



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ
CAMPUS POETA TORQUATO NETO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE FÍSICA

Johnys Pedro Carioca da Silva

Abordagem DFT das Propriedades Eletrônicas do Cristal do Ag_3PO_4

A R T I G O

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Licenciatura em Física da Universidade Estadual do Piauí Campus Poeta Torquato Neto como parte dos requisitos obrigatórios para a obtenção do título de Licenciando em Física.

Orientador: Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho

Teresina(PI), janeiro de 2025

Abordagem DFT das Propriedades Eletrônicas do Cristal do Ag_3PO_4

Johnys Pedro Carioca da Silva[†]

Orientador: Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho[‡]

[†]johnyssilva@aluno.uespi.br, [‡]amfilho@prp.uespi.br

TCC - Licenciatura em Física - CCN - UESPI | Teresina(PI), janeiro de 2025

Resumo

Neste trabalho, foram realizados cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade com o intuito de obter as propriedades estruturais e eletrônicas do cristal do Ag_3PO_4 . Para tanto, foi utilizado o software *Quantum Espresso*. Neste estudo, foi empregado o funcional de troca e correção GGA, com a parametrização PBE. Com isso, foram obtidos os parâmetros de rede, bem como a banda de energia proibida, a DOS e PDOS. Os resultados obtidos a partir dessas simulações ofereceram uma visão importante sobre as propriedades eletrônicas do Ag_3PO_4 . Esse tipo de estudo é fundamental para o desenvolvimento de novos materiais com possíveis aplicações em áreas como catálise, fotônica e armazenamento de energia, onde a compreensão das propriedades eletrônicas é crucial para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos mais eficientes.

Abstract

In this work, first-principles calculations based on Density Functional Theory were performed to obtain the structural and electronic properties of the Ag_3PO_4 crystal. For this purpose, the software *Quantum Espresso* was used. In this study, the GGA exchange and correction functional was employed, with the PBE parameterization. Thus, the structural parameters, band gap, DOS, and PDOS were obtained. The results obtained from these simulations provided essential insights into the electronic properties of Ag_3PO_4 . This type of study is fundamental for developing new materials with possible applications in catalysis, photonics, and energy storage, where understanding the electronic properties is crucial for developing more efficient electronic devices.

Palavras-chave: Ag_3PO_4 ; DFT; Semicondutores

Keywords: Ag_3PO_4 ; DFT; Semiconductors

Sumário

1	Introdução	3
2	Objetivos	4
2.1	Objetivo Geral	4
2.2	Objetivos Específicos	4
3	Abordagem Computacional	4
4	Resultados e Discussões	5
4.1	Propriedades Estruturais	5
4.2	Propriedades Eletrônicas	7
5	Conclusão	8

Referências

9

1 Introdução

O Ag_3PO_4 possui uma estrutura cúbica, contendo duas unidades de fórmula molecular por célula unitária ($Z = 2$). Cada célula unitária exibe uma coordenação química consistente (igual a 4), composta por aglomerados altamente distorcidos de tetraedros (AgO_4) e aglomerados não distorcidos de tetraedros (PO_4) (CRUZ-FILHO, 2029).

O Ag_3PO_4 apresenta ligações iônicas entre os íons Ag^+ e PO_4^{3-} , sendo a prata um cátion e o fosfato um ânion. Dentro do íon fosfato, as ligações entre fósforo e oxigênio são covalentes, caracterizadas pelo compartilhamento de elétrons. Essa combinação de ligações confere ao composto suas propriedades físico-químicas, como solubilidade em água e comportamento em reações químicas. Ele é um metal com propriedades de semicondutor, sendo um sólido cristalino de cor amarelo-pálido e sua estrutura cristalina é do tipo ortorrômbica, com sua massa molar de aproximadamente 418,574 g/mol e também ele é insolúvel em água e solúvel em ácidos, como o ácido nítrico (PEREIRA, 2019). Trata-se de um composto químico pertencente à classe dos fosfatos metálicos. O Ag_3PO_4 é amplamente reconhecido por suas propriedades únicas e aplicações em diversas áreas, incluindo química, fotografia, eletroquímica e medicina. Este composto tem despertado interesse significativo devido à sua estabilidade e à sua capacidade de se decompor em prata metálica, o que o torna útil em várias aplicações práticas.

A proposta deste trabalho é revisitar o modelo Ag_3PO_4 e investigá-lo por meio do formalismo da Teoria do Funcional Densidade (DFT) (SHOLL; STECKEL, 2022). A DFT é um método de estudo de sistemas interagentes focado na densidade eletrônica, ao contrário de outros métodos em mecânica quântica que utilizam a função de onda. O precursor da DFT foi o método de Thomas-Fermi, que também se baseava na densidade eletrônica para calcular a energia, mas apresentava resultados imprecisos e falhas teóricas significativas, como a falta de uma prova de que existiria um único potencial externo para cada densidade eletrônica (SILVA, 2009). As falhas da DFT foram resolvidas com os dois teoremas estabelecidos por Hohenberg e Kohn em 1964 (DUARTE, 2001; HOHENBERG; KOHN, 1964).

O primeiro teorema estabelece que a densidade de carga de muitos elétrons pode ser obtida de forma única, até uma constante aditiva, a partir do potencial externo aplicado. Isso implica que a informação sobre a distribuição eletrônica do sistema está intrinsecamente relacionada ao potencial que atua sobre ele. O segundo teorema, por sua vez, determina que a energia do estado é equivalente ao valor mínimo do funcional permite a determinação precisa de energia, que é alcançado quando a densidade eletrônica considerada é a densidade exata do estado fundamental. Assim, quando usamos a DFT no Ag_3PO_4 , podemos obter uma compreensão das propriedades eletrônicas e estruturais, contribuindo para o avanço do conhecimento sobre esse material e suas possíveis aplicações. A DFT tem desempenhado um papel importante no avanço da Física do Estado Sólido. Essa abordagem permite a determinação precisa de várias propriedades da matéria, como características estruturais, eletrônicas e magnéticas, entre outras (CAETANO, 2018). No entanto, a obtenção de resultados confiáveis dependem fortemente da escolha do potencial.

Para a análise dos dados gerados pela DFT no estudo do cristal do Ag_3PO_4 , foi utilizado o software *Quantum Espresso* (QE) (GIANNOZZI et al., 2020). Este software é amplamente reconhecido por suas ferramentas avançadas que facilitam simulações de estrutura eletrônica e propriedades de materiais, proporcionando, por exemplo, uma investigação precisa e robusta das características do fosfato de prata. Ele é baseado em cálculos de primeiro princípio e usa a DFT para sistemas atômicos e moleculares. Por meio do QE, será possível explorar propriedades fundamentais, como a banda de energia, densidade de estados eletrônicos (DOS) e DOS projetada (PDOS). Essa análise permitirá uma compreensão mais abrangente das interações eletrônicas e das relações estruturais

do Ag_3PO_4 , contribuindo para o avanço do conhecimento sobre suas aplicações em áreas como fotocatálise e armazenamento de energia.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Obter propriedades eletrônicas e estruturais do cristal Ag_3PO_4 por meio do formalismo DFT.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar energia de corte para obter corretamente a converge do cristal Ag_3PO_4 ;
- Obter as estruturas das bandas de energia;
- Determinar a DOS e a PDOS do cristal Ag_3PO_4 .

3 Abordagem Computacional

Para a realização dos cálculos, foi empregado o código QE, que é um conjunto integrado de códigos de computador, de código livre, para cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de materiais nanoestruturados. O QE é baseado na DFT, ondas planas e pseudopotenciais (GIANNOZZI et al., 2020). Foi empregado o funcional de troca e correlação GGA-PBE (Aproximação do Gradiente Generalizado - Perdew-Burke-Ernzerhof) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Além disso, foi utilizado pseudopotencial do tipo PAW (Projector Augmented Wave) empregados para representar as interações elétron-íon ((??)), úteis nos cálculos de estrutura eletrônica, combinando a precisão de métodos *all-electron* com a eficiência computacional dos pseudopotenciais tradicionais. A energia cinética de corte para expansão das ondas planas bem como os k-pontos na primeira zona de Brillouin foram obtidos mediante cálculos de alto-consistência (SCF). (KOHN; SHAM, 1965). Os resultados foram analisados por meio do *software* livre *Qt grace* (QTGRACE, 2024).

A estrutura cristalina do Ag_3PO_4 foi modelada com base em parâmetros experimentais da célula unitária, incluindo as posições atômicas dos elementos constituintes do cristal, tais como prata (Ag), fósforo (P) e oxigênio (O) (PROJECT, 2025). A célula unitária foi assumida como ortorrômbica, com parâmetros de rede ($a = b = c = 6.010 \text{ \AA}$). Em uma célula unitária ortorrômbica, as arestas possuem os mesmos comprimentos, e os ângulos entre as possibilidades de rede são todos de 90° , embora esses ângulos possam variar dependendo das condições experimentais e das modificações estruturais da célula. Além disso, no contexto da teoria DFT, foi necessário utilizar pseudopotenciais, que substituem os núcleos atômicos e os elétrons internos por potenciais efetivos. Essa simplificação permite reduzir significativamente o custo computacional, ao mesmo tempo em que preserva a descrição precisa das interações dos elétrons de valéncia. Esses elétrons são os responsáveis pelas propriedades fundamentais do material, incluindo sua estrutura eletrônica e as interações interatômicas que determinam seu comportamento físico e químico. O uso adequado de pseudopotenciais e a escolha do PBE funcional foram, portanto, essenciais para uma descrição eficiente.

Com o cálculo de auto-consistência feito, o próximo passo deste trabalho foi dar início ao cálculo dos pontos K. A intenção deste cálculo é determinar a malha de pontos K que serão visualizados na zona de Brillouin, esta zona é uma região fundamental para a análise

das propriedades eletrônicas e estruturais do cristal. O Quantum Espresso utiliza esses pontos para calcular as propriedades eletrônicas e estruturais do sistema. Para dar início ao cálculo, foi escolhida a malha dos pontos K, que foi $10 \times 10 \times 1$. Esta malha é usada para representar a rede recíproca, que é a frequência e o momento das ondas associadas aos elétrons do cristal Ag_3PO_4 . A energia de corte utilizada para realizar este cálculo foi de 30 Ry. Esta escolha de energia de corte visa garantir que as ondas planas utilizadas para representar os estados eletrônicos tenham uma descrição precisa, sem comprometer a eficiência computacional do processo. A escolha de 30 Ry foi feita com base na necessidade de balancear a precisão dos resultados e o custo computacional, permitindo uma descrição precisa dos estados eletrônicos. Esta energia é a energia máxima usada para truncar a base de ondas planas.

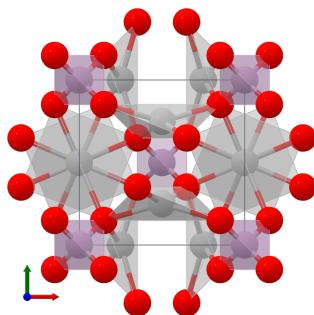
Para analisar a estrutura de bandas, utilizamos os caminhos de pontos de alta simetria (Γ , X, M, Γ , R, X/M e R) na primeira zona de Brillouin. A escolha dos pontos de alta simetria é importante porque eles são os lugares onde as propriedades eletrônicas do material tendem a ser mais interessantes e representam bem o comportamento do material como um todo. Ao conectar esses pontos, foi obtido o gráfico da estrutura de bandas. Através deste gráfico, foi mostrado que o gap do material estudado nesta pesquisa foi de 0,22 eV, bem próximo do resultado esperado.

4 Resultados e Discussões

4.1 Propriedades Estruturais

Nesta seção, são apresentadas as propriedades estruturais do cristal do Ag_3PO_4 (ver Figura 1). Nesta estrutura o Ag^{1+} é ligado em uma geometria coplanar quadrada distorcida a quatro átomos O^{2-} equivalentes. Todos os comprimentos de ligação $\text{Ag} - \text{O}$ são 2,37 Å. P^{5+} é ligado em uma geometria tetraédrica a quatro átomos O^{2-} equivalentes. Todos os comprimentos de ligação $\text{P} - \text{O}$ são 1,55 Å. O^{2-} é ligado a três átomos Ag^{1+} equivalentes e um átomo P^{5+} para formar tetraedros OAg_3P de compartilhamento de canto distorcidos (PROJECT, 2025). Este cristal possui estrutura cúbica e pertence ao grupo espacial $\bar{\text{P}}43n$.

Figura 1: Estrutura do cristal do Ag_3PO_4 . Os parâmetros estruturais referente à célula unitária do cristal são $a = b = c = 6,01\text{\AA}$, volume $V = 217,53\text{\AA}^3$ e ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$. Grupo espacial $\bar{\text{P}}43n$.



Fonte: (PROJECT, 2025).

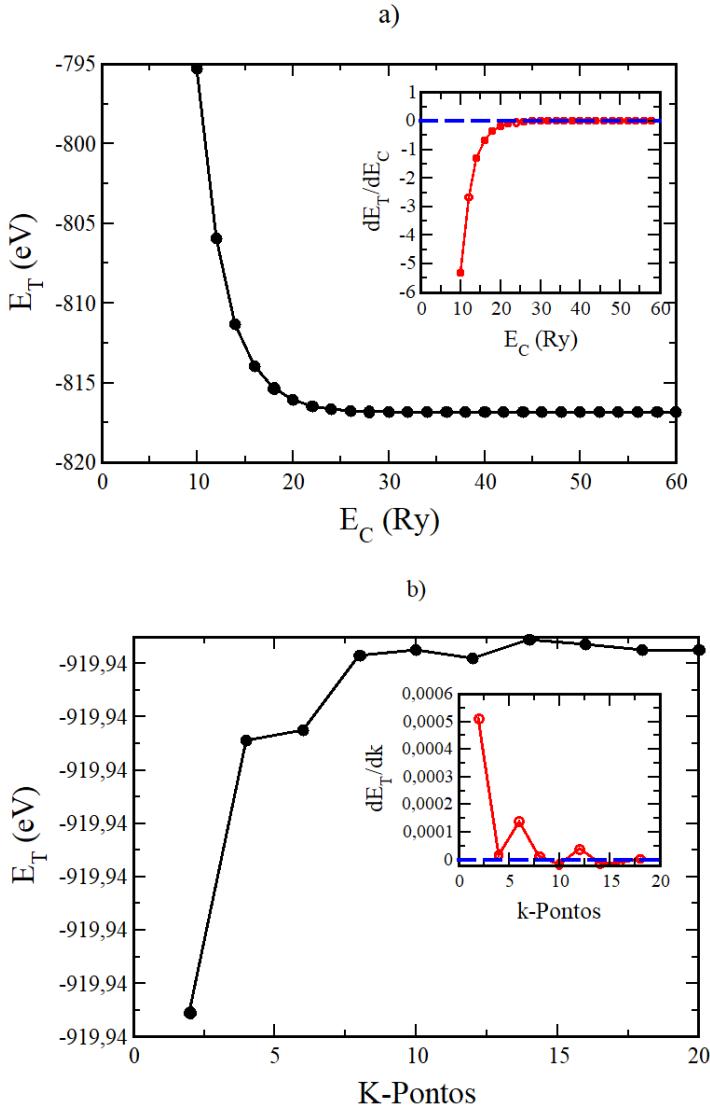
A Tabela 1, apresenta os parâmetros estruturais da célula unitária a , b , c , volume V e ângulos obtidos neste trabalho, com base em cálculos DFT, empregando o funcional de troca e correlação GGA-PBE. A Figura 2, mostra a convergência da estrutura cristalina do Ag_3PO_4 em termos da energia total como função da energia de corte e da grade Monkhorst-Pack (k-pontos). O *inset* nas Figuras 2a) e 2b) são derivados indicando que a energia total vai a zero a medida que a estrutura tende para o estado de menor energia. Neste contexto,

a energia de core e a grade de k-pontos empregados nos cálculos, foram 30Ry e 10X10X1, respectivamente. É possível ver que os parâmetros calculados, em com paração estão em boa concordância com àqueles presentes na literatura, com um erro percentual de 0,5% para os parâmetros a, b, e c, 1,81% para o volume e 0,22% para os ângulos.

Tabela 1: Propriedades estruturais do cristal do Ag_3PO_4 . Na tabela estão representados parâmetros de rede a, b, e c, o volume V, e os ângulos α , β e γ , obtidos mediante cálculos GGA-PBE.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$\alpha(^\circ)$	$\beta(^\circ)$	$\gamma(^\circ)$
Literatura	6,01	6,01	6,01	217,53	90,00	90,00	90,00
GGA-PBE	5,98	5,98	5,978	213,60	89,80	89,80	89,80

Figura 2: Convergência da estrutura cristalina do Ag_3PO_4 em termos da energia total como função da energia de corte e da grade Monkhorst-Pack (k-pontos). O inseto nas Figuras 2a) e 2b) são derivados indicando que a energia total vai a zero a medida que a estrutura cristalina tende para o estado de menor energia.

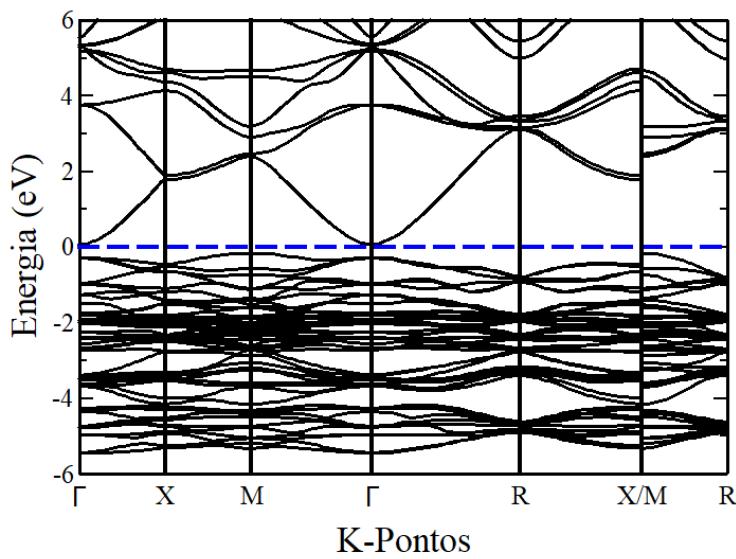


Fonte: Próprio autor.

4.2 Propriedades Eletrônicas

A Figura 3, apresenta as bandas de valência e condução. Os resultados dos cálculos de bandas eletrônicas foram obtidos via funcional de troca e correção GGA-PBE do cristal do Ag_3PO_4 . Estes revelam as estruturas das bandas de energia do material em questão, fornecendo informações como a largura da banda de energia proibida, ocorrendo entre as bandas de valência e condução. Também estão representados os pontos de alta-simetria, (Γ , X, M, Γ , R, X/M e R), com valores respectivos, (0, 0,5, 1,00, 1,71, 2,57, 3,28, /3,28, 3,78). Nossa resultante indicou na correlação GGA uma lacuna de energia da ordem de 0,23eV. A transição eletrônica é indireta e ocorre, principalmente, ao longo do caminho de alta-simetria M- Γ .

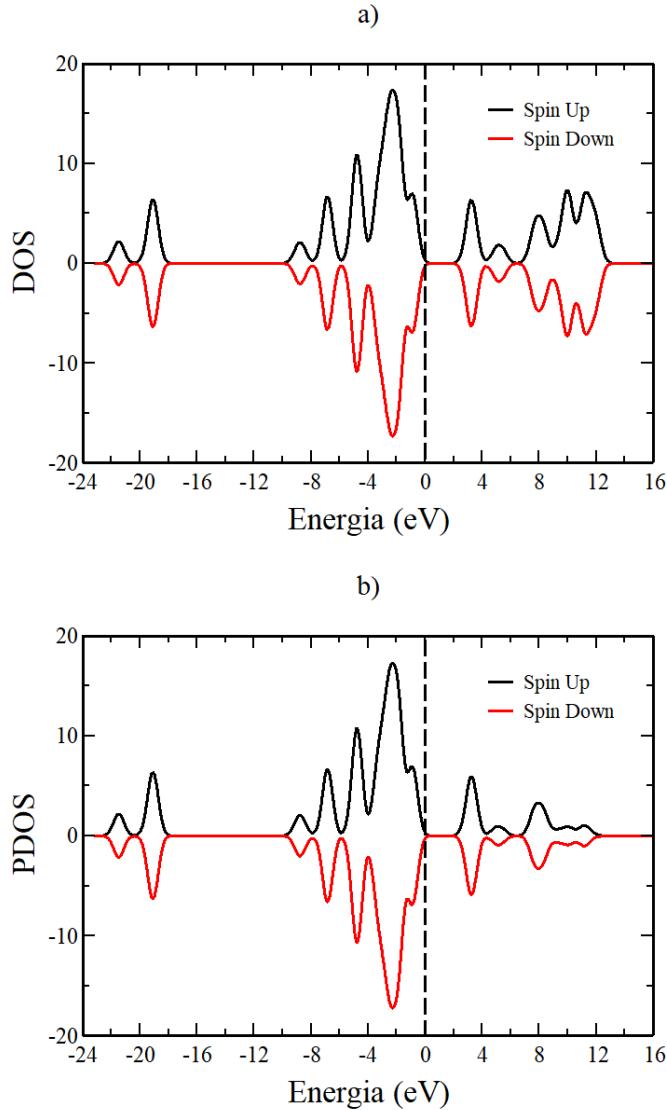
Figura 3: Estruturas de bandas eletrônicas do cristal do Ag_3PO_4 . A figura mostra a banda de energia proibida com largura de 0,23eV. A transição eletrônica é indireta e ocorre, principalmente, ao longo do caminho de alta-simetria M- Γ . A linha azul indica o nível de Fermi deslocado do zero. Também estão representados os pontos de alta-simetria, (Γ , X, M, Γ , R, X/M e R), com valores respectivos, (0, 0,5, 1,00, 1,71, 2,57, 3,28, /3,28, 3,78).



Fonte: Próprio autor.

A Figura 4, apresenta a DOS e a PDOS. As figuras 4a) e 4b), mostram o comportamento da contribuição eletrônica na vizinhança das bandas de valência e condução. Mostra ainda que os *spin up* e *down* contribuem de forma simétrica, indicando emparelhamento dos *spins* e que o material não apresenta magnetização resultante. Vale ressaltar que a PDOS apresentada na Figura 3b) equivale a soma dos orbitais mais externos de cada átomo do cristal do Ag_3PO_4 , ou seja, os orbitais 1d para a prata (Ag), e 2p para os átomos de fósforo (P) e oxigênio (O). Este resultado oferece uma compreensão mais detalhada das propriedades eletrônicas do cristal Ag_3PO_4 e ajuda a entender melhor as interações atômicas.

Figura 4: As figuras 4a) e 4b), mostram o comportamento da contribuição eletrônica na vizinhança das bandas de valência e condução. Os *spin up* e *down* contribuem de forma simétrica, indicando emparelhamento dos *spins* e que o material não apresenta magnetização resultante.



Fonte: Próprio autor.

Ao comparar os resultados dos cálculos DFT para o cristal Ag_3PO_4 com os dados da literatura, pode-se notar uma boa concordância dos dados obtidos neste trabalho e aqueles presentes na literatura.

5 Conclusão

Neste trabalho, foi realizado um estudo teórico via formalismo DFT, com o intuito de obter as propriedades estruturais e eletrônicas do cristal do Ag_3PO_4 . Com base na estrutura otimizada foi possível a obtenção das propriedades eletrônicas do material. A estrutura de bandas eletrônicas fornece uma banda de energia de cerca de 0,23eV, o que indica o material em estudo apresenta propriedades de material semicondutor. A transição eletrônica é indireta e ocorre ao longo do caminho de alta-simetria M- Γ . A PDOS apresentada na Figura 3b) é obtida pela soma dos orbitais mais externos de cada átomo do cristal do

Ag_3PO_4 , ou seja, os orbitais 1d para o átomo de Ag e 2p para os átomos de P e O.

A metodologia empregada, com o uso do Quantum ESPRESSO e o funcional de troca e correlação GGA-PBE, se mostrou eficaz para a obtenção das propriedades do material, e estão em boa concordância com a literatura. Vale ressaltar que estes resultados fornecem uma base sólida para futuras investigações sobre o cristal do Ag_3PO_4 .

Referências

- CAETANO, EWS. et al. Anhydrous proline crystals: Structural optimization, optoelectronic properties, effective masses and frenkel exciton energy. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 121, p. 36–48, 2018.
- CRUZ-FILHO, JF. Effect of different synthesis methods on the morphology, optical behavior, and superior photocatalytic performances of ag_3po_4 sub-microcrystals using white-light-emitting diodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 377, p. 14–25, 2029.
- DUARTE, HA. TÍndices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 501–508, 2001.
- GIANNOZZI, Paolo et al. Quantum espresso toward the exascale. **The Journal of chemical physics**, AIP Publishing, v. 152, n. 15, 2020.
- HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- PERDEW, John P; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- PEREIRA, WS. Investigação das propriedades ópticas e fotocatalíticas de materiais a base de fosfato de prata. dissertação (doutorado). Universidade Federal de São Carlos, 2019.
- PROJECT, Materials. **Ag_3PO_4 structure**. 2025. Acesso em: 27 jan. 2025. Disponível em: [⟨https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-4198?formula=Ag3PO4⟩](https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-4198?formula=Ag3PO4).
- QTGRACE. **Software**. 2024. Disponível em: [⟨https://sourceforge.net/projects/qtgrace/⟩](https://sourceforge.net/projects/qtgrace/). Acesso em: 03 jan. 2025.
- SHOLL, David S; STECKEL, Janice A. **Density functional theory: a practical introduction**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2022.
- SILVA, AR. Teoria do funcional da densidade exata para o modelo de hubbard de dois sítios. dissertação (mestrado). Universidade do Vale do São Francisco, 2009.