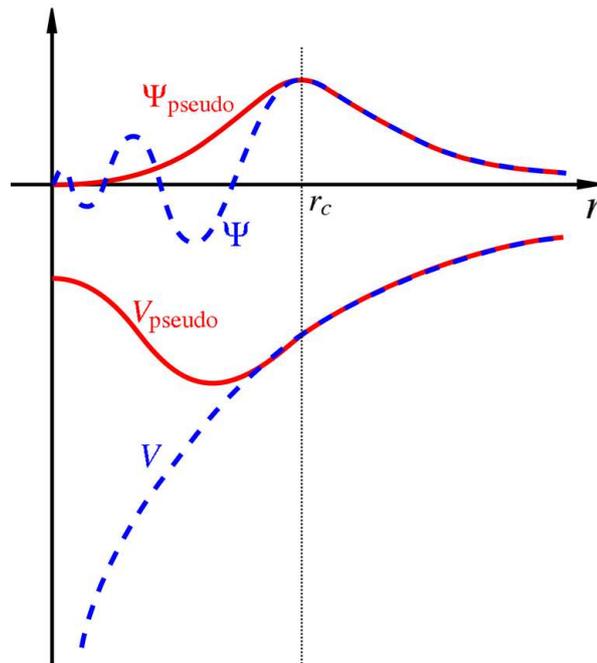


Figura 2.3.2: Comparação de uma função de onda no potencial de Coulomb do núcleo (azul) com a do pseudopotencial (vermelho). Ambas coincidem acima de um certo raio de corte r_c . Adaptado de [38].

2.3.4 Métodos *all electron*

Outra técnica que, ao contrário do pseudopotencial, considera explicitamente todos os elétrons, é o método *all electron*. Este se baseia na separação do espaço real em duas partes: regiões *muffin-tin* (MT), ou “forma de bolo”, que consistem em esferas não-sobrepostas centradas em cada átomo, e regiões intersticiais (como representado na Figura 2.3.3). Na esfera de raio R_{MT} estão localizados os elétrons mais ligados ao núcleo (elétrons de caroço) e na região intersticial estão os elétrons de valência, que participam das ligações interatômicas.

As funções de onda são então expandidas de forma diferente em cada região: o comportamento dos elétrons de valência, que agem como cargas livres, pode ser descritos por ondas planas, enquanto o comportamento dos elétrons do caroço pode ser descrito de forma mais eficiente por funções de orbitais atômicos. Isso requer que as funções de onda no MT e nas regiões intersticiais coincidam entre si na fronteira da esfera. Desse modo, cada onda plana é aumentada por uma função atômica dentro de cada esfera MT e, assim, constitui o conjunto de funções base usado para expandir a função de onda.

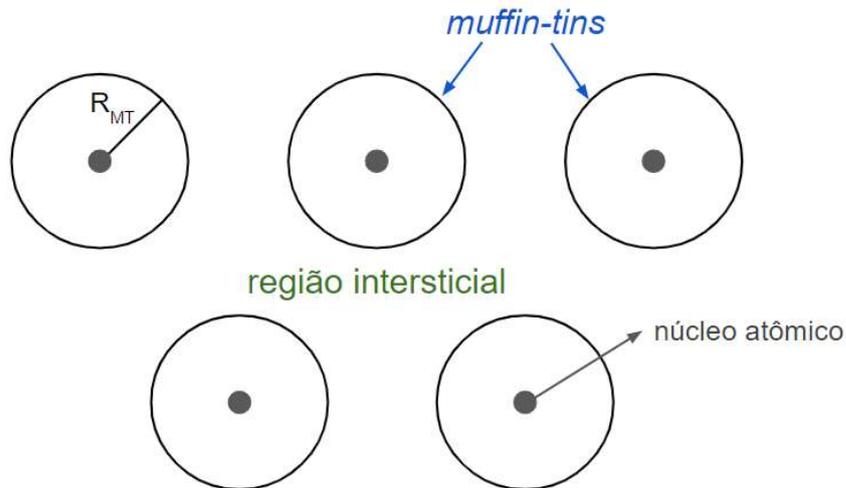


Figura 2.3.3: Esquema da geometria da *muffin-tin*.
Adaptado de [39].

Augmented Plane Waves (APW) é um método *all electron* baseado na divisão do espaço entre *muffin-tin* (MT) e região intersticial. O cálculo do potencial dentro do MT depende da solução da equação radial de Schrödinger para um certo parâmetro de energia E . Devido a esta dependência energética, o problema é não linear e deve ser resolvido iterativamente, o que é computacionalmente custoso. Se E fosse mantido fixo e usado apenas como parâmetro durante a construção da base, o hamiltoniano poderia ser configurado em função dessa base. Infelizmente, a base APW não oferece liberdade variacional suficiente se E for mantido fixo [40]. Para superar este problema, versões linearizadas do método foram desenvolvidas para adquirir flexibilidade extra e cobrir uma região de energia maior. Esses métodos são o APW linearizado (LAPW) e o APW + orbitais locais (APW+lo).

Em LAPW [40], as funções base no MT são complementadas por suas derivadas de energia e ambas, agora, são avaliadas em uma energia fixa E . Desta forma, a dependência energética do hamiltoniano é removida, simplificando o problema para um problema padrão de álgebra linear, reconciliando o problema variacional com as propriedades de convergência da formulação original.

Em certos compostos, os chamados estados de semi-núcleo representam um problema para os cálculos APW: eles são muito deslocalizados para serem descritos como contidos inteiramente no *muffin-tin*, mas o parâmetro de energia E , que seria necessário para sua descrição, já é usado para descrever estados de valência mais elevados [41]. Nesses casos, o método APW+lo pode ser usado para melhorar a liberdade variacional para os estados de semi-núcleo e permite, também, o tratamento de estados mais altos, que estão muito acima dos parâmetros de energia E e inviáveis de descrever com precisão decente.

Na prática, enquanto o método APW+lo é mais preciso, pois introduz um conjunto complementar de orbitais locais, ele não é prático para valores altos de momento angular ℓ . Por esta razão, é recomendado usar APW+lo para pequenos valores de ℓ e LAPW para elevados valores.

Esta estratégia, chamada LAPW+lo, pode ser implementada, para cada elemento químico, nos arquivos que definem a base associada a cada átomo (como é o caso dos arquivos de espécie no programa Exciting).

2.4 Efeitos relativísticos nos materiais

Em elementos químicos pesados, os elétrons de caroço se movem com grande velocidade, promovendo um aumento da massa desses elétrons, dado por

$$m = \gamma m_0 = m_0 / (1 - (v/c)^2)^{1/2} \quad (2.4.1)$$

onde m_0 é a massa do elétron em repouso, v é sua velocidade e c é a velocidade da luz no vácuo. Esse fator acarreta na diminuição do raio atômico do elemento e na consequente contração e estabilização da maioria dos orbitais s e p e, em contrapartida, na expansão e desestabilização dos orbitais d e f [42]. Esses efeitos são significativos o suficiente para influenciar nas propriedades químicas e físicas dos elementos dos períodos 5 e 6 da tabela periódica e, portanto, importantes para cálculos de propriedades de materiais.

Uma ocorrência bem conhecida da influência de efeitos relativísticos sobre as propriedades químicas de materiais pode ser encontrada na bateria de chumbo-ácido, cuja diferença de potencial possui grande contribuição relativística. Acredita-se que a estabilização do orbital $6s$ eleva a energia do chumbo, como já foi demonstrado por meio de simulações computacionais baseadas em DFT onde, eliminando os efeitos relativísticos, a diferença de potencial da bateria seria de apenas +0,39 V, bem distante do valor experimental de +2,107 V [43]. Outros estudos encontram uma consequência parecida para as baterias de mercúrio, onde 30% da força eletromotriz da célula de +1,35 V viriam da relatividade [41].

Outro caso e, particularmente, um dos mais interessantes, é a influência desses efeitos nas propriedades do ouro. A sua cor amarelada, por exemplo, é resultado do *gap* eletrônico entre os orbitais $5d$ e $6s$. Sem efeitos relativísticos, essa energia de excitação seria muito maior, no nível do ultravioleta [42]. De maneira mais específica, as energias não relativísticas dos orbitais $5d$ e $6s$ do ouro são semelhantes às energias dos orbitais $4d$ e $5s$ da prata, enquanto o mesmo não acontece para as energias relativísticas [44]. Assim, o ouro não-relativístico seria branco, como a prata, e sua cor amarela, portanto, é consequência da relatividade.

A eletronegatividade do ouro e a inesperada quantidade de compostos aurotos (que possuem ouro como um ânion) na natureza são outra demonstração da influência dos efeitos relativísticos. Essa afinidade eletrônica surpreendentemente alta e a consequente tendência de adotar estados de valência negativos podem ser explicadas pelas contrações simultâneas dos orbitais $10d$ e $14f$ e uma resultante estabilização significativa do(s) elétron(s) no orbital $6s$ [1]. Entre os elementos, apenas os haletos têm um grande valor de afinidade eletrônica, e o ouro, portanto, pode ser descrito como um “pseudo-halogênio”. Nesse mesmo sentido, o auroto de cério pode ser considerado um análogo dos haletos de cério [11].

2.4.1 Inclusão dos efeitos relativísticos em cálculos DFT

Em relação à relatividade, cálculos de primeiros princípios podem ser classificados em três categorias: não-relativísticos (NR), relativísticos escalares (SR) e totalmente relativísticos (FR). De forma geral, um hamiltoniano relativístico escalar inclui, como o próprio nome sugere, correções relativísticas escalares, que abrangem efeitos advindos da relação massa-velocidade (Eq. 2.4.1) e da interação elétron-núcleo (também chamada correção de Darwin) [10]. Isso significa que, enquanto cálculos NR excluem qualquer tipo de efeito relativístico, cálculos SR negligenciam o efeito do acoplamento spin-órbita, o que leva a um erro na energia total proporcional a $Z^2\alpha^2$ (onde Z é o número atômico do íon e α a constante de estrutura fina) [37].

Os elétrons possuem um momento angular intrínseco chamado spin e, por portarem carga elétrica, possuem também um momento dipolo magnético que interage com o campo magnético gerado pelo núcleo. Essa interação faz com que a energia do átomo dependa da orientação relativa entre os momentos angulares orbital e de spin. Isso significa que, para uma mesma configuração eletrônica, átomos com elétrons de spins opostos possuirão uma pequena diferença nos seus níveis de energia.

O acoplamento spin-órbita influencia diretamente no *band gap* e nos potenciais de ionização, entre outras propriedades de um sistema, por isso a importância de incluí-lo na equação de onda relativística. Tal efeito pode ser descrito pelo hamiltoniano [45]

$$\hat{H}_{SO} = -\frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \hat{S}\hat{L} \quad (2.4.2)$$

onde \hat{S} é o operador momento angular de spin, \hat{L} é o operador momento angular orbital e $V(r)$ descreve o potencial do átomo.

Na aproximação FR, o hamiltoniano compreende todos os efeitos relativísticos, escalares e de spin-órbita, que levam a um erro na energia total de ordem α^2 , notavelmente menor que o de SR para elementos pesados com, por exemplo, $Z \geq 30$ [45].

No nível relativístico, métodos DFT geralmente tratam os elétrons de caroço utilizando a equação completa de Dirac, enquanto os elétrons de valência são tratados na aproximação relativística escalar e o termo SO (Eq. 2.4.2) é opcionalmente adicionado ao hamiltoniano.

3 Metodologia

Cálculos computacionais foram realizados em um *cluster* de computadores para processamento paralelo, chamado Hal, instalado no Laboratório de Física, no bloco V da Universidade de Caxias do Sul. A sequência geral dos cálculos e das análises realizados nesta pesquisa pode ser observada no diagrama presente na Figura 3.1.1.

Os cálculos DFT foram realizados com o programa de código aberto Exciting [46], com o método LAPW+lo, (*Linearized Augmented Plane Waves + local orbitals*). Análises de densidade e transferência de carga foram feitas usando o programa Critic2 [47]. Para determinar a influência dos efeitos relativísticos sobre as propriedades do auroto de cério, foram realizados cálculos de energia *versus* volume da cela primitiva, estrutura de bandas e densidade de estados, em diferentes condições de pressão e de relatividade, particularmente cálculos NR (não-relativísticos), SR (relativísticos escalares) e FR (totalmente relativísticos).

Em cálculos relativísticos com o Exciting, elétrons de caroço no *muffin-tin* são tratados pela equação radial de Dirac e os elétrons de valência são tratados, por padrão, na aproximação regular de ordem zero (ZORA) [46] sem o termo de acoplamento spin-órbita, ou seja, a aproximação ZORA escalar relativística. O termo SO é adicionado ao hamiltoniano para os cálculos totalmente relativísticos.

3.1 Cálculos e funcionais

3.1.1 Otimização dos parâmetros de cálculo

A primeira etapa ao se trabalhar com simulação computacional é a otimização dos parâmetros, ou seja, definir os critérios que melhor representam o material em seu estado de menor energia (estrutura de equilíbrio) e aumentam a precisão dos cálculos levando em consideração o custo computacional.

Em todos os códigos DFT que utilizam uma base de ondas planas, para cálculos de estado sólido, o corte de energia (*ecut*) e o número de pontos no espaço recíproco (*k-points*) são definições importantes para determinar a precisão dos resultados. Quanto maior a base de ondas planas e quanto mais pontos no espaço recíproco, melhores (em princípio) são os resultados. No entanto, não é possível usar valores infinitos para se obter uma representação confiável, por isso, estes e outros parâmetros devem ser definidos através de testes de convergência para encontrar o melhor compromisso entre precisão e carga computacional.

3.1.2 Equação de estado

Uma equação de estado, ou EOS (do inglês, *equation of state*), mede as variações dos parâmetros de volume de um material ou célula unitária com a pressão e/ou temperatura, com o objetivo de derivar propriedades mecânicas, como o módulo de *bulk*, ou módulo de volume. Por descrever adequadamente o comportamento de materiais em grandes faixas de compressão,

o volume de equilíbrio do aureto de césio à pressão zero (V_0), o módulo de bulk (B_0) e sua derivada em relação à pressão (B'_0), são estimados usando a equação de estado isotérmica de Rose-Vinet [48],

$$E(V) = E(V_0) + \frac{9B_0V_0}{\eta^2} [1 + e^{\eta x} (\eta x - 1)]. \quad (3.1.1)$$

onde $x = 1 - (V/V_0)^{1/3}$ e $\eta = \frac{3}{2}(B'_0 - 1)$.

As equações de estado são determinadas a partir de cálculos realizados com o funcional PBEsol, pois este demonstrou ser a aproximação de melhor desempenho em relação aos parâmetros de rede quando comparadas com as constantes de rede experimentais corrigidas e não corrigidas [49].

Neste trabalho, também é explorada a influência dos efeitos relativísticos no equilíbrio da fase cúbica do CsAu nas condições NR e FR frente a uma possível transição de fase sob alta pressão para a estrutura $P4/mmm$. Isso é feito a partir das equações de estado encontradas para ambas estruturas e sua comparação através da diferença de entalpia. Essa transição de fase específica foi escolhida como caso de estudo devido à sua natureza de segunda ordem e consequente ausência de barreira de energia de ativação.

3.1.3 Estrutura eletrônica

Funcionais híbridos têm sido amplamente utilizados para determinar propriedades de sólidos periódicos, principalmente para uma melhor estimativa das estruturas eletrônicas e cálculos de *band gaps*, sendo o funcional Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) mais preciso para semicondutores típicos [50]. Nesse sentido, é utilizado o funcional híbrido HSE06 para os cálculos da estrutura de bandas e densidade de estados.

No Exciting, devido à complexidade de cálculos que utilizam funcionais híbridos, a estimativa de propriedades eletrônicas em uma grade densa de pontos no espaço recíproco é, nesse caso, possível somente a partir do cálculo das funções de Wannier [51] (uma representação dos orbitais eletrônicos em termos de funções ortogonais localizadas). Após o cálculo das funções de Wannier pelo programa, são determinadas as estruturas de bandas eletrônicas e, subsequentemente, as densidades de estados (DOS). Isso é feito para diferentes condições de pressão, nas aproximações NR e SR¹, a fim de explorar a influência da pressão e da relatividade na condutibilidade do CsAu e uma possível transição de fase isolante-condutor do aureto de césio em altas pressões.

¹No momento da redação deste trabalho, a interpolação de Wannier polarizada por *spin* não estava disponível no Exciting, impossibilitando a análise da estrutura de bandas e densidade de estados na condição FR.

3.1.4 Transferência de carga

O cálculo da transferência de carga é realizado com o programa Critic2, através da análise de Bader e o método de integração Yu-Trinkle [52]. A análise de Bader é uma maneira intuitiva de separar os átomos de um sistema a partir de sua densidade eletrônica. Em sistemas interatômicos, a densidade de carga costuma atingir um mínimo entre os íons e este é um lugar natural para separar os átomos uns dos outros [53]. Assim, a carga contida no volume de Bader seria uma boa aproximação da carga eletrônica total de um átomo.

Para esse processo, são utilizados como arquivos de entrada os arquivos de densidade eletrônica não relativística, escalar relativística e totalmente relativística gerados dentro da aproximação de gradiente generalizado (GGA) da estrutura PBEsol [54] (um funcional de Perdew–Burke–Ernzerhof revisado que melhora o equilíbrio das propriedades de sólidos densamente empacotados e suas superfícies). Assim, a comparação dos resultados NR, SR e FR auxilia na análise da influência da relatividade no caráter iônico do composto e, em paralelo, o mesmo pode ser feito para diferentes valores de pressão.

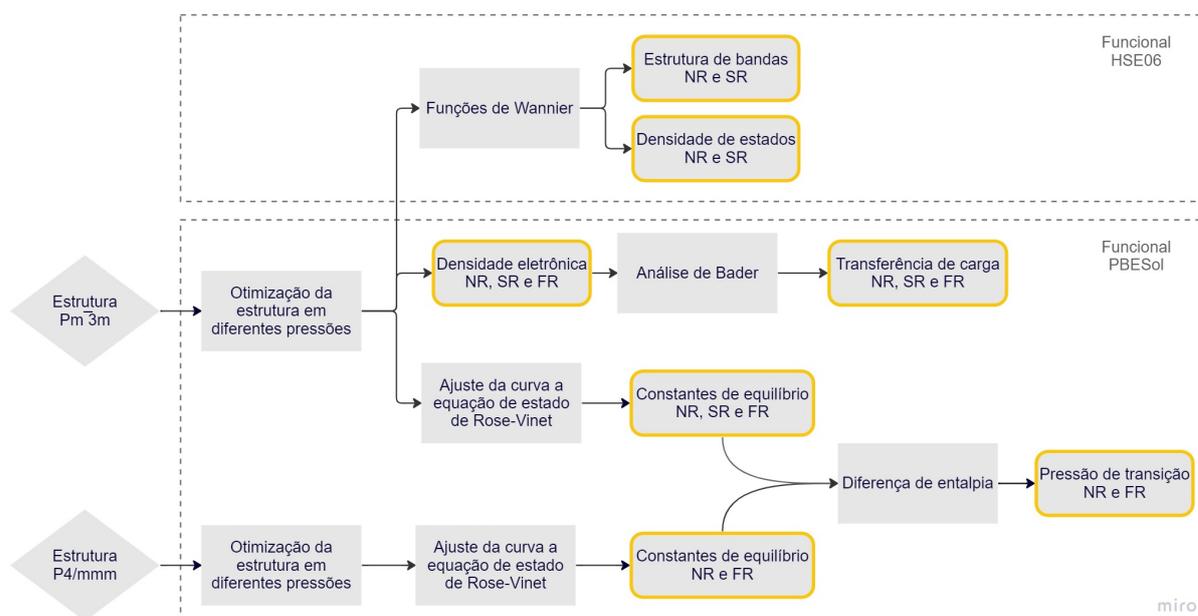


Figura 3.1.1: Diagrama apresentando a sequência geral de cálculos e análises realizados.

4 Resultados

Os parâmetros de cálculos são definidos em arquivos de entrada como o exemplo presente no APÊNDICE A e nos arquivos de espécie para o ouro (APÊNDICE B) e o césio (APÊNDICE C). A partir dos testes de convergência realizados com o funcional PBEsol (APÊNDICE D), os cálculos subsequentes foram realizados usando $rgkamax^2=9$, $gmaxvr^3=15$, $swidth^4=0.001$, $nempty^5=40$ e $ngridk^6=12 \times 12 \times 12$.

4.1 Equação de estado

A Figura 4.1.1 apresenta a dependência da energia total com o volume da cela primitiva do CsAu no limite estático (temperatura de 0 K e sem contribuição da energia de ponto zero) com o funcional GGA PBEsol, onde a linha contínua representa o ajuste da equação de Rose-Vinet aos pontos obtidos.

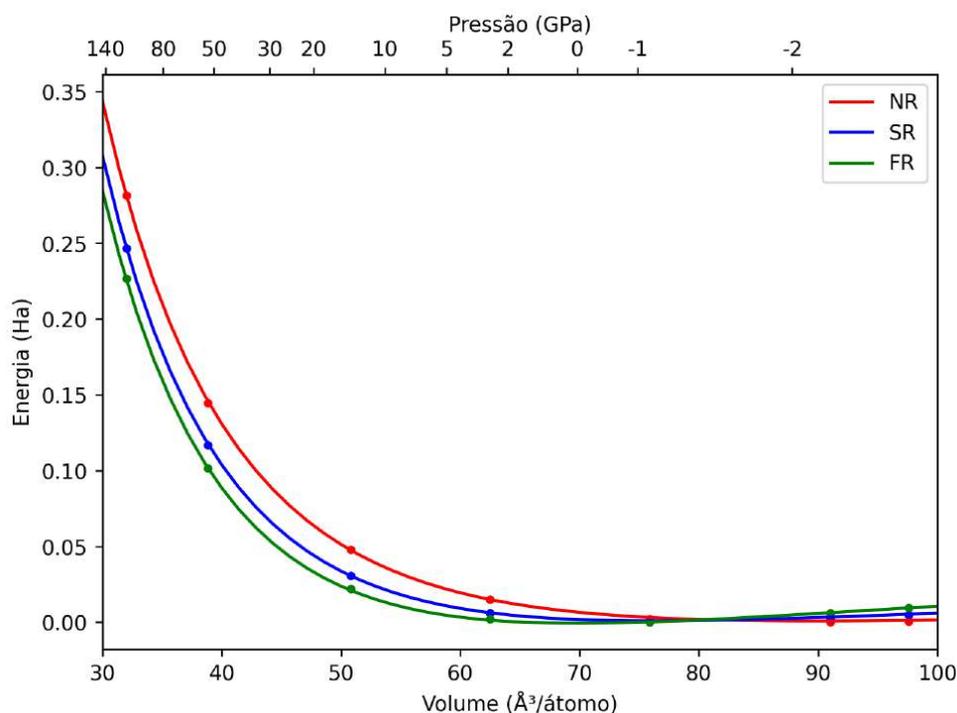


Figura 4.1.1: Ajuste da equação de Rose-Vinet (linha contínua) aos dados obtidos nas aproximações NR, SR e FR (círculos), com o funcional GGA PBEsol, e sua comparação em termos da energia e da pressão.

²número de funções base

³expansão da densidade e do potencial intersticiais

⁴aproximação suave da função delta de Dirac

⁵número de bandas inicialmente não-ocupadas

⁶grade de pontos no espaço recíproco

Com base na referência [46].

A similaridade das curvas de energia *versus* volume e pressão, com ambos funcionais e especificamente para os casos SR e FR, é um indício de que os parâmetros B_0 e B'_0 (junto com V_0) estão fortemente correlacionados [55]. Essa maior semelhança entre as equações de estado SR e FR indica uma contribuição pouco significativa do acoplamento spin-órbita, o que sugere que as mudanças estruturais observadas originam, principalmente, de efeitos relativísticos escalares.

Como cálculos DFT são cálculos de estruturas em seu estado fundamental que, por definição, é o estado de menor energia possível, pode-se comparar seus resultados com os de propriedades na temperatura de zero absoluto [56]. Analisando os valores encontrados para os parâmetros da equação de estado (Tabela 4.1.1), as constantes de equilíbrio obtidas nas condições SR e FR estão de acordo com o valor experimental a temperatura ambiente (4,263Å), considerando que foram obtidos a zero Kelvin e supondo que o coeficiente de expansão térmica de CsAu seja positivo.

Tabela 4.1.1: Parâmetro de equilíbrio (a_0), módulo de volume (B_0) e sua derivada (B'_0) para o CsAu a partir de cálculos com o funcional GGA, nas aproximações não-relativística (NR), relativística escalar (SR), e totalmente relativística (FR). Os valores entre parênteses representam as incertezas nas últimas casas decimais.

	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
NR	4,481(53)	5,96(83)	6,62(20)
SR	4,239(18)	11,74(69)	6,35(13)
FR	4,118(12)	17,73(71)	5,99(13)

A influência da relatividade é notável, principalmente para o módulo volumétrico e o parâmetro de rede. Em relação a este último, é visível a diminuição do volume da célula unitária com a adição dos efeitos relativísticos, o que já era previsto por conta da contração relativística do raio atômico em metais pesados. Da mesma forma, outros estudos sobre o aureto de césio também apontam para uma contração na distância interatômica quando efeitos relativísticos são adicionados tanto para a molécula hipotética de CsAu [11], quanto para o cristal sólido [2, 6]. Como esta contração costuma ser proporcional ao grau de ionicidade em sólidos cristalinos [23], seria possível supor que o aureto de césio não-relativístico seja metálico e seu comportamento iônico advém da relatividade.

A relação entre volume e módulo volumétrico do aureto de césio também é comparável com a de outros sólidos iônicos, em específico haletos de metais alcalinos. Haletos alcalinos são compostos formados por um metal alcalino como cátion (Li, Na, K, Rb, Cs) e um halogênio (F, Cl, Br, I) como ânion e que, no estado sólido a pressão atmosférica, possuem estrutura cúbica de face centrada ou, no caso de CsCl, CsBr e CsI, estrutura cúbica de corpo centrado.

4.1.1 Relação entre módulo volumétrico (B_0) e volume (V)

Há um interesse contínuo na observação e compreensão de relações entre as diversas grandezas físicas como energia, módulo volumétrico, carga iônica, constante de rede, entre outras propriedades de materiais, e para um melhor conhecimento teórico desses parâmetros, é necessário relacioná-los com as interações entre os átomos. Em sólidos iônicos, a distância entre íons vizinhos (r_0) é diretamente influenciada pelas interações coulombianas (de atração e de repulsão) do sistema [57]. Dessa forma, é possível propor relações entre a distância interiônica r_0 e propriedades mecânicas, como o módulo volumétrico, partindo de conceitos simples da física clássica dos cristais iônicos.

No caso dos haletos de metais alcalinos, uma relação continuamente observada em estudos empíricos é a variação do módulo volumétrico B_0 com a distância entre íons vizinhos como r_0^{-3} , em contraste com sólidos covalentes e metálicos, nos quais B_0 varia como r_0^{-5} [57].

Relações análogas a esta são apresentadas em outros estudos [58, 59, 60, 61], sugerindo que

$$B_0V_0 = \text{constante} \quad (4.1.1)$$

Anderson e Nafe [62] foram quem propuseram, pela primeira vez, que o módulo volumétrico possui relação inversamente proporcional com o volume para compostos de mesmo grupo. Em seu trabalho, dados de constantes elásticas de várias fontes foram classificadas de acordo com o produto da valência das espécies iônicas dos compostos e colocadas em um gráfico $\log B_0$ - $\log V_0$. Foi observado que todos os grupos, exceto os óxidos, parecem se comportar da maneira que a física clássica dos cristais iônicos espera e a inclinação desses gráficos é -1 para os haletos alcalinos, fluoretos alcalino-terrosos, alguns selenetos e sulfetos. Esse comportamento linear entre $\log B_0$ - $\log V_0$ condiz com a relação proposta anteriormente. Subsequentemente, Jayaraman et al [63] mostra que gráficos log-log simples provam ser bastante úteis na estimativa de carga iônica e na previsão de módulos volumétricos onde esses dados não estão disponíveis.

Os módulos volumétricos para os haletos de metais alcalinos foram retirados de estudos experimentais [64, 65, 66, 67] e colocados em um gráfico $\log B_0$ - $\log V_0$ (Figura 4.1.2). Foram encontrados valores para todos haletos (de Li, Na, K, Rb e Cs). Como o volume da célula unitária de um sólido cristalino é diretamente proporcional a r_0^3 , o primeiro é considerado no lugar do volume por par de íons.

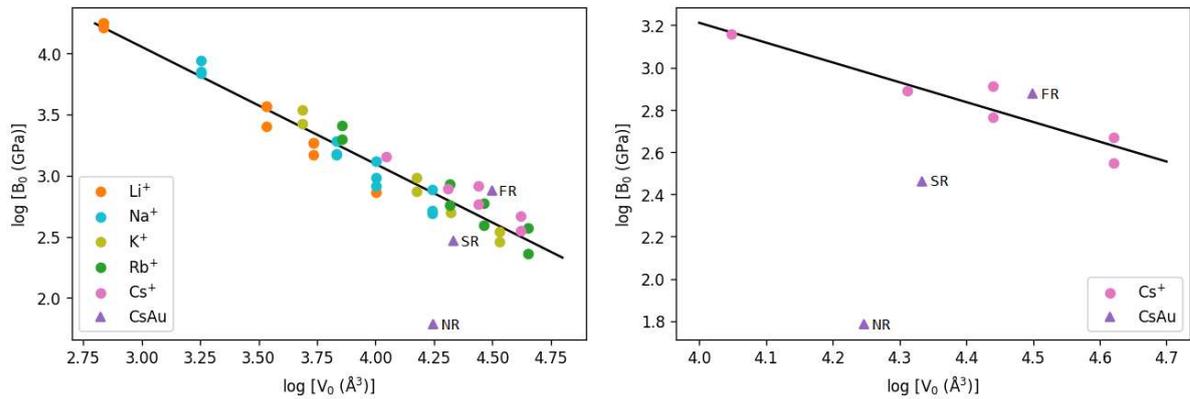


Figura 4.1.2: Valores de B_0 e V_0 calculados para o CsAu em condições NR, SR e FR, em comparação com a reta $\log B_0$ - $\log V_0$ de (a)haletos de metais alcalinos e (b)haletos de césio, onde V_0 é o volume da cela unitária.

A inclinação calculada por ajuste linear foi de -0.96 e -0.94 , respectivamente, o que condiz com a teoria. São apresentados também os valores estimados para o aureto de césio nas condições NR, SR e FR. Os pontos SR e FR se encontram visivelmente mais próximos da reta observada para todos haletos alcalinos e bem localizados dentro da faixa onde estão situados os haletos de césio. Com base nessas observações, e em outros estudos da literatura citados anteriormente, é possível admitir que o comportamento do aureto de césio pode ser comparado com o de haletos alcalinos no que diz respeito à compressibilidade e, possivelmente, à natureza iônica e semicondutora também. Esses resultados também sugerem que a influência mais significativa nas propriedades mecânicas do aureto de césio advém dos efeitos relativísticos escalares e não do acoplamento spin-órbita.

4.2 Transição de fase em alta pressão

Enquanto a fase $Pm\bar{3}m$ é uma estrutura cristalina cúbica, que exibe três eixos de simetria rotacional, a fase $P4/mmm$ possui uma estrutura tetragonal, com dois comprimentos de aresta diferentes ($a \neq c$) e um eixo de simetria rotacional quádruplo. A cela unitária do aureto de césio na fase $P4/mmm$ pode ser representada por um prisma retangular com os átomos de menor diâmetro (ouro) nos cantos e o átomo de césio no centro das faces do prisma (Figura 4.2.1). Essas diferenças em elementos de simetria, parâmetros de rede e formas de celas unitárias dão origem a estruturas cristalinas com propriedades e comportamentos distintos.

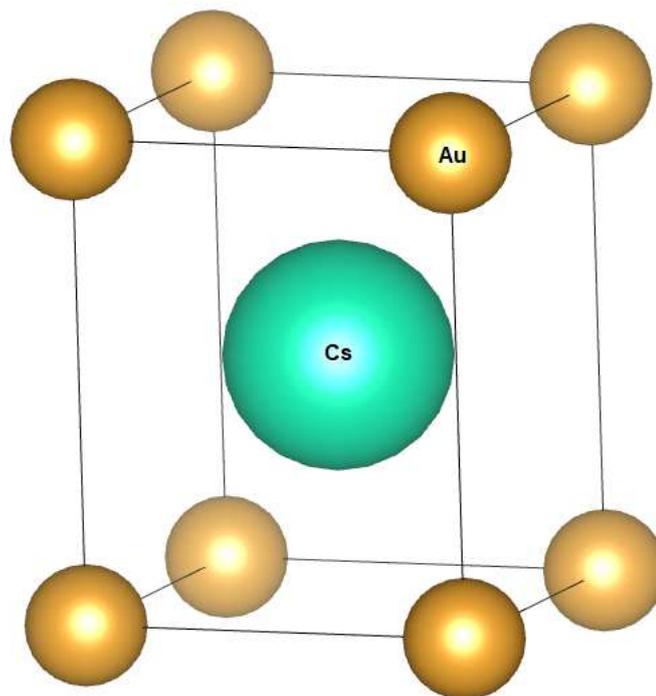


Figura 4.2.1: CsAu na estrutura $P4/mmm$.

A Figura 4.2.2 representa a equação de estado de Rose-Vinet ajustada a partir da energia total estimada para a fase tetragonal $P4/mmm$ (ver Figura 4.1.1 para a fase $Pm\bar{3}m$). O parâmetro de rede, módulo volumétrico e sua derivada calculados, e apresentados na Tabela 4.2.1, indicam que, assim como visto para a estrutura do tipo CsCl, a adição de efeitos relativísticos tende a diminuir o volume de equilíbrio e aumentar o módulo volumétrico, embora sua derivada é maior no limite FR no caso da estrutura $P4/mmm$, enquanto o oposto foi observado para a $Pm\bar{3}m$.

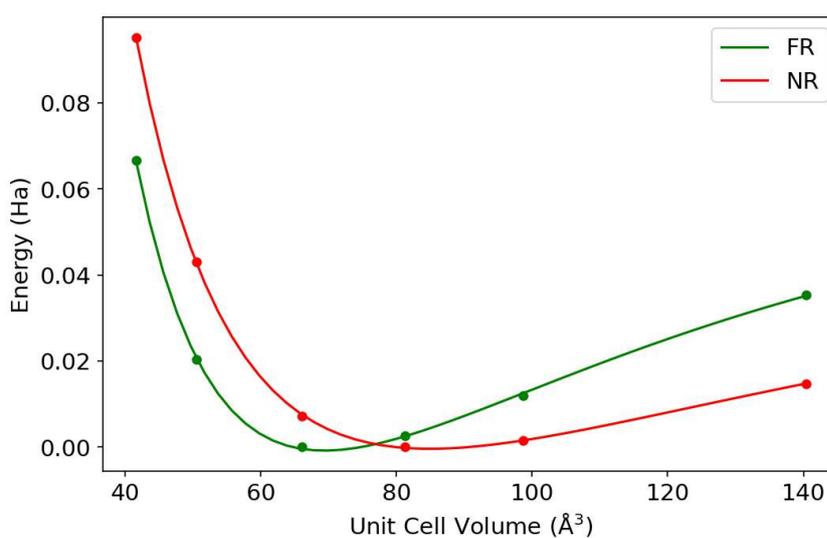


Figura 4.2.2: Energia total estimada *versus* volume da cela unitária (círculos) e a equação de Rose-Vinet ajustada (linhas contínuas) para a fase $P4/mmm$ nas aproximações NR e FR.

Tabela 4.2.1: Parâmetros de equilíbrio (a_0 e c_0), módulo volumétrico (B_0), e sua derivada (B'_0) para o CsAu na estrutura $P4/mmm$ a partir de cálculos NR and FR. Os valores entre parênteses representam as incertezas nas últimas casas decimais.

	a_0 (Å)	c_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
NR	4,395(7)	4,642(8)	10,24(19)	19,64(43)
FR	4,108(7)	4,335(9)	4,89(9)	5,11(11)

A diferença em entalpia estática, apresentada na Figura 4.2.3, indica uma transição de fase $Pm\bar{3}m \rightarrow P4/mmm$ induzida por pressão no CsAu a pressão de 35 GPa e 0,9 GPa nas condições FR e NR, respectivamente. Esses resultados sugerem um significativo impacto dos efeitos relativísticos na estabilização da estrutura do tipo CsCl. O deslocamento da pressão de transição para valores maiores no caso FR pode ser atribuído à redução da energia dos estados de menor momento angular em relação aos estados de maior momento angular por conta da relatividade.

Como transições de fase induzidas por pressão são frequentemente acompanhadas pela transferência de elétrons de estados de menor para maior momento angular, a relatividade pode adiar o início das transições de fase estruturais causadas por um reordenamento das bandas de energia dos elétrons [68]. Esse efeito é destacado comparando a densidade de estados calculada nas aproximações NR e FR apresentada adiante na Figura 4.3.2.

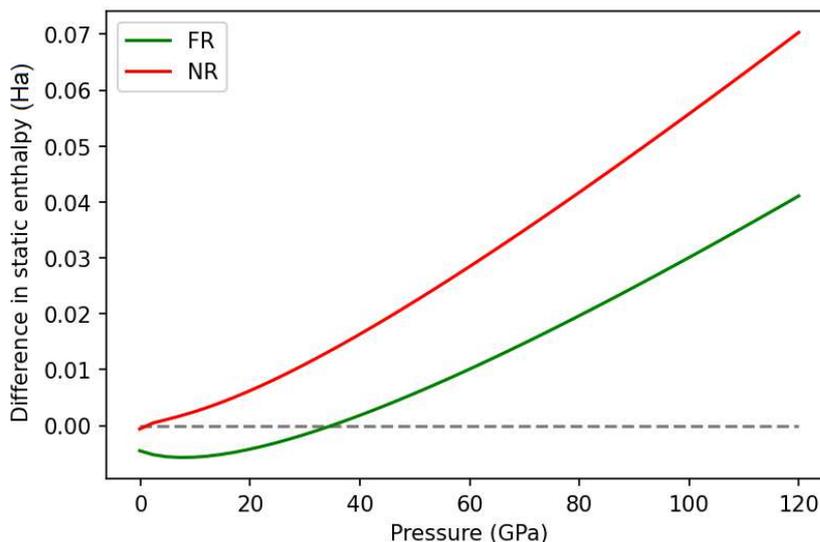


Figura 4.2.3: Diferença na entalpia estática entre as estruturas $P4/mmm$ e $Pm\bar{3}m$ do CsAu em função da pressão nas aproximações NR e FR.

4.3 Estrutura eletrônica

A análise da estrutura de bandas e densidade de estados do auro de césio é feita nas condições NR e SR pois, como mencionado anteriormente, a versão do programa Exciting disponível durante a pesquisa não possibilitava o cálculo dessas propriedades na condição FR. A Figura 4.3.1 mostra a estrutura de bandas do auro de césio calculada utilizando o funcional de troca e correlação HSE06 na aproximação escalar relativística (SR). Nos gráficos, a espessura das linhas é proporcional ao caráter s , p , d , ou f da banda. A energia é expressa em relação ao nível de Fermi.

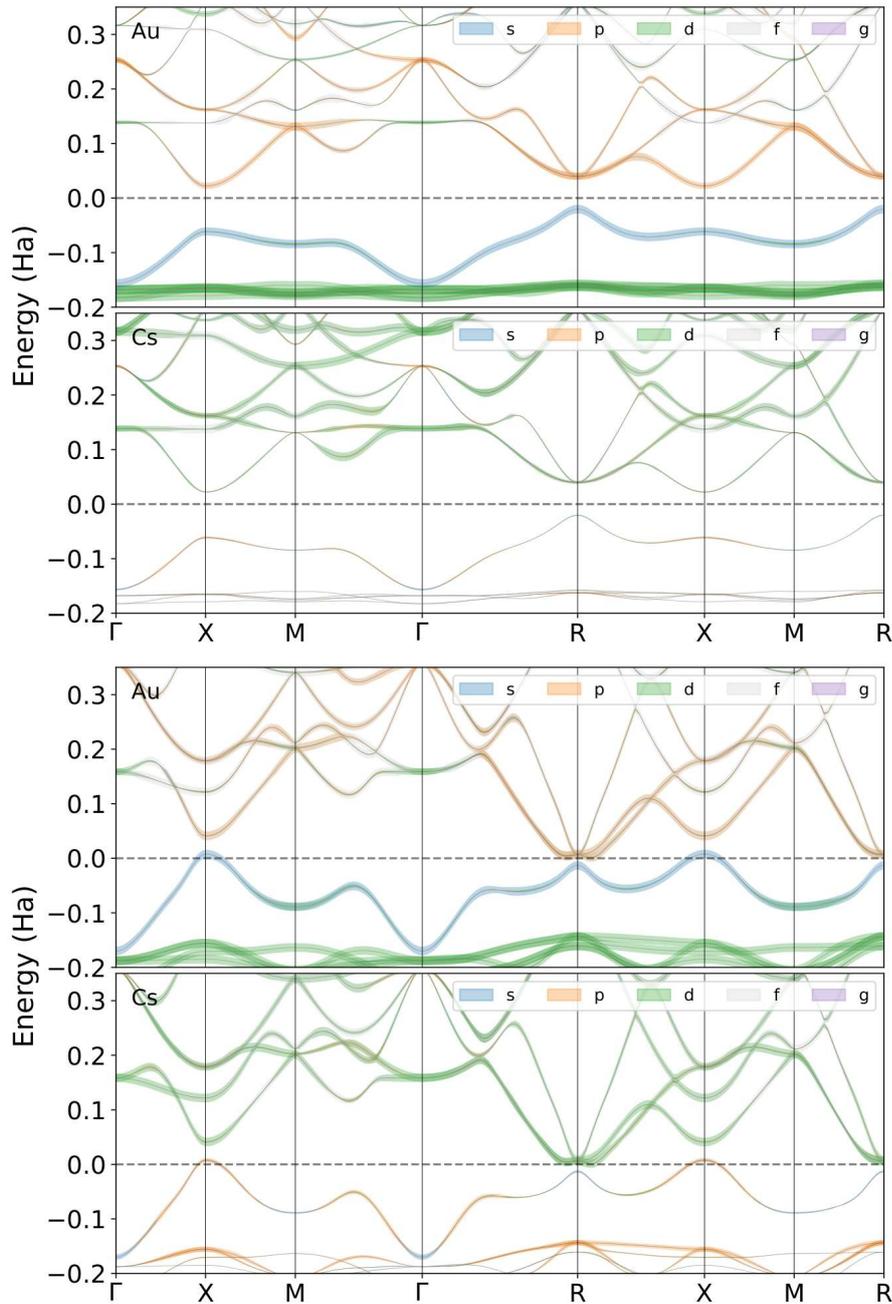


Figura 4.3.1: Contribuições do ouro e do césio para a estrutura de bandas do CsAu próximo ao nível de Fermi, na condição SR, a 0 GPa (cima) e 31,5 GPa (baixo).

Foram realizados cálculos computacionais para os parâmetros de rede 4,118 Å e 3,519 Å, que correspondem a pressão de zero e 31,5 GPa, respectivamente. A estrutura de bandas calculada a pressão ambiente fornece um *gap* indireto de 1,15 eV entre a banda de valência superior (que possui uma contribuição significativa do orbital 6s do ouro) no ponto R e a banda de condução inferior no ponto X do espaço recíproco. Embora esse resultado esteja abaixo do valor experimental de 2,6 eV apresentado anteriormente [3, 7], está de acordo com o valor teórico, estimado por Christensen e Kollar, de 1,22 eV entre os mesmos pontos do espaço recíproco [69]. Além disso, como pode ser visto na Figura 4.3.1, o *gap* de bandas é fechado nos pontos X e R a uma pressão de 31,5 GPa, a qual é a melhor estimativa para a pressão de transição do CsAu para uma fase metálica encontrada a partir deste trabalho.

A contração relativística do orbital 6s do ouro é acompanhada por um aumento na dispersão de energia dos estados com maior contribuição desses orbitais. Isso é particularmente evidente comparando as bandas 4d (representadas em verde) e 6s (representadas em azul) na parte inferiores dos painéis da Figura 4.3.1. Esse efeito também é evidenciado no pico mais proeminente do orbital *s* do ouro na densidade de estados escalar relativística presente na Figura 4.3.2.

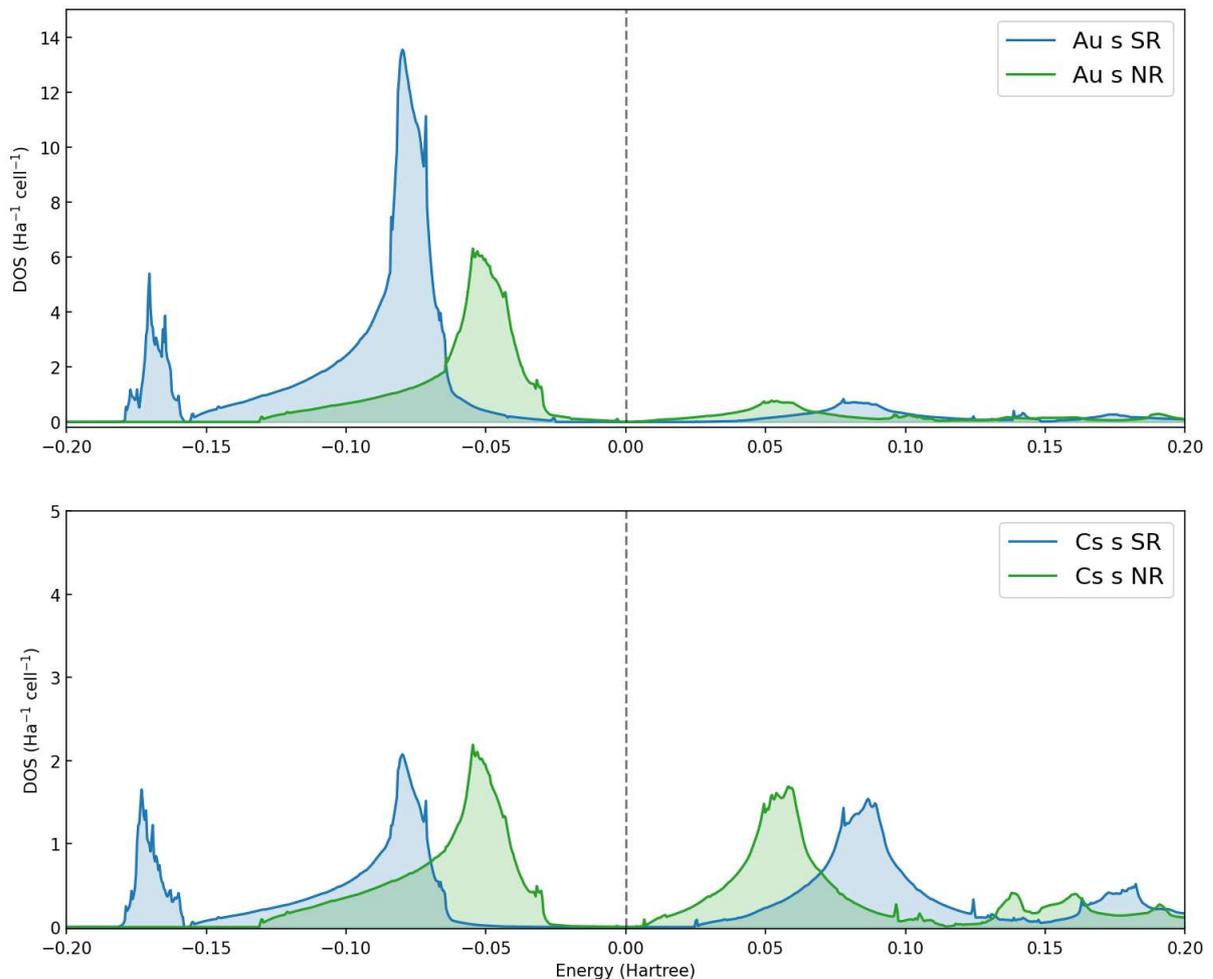


Figura 4.3.2: Comparação da densidade de estados entre as condições NR e SR para o orbital *s* a pressão zero.

A estrutura de bandas calculada na condição não relativística (NR) sugere que o CsAu é metálico mesmo a pressão ambiente, o que indica que o modelo teórico desse composto apresenta um *gap* de bandas apenas quando efeitos relativísticos são considerados. Uma conclusão semelhante também foi encontrada em um estudo por Christensen e Kollar, onde os autores sugerem que o efeito massa-velocidade no orbital 6s do ouro é particularmente importante na diferença de condutividade entre condições relativísticas e não relativísticas [69].

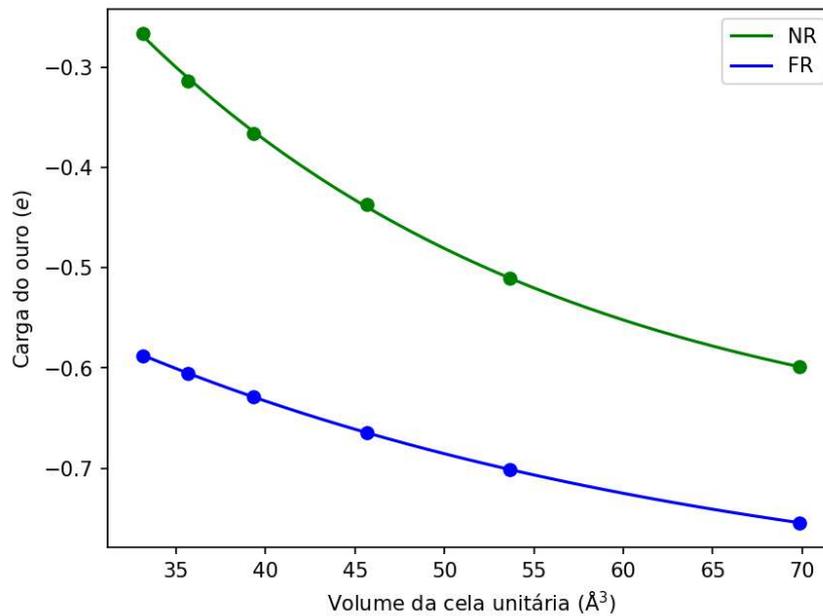


Figura 4.3.3: Valores de transferência de carga para o CsAu, nas condições NR e FR, de P=0 a P=140 GPa.

Ademais, a análise de Bader realizada para o CsAu totalmente relativístico exibe uma transferência de carga de $0,587e$ (P=-2 GPa) a $0,975e$ (P=140 GPa) para o ouro. Esses valores se encontram dentro da faixa estimada pelos estudos citados anteriormente, de $0,72$ a $0,955e$. Os resultados encontrados também mostram uma diferença de $0,15$ a $0,32e$ entre as condições NR e FR, como observado na Figura 4.3.3.

5 Conclusão

A análise dos resultados encontrados neste trabalho proporciona uma visão mais clara das complexas interações entre efeitos relativísticos, pressão e as propriedades do auroto de cério (CsAu). Entre as conclusões obtidas, observa-se que a inclusão de efeitos relativísticos diminui o parâmetro de rede e torna as propriedades volumétricas do auroto de cério mais próximas da tendência exibida por halogenetos alcalinos, confirmando a semelhança de comportamento entre o CsAu e esses compostos.

A relatividade também desempenha um papel importante no aumento da transferência de carga de cério para ouro, com uma diferença de até $0,32e$ entre as condições NR e FR, o que ilustra a importância da relatividade no comportamento eletrônico deste material. Além disso, observou-se que o aumento da pressão diminui a ionicidade do ouro e potencialmente promove a metalização do CsAu a uma pressão de aproximadamente 31,5 GPa.

A análise da transição de fase estrutural do auroto de cério mostra uma transição $Pm\bar{3}m \rightarrow P4/mmm$ em uma pressão ligeiramente superior àquela em que o composto metaliza na estrutura $Pm\bar{3}m$. Fica evidente também que a estrutura $Pm\bar{3}m$ é estabilizada pela inclusão de efeitos relativísticos, que deslocam a pressão de transição para a fase $P4/mmm$ de 0,9 GPa (cálculo NR) para 35 GPa (cálculo FR), o que destaca a importância da relatividade na estrutura do CsAu sob altas pressões.

A inclusão de efeitos relativísticos mostrou-se inequivocamente necessária para reproduzir nos cálculos as propriedades já conhecidas deste composto, o que dá confiança na qualidade dos resultados obtidos para situações em que este material ainda não foi estudado, incluindo seu comportamento em altas pressões, ainda não explorado experimentalmente. Os resultados desta pesquisa não apenas corroboram as premissas anteriores acerca do comportamento do auroto de cério, principalmente em relação a influência da relatividade sobre sua estrutura eletrônica e suas transições de fase em altas pressões, mas enriquecem essas afirmações ao fornecer valores concretos e fundamentados que poderão servir de base para futuras investigações.

Referências

- [1] M. Jansen. The chemistry of gold as an anion. *Chem. Soc. Rev.*, 37:1826–1835, 2008.
- [2] W. E. Spicer, A. H. Sommer, and J. G. White. Studies of the semiconducting properties of the compound CsAu. *Phys. Rev.*, 115:57–62, 1959.
- [3] W. E. Spicer. Photoemission and band structure of the semiconducting compound CsAu. *Phys. Rev.*, 125:1297–1299, 1962.
- [4] M. et al Miao. Chemistry under high pressure. *Nat. Rev. Chem.*, 4:508–527, 2020.
- [5] A. Sommer. Alloys of gold with alkali metals. *Nature*, 3851:215, 1943.
- [6] D. F. Tinelli, G. A.; Holcomb. NMR and Structural Properties of CsAu and RbAu. *J. Solid State Chem.*, 25:157–168, 1978.
- [7] F. Wooten and G. A. Condas. Resistivity, hall constant, and Seebeck coefficient of CsAu. *Phys. Rev.*, 131:657–659, 1963.
- [8] M. Jansen. Effects of relativistic motion of electrons on the chemistry of gold and platinum. *Solid State Sci.*, 7:1464–1474, 2005.
- [9] A. Kempf and R. W. Schmutzler. Measurements of the molar volumes of liquid Cs-Au alloys. *ChemInform*, 84:5–9, 1980.
- [10] T. Saue. Relativistic hamiltonians for chemistry: a primer. *ChemPhysChem*, 12:3077–3094, 2011.
- [11] T. Saue, K. Fægri, and T. Helgaker. Principles of direct 4-component relativistic SCF: Application to caesium auride. *Molecular Physics*, 91:937–950, 1997.
- [12] G. Yang et al. Gold as a 6p-element in dense lithium aurides. *J. Am. Chem. Soc.*, 138:4046–4052, 2016.
- [13] J. Lin, S. Zhang, W. Guan, G. Yang, and Y. Ma. Gold with +4 and +6 oxidation states in AuF₄ and AuF₆. *J. Am. Chem. Soc.*, 140:9545–9550, 2018.
- [14] A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, and M. Jansen. Cs₂Pt: a platinide(-II) exhibiting complete charge separation. *Angewandte Chemie.*, 42:4818–4821, 2003.
- [15] L. J. Parker, T. Atou, and J. V. Badding. Transition element-like chemistry for potassium under pressure. *Science*, 273:95–97, 1996.
- [16] K. Takemura, O. Shimomura, and H. Fujihisa. Cs(VI): A New High-Pressure Polymorph of Cesium above 72 GPa. *Phys. Rev. Lett.*, 66:2014–2017, 1991.

- [17] A. A. Likalter. Metallization of liquid iodine. *Physica A*, 308:355–367, 2002.
- [18] H. Fujihisa, Y. Fujii, K. Takemura, and O. Shimomura. Structural aspects of dense solid halogens under high pressure studied by x-ray diffraction - molecular dissociation and metallization. *J. Phys. Chem. Solids*, 56:1439–1444, 1995.
- [19] R. A. Fischer et al. Phase transition and metallization of FeO at high pressures. *Geophys. Res. Lett.*, 38, 2011.
- [20] A. K. McMahan and R. C. Alberes. Insulating Nickel at a Pressure of 34 TPa. *Phys. Rev. Lett.*, 49:1198–1201, 1982.
- [21] Y. Ma et al. Transparent dense sodium. *Nature*, 458:182–185, 2009.
- [22] T. Bryk and I. Klevets. *Ab initio* study of collective dynamics in the liquid phase of the equimolar alloy CsAu: evidence for a nonmetallic state. *Phys. Rev. B.*, 87:104201, 2013.
- [23] A. Hasegawa and M. Watabe. Electronic structure of CsAu. *J. Phys. F: Metal Phys.*, 7: 75–86, 1977.
- [24] Y. K. Vohra, S. J. Duclos, and A. L. Ruoff. Instability of the CsCl Structure in Ionic Solids at High Pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 54:570, 1985.
- [25] H. M. Huang and T. L. Liu. The transition from semiconducting to metallic characters in gold-alkali metal alloys. *Phys. Lett.*, 46A:295–296, 1973.
- [26] T. Huang, K. E. Brister, and A. L. Ruoff. Pressure-induced structural transition of CsI and CsBr. *Phys. Rev. B*, 30:2968, 1984.
- [27] K. Asaumi. Pressure-induced successive phase transitions in CsI and its equation of state in relation to metallization. *Phys. Rev. B*, 29:1118, 1984.
- [28] N. E. Christensen. Structural phase stability of B2 and B32 intermetallic compounds. *Phys. Rev. B*, 32:207, 1985.
- [29] J. Stanek, S. S. Hafner, and F. Hensel. Phase transition of CsAu at high pressure. *Phys. Rev. B.*, 32:3129–3133, 1985.
- [30] M. Miao et al. On the Stereochemical Inertness of the Auride Lone Pair: Ab Initio Studies of AAu (A = K, Rb, Cs). *Inorg. Chem.*, 52:81838189, 2013.
- [31] S. Cottenier. Online Course on Computational Materials Physics, 2020. URL <https://beta.compmatphys.org/>. Último acesso em 18 de maio de 2023.
- [32] Y. D. Chong. Dirac’s Theory of the Electron, 2021. URL <https://phys.libretexts.org/@go/page/34660>. Último acesso em 18 de maio de 2023.

- [33] A.V. Arbuznikov. Hybrid Exchange Correlation Functionals and Potentials: Concept Elaboration. *J. Struct. Chem.*, 48:S1–S31, 2007.
- [34] P. et al Borlido. Exchange-correlation functionals for band gaps of solids: benchmark, reparametrization and machine learning. *Npj Comput. Mater.*, 6:96, 2020.
- [35] S. Śmiga and L. A. Constantin. Unveiling the Physics Behind Hybrid Functionals. *J. Phys. Chem. A*, 124:5606–5614, 2020.
- [36] A. O. de la Roza. Bader Analysis - Critic2, 2017. URL <https://lists.quantum-espresso.org/pipermail/users/2017-December/0398640>. Último acesso em 18 de maio de 2023.
- [37] P. Scherpelz, M. Govoni, I. Hamada, and G. Galli. Implementation and Validation of Fully Relativistic GW Calculations: Spin-Orbit Coupling in Molecules, Nanocrystals, and Solids. *J. Chem. Theory Comput.*, 12:3523–3544, 2016.
- [38] W. Quester. Sketch Pseudopotentials, 2006. URL https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sketch_Pseudopotentials.png. Último acesso em 18 de maio de 2023.
- [39] D. A. Rehn, T. Bjorkman, A. E. Wills, and J. M. Wills. Relativistic density functional theory in the full potential linear muffin tin orbital method. *Los Alamos National Lab.*, 2020.
- [40] S. Blugel and G. Bihlmayer. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method. *Computational Nanoscience: Do It Yourself!*, 31:85–129, 2006.
- [41] P. Ejgierd and P. Pyykko. Relativity and the mercury battery. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:37, 2011.
- [42] P. Pyykkö. Relativistic effects in chemistry: more common than you thought. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 63:45–64, 2012.
- [43] R. Ahuja, A. Blomqvist, P. Larsson, P. Pyykkö, and P. Zaleski-Ejgierd. Relativity and the lead-acid battery. *Phys. Rev. Lett.*, 106:018301, 2011.
- [44] P. Pyykkö. Relativity, gold, closed-shell interactions, and CsAu-NH₃. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41:3573–3578, 2002.
- [45] J. Westholm. First principles calculations of 2D materials. Master’s thesis, Uppsala University, 2018.
- [46] A. Gulans et al. exciting — a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory. *J. Phys. Condens. Matter*, 26:363202, 2014.

- [47] A. Otero-de-la Roza, E. R. Johnson, and V. Luaña. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. *Comput. Phys. Commun.*, 185:1007–1018, 2014.
- [48] P. Vinet, J. Ferrante, J. H. Rose, and J. R. Smith. Compressibility of solids. *J. Geophys. Res.*, 92:9319–9325, 1987.
- [49] M. Råsander and M. A. Moram. On the accuracy of commonly used density functional approximations in determining the elastic constants of insulators and semiconductors. *J. Chem. Phys.*, 143:144104, 2015.
- [50] A. J. Garza and G. E. Scuseria. Predicting Band Gaps with Hybrid Density Functionals. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7:4165–4170, 2016.
- [51] S. Tillack. Wannier Functions for Interpolation in Reciprocal Space, 2023. URL <http://exciting.wikidot.com/oxygen-wannier-functions>. Last accessed 30 January 2023.
- [52] M. Yu and D. R. Trinkle. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration. *J. Chem. Phys.*, 134:064111, 2011.
- [53] W. Tang, S. Chill, and W. Chai. Bader Charge Analysis, 2023. URL <https://theory.cm.utexas.edu/henkelman/research/bader/>. Último acesso em 18 de maio de 2023.
- [54] J. P. Perdew et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100:136406, 2008.
- [55] W. B. Holzapfel. Equations of state for high pressure phases. *Rev. High Press. Sci. Technol.*, 11:55, 2001.
- [56] J. A. G. et al Torres. Augmenting zero-Kelvin quantum mechanics with machine learning for the prediction of chemical reactions at high temperatures. *Nat. Commun.*, 12:7012, 2021.
- [57] W. A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*. Dover Publications Inc., 1985.
- [58] M.L. Cohen. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids. *Phys. Rev. B*, 32:7988, 1985.
- [59] S. S. Mitra and R. Marshall. Trends in the Characteristic Phonon Frequencies of the NaCl-, Diamond-, Zinc-Blende-, and Wurtzite-Type Crystals. *J. Chem. Phys.*, 41:3158, 1964.

- [60] R. M. Hazen and L. W. Finger. Bulk Modulus-Volume Relationship for Cation-Anion Polyhedra. *J. Geophys. Res.*, 84:6723–6728, 1964.
- [61] B. P. Singh, V. S. Baghel, and K. S. Baghel. Analysis of cohesive energy and bulk modulus of diatomic solids. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 48:311–314, 2010.
- [62] O. L. Anderson and J. E. Nafe. The Bulk Modulus-Volume Relationship for Oxide Compounds and Related Geophysical Problems. *J. Geophys. Res.*, 70:3951–3963, 1965.
- [63] A. Jayaraman and others. Effective ionic charge and bulk modulus scaling in rocksalt-structured rare-earth compounds. *Phys. Rev. B*, 26:3347, 1982.
- [64] J. Wang et al. Structural, elastic, electronic and optical properties of lithium halides (LiF, LiCl, LiBr, and LiI): First-principle calculations. *J. Chem. Phys.*, 41:3158, 1964.
- [65] Y. Sato-Sorensen. Phase Transitions and Equations of State for the Sodium Halides: NaF, NaCl, NaBr, and NaI. *J. Geophys. Res.*, 88:3543–3548, 1983.
- [66] P. Cortona. Direct determination of self-consistent total energies and charge densities of solids: A study of the cohesive properties of the alkali halides. *Phys. Rev. B*, 46:2008–2014, 1992.
- [67] I. Aziz, I. Ahmed, and A. Naeem. Effect of many body interactions on the isothermal bulk modulus of alkali halides. *Mater. Sci. Res. India*, 5:107–112, 2008.
- [68] J. C. Boettger. Relativistic effects on the structural phase stability of molybdenum. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:3237–3246, 1999.
- [69] N. E. Christensen and J. Kollar. Electronic structure of CsAu. *Solid State Commun.*, 46:727–730, 1983.

A EXEMPLO DE ARQUIVO DE ENTRADA PARA CÁLCULOS COM EXCITING

```
1 <input>
2
3 <title>AuCs</title>
4
5 <structure autormt="false" speciespath='/home/julia/hoje/species'>
6 <crystal scale='6.0'>
7 <basevect> 1.0 0.0 0.0 </basevect>
8 <basevect> 0.0 1.0 0.0 </basevect>
9 <basevect> 0.0 0.0 1.0 </basevect>
10 </crystal>
11 <species chemicalSymbol="Au" speciesfile='Au.xml' rmt="2.2">
12 <atom coord='0.5 0.5 0.5' />
13 </species>
14 <species chemicalSymbol="Cs" speciesfile='Cs.xml' rmt="2.2">
15 <atom coord='0.0 0.0 0.0' />
16 </species>
17 </structure>
18
19 <groundstate
20 rgkmax='9'
21 gmaxvr='15'
22 ngridk='12 12 12'
23 epsengy='1d-6'
24 epspot='1d-6'
25 epschg='1d-6'
26 swidth='0.001'
27 nempty='40'
28 do='fromscratch'
29 lmaxmat='10'
30 lmaxapw='10'
31 lmaxvr='10'
32 lmaxinr='2'
33 maxscl='200'
34 mixer='msec'
35 stype='libbzint'
36 xctype='GGA_PBE_SOL'
37 vkloff='0.5 0.5 0.5'
38 CoreRelativity='dirac'
39 ptnucl='true'
40 ValenceRelativity='zora'>
41 />
42 </groundstate>
43 </input>
44
```

B ARQUIVO ESPÉCIE DO OURO

```
1 <?xml version="1.0" encoding="UTF-8"?>
2 <spdb xsi:noNamespaceSchemaLocation=" ../xml/species.xsd" xmlns:xsi="http://www.w3.org/2001/XMLSchema-instance">
3   <sp chemicalSymbol="Au" name="gold" z="-79.0000" mass="359048.0559">
4     <muffinTin rMin="0.100000E-06" radius="2.0000" rInf="21.6748" radialMeshPoints="450"/>
5     <atomicState n="1" l="0" kappa="1" occ="2.00000" core="true"/>
6     <atomicState n="2" l="0" kappa="1" occ="2.00000" core="true"/>
7     <atomicState n="2" l="1" kappa="1" occ="2.00000" core="true"/>
8     <atomicState n="2" l="1" kappa="2" occ="4.00000" core="true"/>
9     <atomicState n="3" l="0" kappa="1" occ="2.00000" core="true"/>
10    <atomicState n="3" l="1" kappa="1" occ="2.00000" core="true"/>
11    <atomicState n="3" l="1" kappa="2" occ="4.00000" core="true"/>
12    <atomicState n="3" l="2" kappa="2" occ="4.00000" core="true"/>
13    <atomicState n="3" l="2" kappa="3" occ="6.00000" core="true"/>
14    <atomicState n="4" l="0" kappa="1" occ="2.00000" core="true"/>
15    <atomicState n="4" l="1" kappa="1" occ="2.00000" core="true"/>
16    <atomicState n="4" l="1" kappa="2" occ="4.00000" core="true"/>
17    <atomicState n="4" l="2" kappa="2" occ="4.00000" core="false"/>
18    <atomicState n="4" l="2" kappa="3" occ="6.00000" core="false"/>
19    <atomicState n="4" l="3" kappa="3" occ="6.00000" core="false"/>
20    <atomicState n="4" l="3" kappa="4" occ="8.00000" core="false"/>
21    <atomicState n="5" l="0" kappa="1" occ="2.00000" core="false"/>
22    <atomicState n="5" l="1" kappa="1" occ="2.00000" core="false"/>
23    <atomicState n="5" l="1" kappa="2" occ="4.00000" core="false"/>
24    <atomicState n="5" l="2" kappa="2" occ="4.00000" core="false"/>
25    <atomicState n="5" l="2" kappa="3" occ="6.00000" core="false"/>
26    <atomicState n="6" l="0" kappa="1" occ="1.00000" core="false"/>
27    <basis>
28      <default type="lapw" trialEnergy="0.1500" searchE="false"/>
29
30      <custom l="0" type="lapw" trialEnergy="0.15" searchE="false"/>
31        <lo l="0">
32          <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.15" searchE="false"/>
33          <wf matchingOrder="1" trialEnergy="0.15" searchE="false"/>
34        </lo>
35        <lo l="0">
36          <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.15" searchE="false"/>
37          <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-3.44" searchE="false"/>
38        </lo>
39        <lo l="0">
40          <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-3.44" searchE="false"/>
41          <wf matchingOrder="1" trialEnergy="-3.44" searchE="false"/>
42        </lo>
43        <lo l="0">
44          <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-3.44" searchE="false"/>
45          <wf matchingOrder="2" trialEnergy="-3.44" searchE="false"/>
46        </lo>
47
48      <custom l="1" type="lapw" trialEnergy="-1.65" searchE="false"/>
49        <lo l="1">
50          <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-1.65" searchE="false"/>
51          <wf matchingOrder="1" trialEnergy="-1.65" searchE="false"/>
52        </lo>
53        <lo l="1">
54          <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-1.65" searchE="false"/>
55          <wf matchingOrder="2" trialEnergy="-1.65" searchE="false"/>
56        </lo>
57        <lo l="1">
58          <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-1.65" searchE="false"/>
59          <wf matchingOrder="3" trialEnergy="-1.65" searchE="false"/>
60        </lo>
61
62      <custom l="2" type="lapw" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
63        <lo l="2">
64          <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
65          <wf matchingOrder="1" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
66        </lo>
67        <lo l="2">
68          <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
69          <wf matchingOrder="2" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
70        </lo>
71        <lo l="2">
72          <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
73          <wf matchingOrder="3" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
74        </lo>
75        <lo l="2">
76          <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
77          <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-11.6784114148" searchE="false"/>
78        </lo>
79        <lo l="2">
80          <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-11.6784114148" searchE="false"/>
81          <wf matchingOrder="1" trialEnergy="-11.6784114148" searchE="false"/>
82        </lo>
83        <lo l="2">
84          <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-11.6784114148" searchE="false"/>
85          <wf matchingOrder="2" trialEnergy="-11.6784114148" searchE="false"/>
86        </lo>
87      </basis>
88    </sp>
89  </spdb>
```

```

89
90 <custom l="3" type="lapw" trialEnergy="-2.45" searchE="false"/>
91 <lo l="3">
92   <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-2.45" searchE="false"/>
93   <wf matchingOrder="1" trialEnergy="-2.45" searchE="false"/>
94 </lo>
95 <lo l="3">
96   <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-2.45" searchE="false"/>
97   <wf matchingOrder="2" trialEnergy="-2.45" searchE="false"/>
98 </lo>
99 <lo l="3">
100   <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-2.45" searchE="false"/>
101   <wf matchingOrder="3" trialEnergy="-2.45" searchE="false"/>
102 </lo>
103 <lo l="3">
104   <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-2.45" searchE="false"/>
105   <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.00" searchE="false"/>
106 </lo>
107 <lo l="3">
108   <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.00" searchE="false"/>
109   <wf matchingOrder="1" trialEnergy="0.00" searchE="false"/>
110 </lo>
111
112 <custom l="4" type="lapw" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
113 <lo l="4">
114   <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
115   <wf matchingOrder="1" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
116 </lo>
117 <lo l="4">
118   <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
119   <wf matchingOrder="2" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
120 </lo>
121 <lo l="4">
122   <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
123   <wf matchingOrder="3" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
124 </lo>
125 <custom l="5" type="lapw" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
126 <lo l="5">
127   <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
128   <wf matchingOrder="1" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
129 </lo>
130 <lo l="5">
131   <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
132   <wf matchingOrder="2" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
133 </lo>
134 <lo l="5">
135   <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
136   <wf matchingOrder="3" trialEnergy="0.3" searchE="false"/>
137 </lo>
138
139
140
141 </basis>
142 <!-- Exciting code version: Lithium -->
143 <!-- Generation Scheme: simple -->
144 </sp>
145 </spdb>

```

C ARQUIVO ESPÉCIE DO CÉSIO

```
1 <?xml version="1.0" encoding="UTF-8"?>
2 <spdb xsi:noNamespaceSchemaLocation="../../xml/species.xsd" xmlns:xsi="http://www.w3.org/2001/XMLSchema-instance">
3   <sp chemicalSymbol="Cs" name="caesium" z="-55.0000" mass="242271.8144">
4     <muffinTin rmin="0.100000E-05" radius="2.2000" rinf="35.0530" radialmeshPoints="400"/>
5     <atomicState n="1" l="0" kappa="1" occ="2.00000" core="true"/>
6     <atomicState n="2" l="0" kappa="1" occ="2.00000" core="true"/>
7     <atomicState n="2" l="1" kappa="1" occ="2.00000" core="true"/>
8     <atomicState n="2" l="1" kappa="2" occ="4.00000" core="true"/>
9     <atomicState n="3" l="0" kappa="1" occ="2.00000" core="true"/>
10    <atomicState n="3" l="1" kappa="1" occ="2.00000" core="true"/>
11    <atomicState n="3" l="1" kappa="2" occ="4.00000" core="true"/>
12    <atomicState n="3" l="2" kappa="2" occ="4.00000" core="true"/>
13    <atomicState n="3" l="2" kappa="3" occ="6.00000" core="true"/>
14    <atomicState n="4" l="0" kappa="1" occ="2.00000" core="false"/>
15    <atomicState n="4" l="1" kappa="1" occ="2.00000" core="false"/>
16    <atomicState n="4" l="1" kappa="2" occ="4.00000" core="false"/>
17    <atomicState n="4" l="2" kappa="2" occ="4.00000" core="false"/>
18    <atomicState n="4" l="2" kappa="3" occ="6.00000" core="false"/>
19    <atomicState n="5" l="0" kappa="1" occ="2.00000" core="false"/>
20    <atomicState n="5" l="1" kappa="1" occ="2.00000" core="false"/>
21    <atomicState n="5" l="1" kappa="2" occ="4.00000" core="false"/>
22    <atomicState n="6" l="0" kappa="1" occ="1.00000" core="false"/>
23  <basis>
24    <default type="lapw" trialEnergy="0.1500" searchE="false"/>
25
26    <custom l="0" type="lapw" trialEnergy="0.0000" searchE="false"/>
27    <lo l="0">
28      <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.0000" searchE="false"/>
29      <wf matchingOrder="1" trialEnergy="0.0000" searchE="false"/>
30    </lo>
31    <lo l="0">
32      <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.0000" searchE="false"/>
33      <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-0.815" searchE="false"/>
34    </lo>
35    <lo l="0">
36      <wf matchingOrder="0" trialEnergy="0.0000" searchE="false"/>
37      <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-8.06558297474" searchE="false"/>
38    </lo>
39    <lo l="0">
40      <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-8.06558297474" searchE="false"/>
41      <wf matchingOrder="1" trialEnergy="-8.06558297474" searchE="false"/>
42    </lo>
43    <lo l="0">
44      <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-8.06558297474" searchE="false"/>
45      <wf matchingOrder="2" trialEnergy="-8.06558297474" searchE="false"/>
46    </lo>
47
48    <custom l="1" type="lapw" trialEnergy="-0.325" searchE="false"/>
49    <lo l="1">
50      <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-0.325" searchE="false"/>
51      <wf matchingOrder="1" trialEnergy="-0.325" searchE="false"/>
52    </lo>
53    <lo l="1">
54      <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-0.325" searchE="false"/>
55      <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-5.722" searchE="false"/>
56    </lo>
57    <lo l="1">
58      <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-5.722" searchE="false"/>
59      <wf matchingOrder="1" trialEnergy="-5.722" searchE="false"/>
60    </lo>
61
62    <custom l="2" type="lapw" trialEnergy="-2.554" searchE="false"/>
63    <lo l="2">
64      <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-2.554" searchE="false"/>
65      <wf matchingOrder="1" trialEnergy="-2.554" searchE="false"/>
66    </lo>
67    <lo l="2">
68      <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-2.554" searchE="false"/>
69      <wf matchingOrder="2" trialEnergy="-2.554" searchE="false"/>
70    </lo>
71    <lo l="2">
72      <wf matchingOrder="0" trialEnergy="-2.554" searchE="false"/>
73      <wf matchingOrder="3" trialEnergy="-2.554" searchE="false"/>
74    </lo>
75  </basis>
76  <!-- Exciting code version: Lithium -->
77  <!-- Generation Scheme: simple -->
78 </sp>
79 </spdb>
```

D RESULTADOS DOS TESTES DE CONVERGÊNCIA COM EXCITING

