

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA

Instituto de Ciências Exatas

Pós-Graduação em Química

Bruna Nádia Neves da Silva

Síntese, simulação e estudo teórico-experimental comparativo das fases do NaNbO_3 .

Juiz de Fora

2017

Bruna Nádia Neves da Silva

Síntese, simulação e estudo teórico-experimental comparativo das fases do NaNbO_3 .

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Química.
Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão.

Juiz de Fora

2017

Dedico todos os frutos conquistados
nessa dissertação aos meus pais,
Josely e Humberto; e irmãos, Carla e
Hugo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me guiado nessa caminhada, abrindo os horizontes acadêmicos numa nova Universidade Federal com a luz, proteção e sabedoria do dia-a-dia. Agradeço aos meus pais Humberto e Josely pelo apoio incondicional, incentivo pessoal e exemplo de dedicação que adquiri em todas as minhas escolhas acadêmicas, desde a graduação em Química na UFV quanto a pós-graduação na UFJF. Aos meus irmãos Carla e Hugo pela paciência e carinho em todos os momentos dessa trajetória. Aos familiares que estão em Juiz de Fora, à minha Tia Hilda pela acolhida nos domingos em sua casa e ao meu primo Rodrigo pela alegria nos bons momentos compartilhados.

Agradeço ao Prof. Dr. Alexandre A. Leitão por ter me acolhido e aceito como sua aluna para desenvolver este trabalho, pois esta foi a oportunidade oferecida na qual descobri o meu gosto pela química teórica. Agradeço também ao Prof. Dr. Maurício A. P. Silva por me acompanhar em seu laboratório na parte experimental e ter enriquecido este trabalho com seus conhecimentos. Sou muito grata por todos os ensinamentos recebidos que contribuíram para o meu amadurecimento profissional até então. Agradeço ao GFQSI (Raphael Alvim, Viviane, Florence, Gustavo, Carla Grijó, Carla Vieira, Sérgio, Pedro, Juliana, Larissa e Inna) e à Tamires do LabVidros pelo espírito de equipe, pelo companheirismo, pelos bons momentos compartilhados e pela dedicação mútua no trabalho durante esses dois anos.

Meus sinceros agradecimentos também aos amigos de Viçosa, das caminhadas da UFV, cuja distância não separou os laços de amizade, e aos amigos que fiz em JF, que estiveram perto fisicamente. Vocês sempre presenciaram meu dia-a-dia com o apoio, carinho e alegria, cada um à sua maneira, e hoje celebraram minha nova vitória acadêmica.

Obrigada a todos os demais professores da Pós-Graduação em Química da UFJF e aos funcionários do Departamento de Química que fizeram parte da construção da minha carreira. Agradeço também à Universidade Federal de Juiz de Fora, pela oportunidade de ingresso na PPG e pela estrutura física oferecida. Obrigada às agências de fomento em pesquisa pelos recursos financeiros (CAPES, FAPEMIG e Cnpq); ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais e à CBMM pelo fornecimento de material.

Gratidão a todos!

*“Have the courage to follow your heart and intuition.
They somehow already know what you truly want to become.
Everything else is secondary.”*

Steve Jobs

RESUMO

Nióbio está entre os metais de alta importância tecnológica e o Brasil tem a maior reserva, produção global e do comércio nessa área. As perovskitas (ABO_3), tais como o PZT, exibem propriedades ferroelétricas e piezoelétricas, importantes no setor eletrônico. Por questões ambientais busca-se por materiais livres de chumbo e o niobato de sódio ($NaNbO_3$) é um bom candidato nesse caso, pois também possui uma série de fases em função da temperatura. Porém, esse polimorfismo ainda é pouco compreendido experimentalmente e cálculos DFT podem ser uma boa ferramenta de auxílio para estudo estrutural.

Portanto, foi dado como objetivo do trabalho investigar fases do $NaNbO_3$, comparando resultados teóricos e experimentais. O $NaNbO_3$ foi sintetizado pelo Nb_2O_5 e tratado termicamente para caracterizações por TG-DTA, RMNES de ^{23}Na e DRX. Modelos teóricos foram elucidados a partir de dados da literatura e todos os cálculos *ab initio* usando DFT se procederam com o pacote de programa QUANTUM ESPRESSO.

As otimizações de geometria tiveram boa concordância com os parâmetros da literatura. A análise térmica confirmou formação do niobato. Após tratamento térmico, foram comparados picos de difrações de raios X das amostras com as simulações dos modelos otimizados. As análises de RMNES do núcleo de ^{23}Na mostrou distinção entre os sítios químicos nas amostras pela convolução de sinais quadrupolares obtidos no cálculo, servindo, portanto, como uma sonda para o estudo desse polimorfismo. Além disso, os parâmetros de RMNES calculados dos núcleos de ^{93}Nb identificou as distorções estruturais de cada fase. Ambas as técnicas concluíram que as amostras B1 e C1 sugeriram ser da fase S; D2 entre a R e a S; D1 entre as fases P e R.

Pela estrutura de bandas, houve decaimento de *gap* para a sequência das fases. Cálculos de pDOS e cargas de Bader indicaram que essas propriedades eletrônicas não foram alteradas pelas diferenças estruturais entre os modelos. O cálculo de fônons identificou uma frequência imaginária na fase cúbica e foi proposto modificações dentro da célula unitária. Os espectros de IV das fases mostraram acoplamentos específicos de modos vibracionais, cuja diferenças entre elas se deve às distorções estruturais. A análise termodinâmica concluiu que a fase B possuía o maior valor de energia total, porém, pelas variações energéticas de menos de 2 kcal/mol, não havia como prever pela DFT qual delas era a mais estável.

Palavras-chave: Niobato, fases, DFT, RMN.

ABSTRACT

Niobium is among the metals for high technological importance and Brazil has the largest reserve, global production and trade in this area. The perovskites (ABO_3), such as PZT, exhibits ferroelectric and piezoelectric properties, important to electronic setor. For environmental reasons, lead-free ceramics are used and sodium niobate ($NaNbO_3$) is good candidate in this case, which also has a series of phases as a function of temperature. However, this polymorphism is still little known experimentally and DFT calculations can be a good tool for the structural study.

Therefore, the goal of this work was to investigate phases of the $NaNbO_3$, comparing theoretical and experimental results. Sodium niobate was synthesized by Nb_2O_5 , and thermally treated for their characterizations by TG-DTA, solid-state NMR ^{23}Na nuclei and X-ray diffraction. Theoretical models were building from literature datas and all the *ab initio* calculations using DFT were done with program package QUANTUM ESPRESSO.

The geometry's optimizations had good agreement with the parameters of literature. The thermal analysis confirmed the formation of the niobate. After thermal treatment, the peaks of X-ray diffraction were compared with the simulations of the optimized models. The solid-state NMR analysis of the ^{23}Na nuclei showed distinction between chemical sites at the samples according to the convolution of quadrupole signals obtained by calculations, thus serving as a probe for identification of polymorphism. In addition, the NMR parameters calculated of ^{93}Nb nuclei identified the structural distortions of each phases. The both techniques concluded that the B1 and C1 samples suggested to be of S phase; D2 was between R and S; D1 was an intermediate of the P and R phases.

By the band's structure, there was a decreasing of *gap* for the sequence of phases. Bader charge analysis and pDOS calculations indicated that these electronic properties were not altered by structural differences between the models. The phonon calculations identified an imaginary frequency in the cubic phase and modifications was proposed inside the unit cell. The IR spectra of the phases showed specified couplings of vibrational modes, whose the differences between them are due to structural distortions. The thermodynamic analysis conclude that B phase had the highest total energy value, however, by the variations of energy less than 2 kcal.mol^{-1} there was no way to predict by DFT which one was the most stable.

Keywords: Niobates. Phases. DFT. NMR.

ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1: Exportação de liga Ferro-Nióbio no Brasil/t (2007-2016).....	18
Figura 1.2: Número de publicações de nióbio no mundo.....	19
Figura 1.3: Distribuição das publicações de nióbio no mundo (2007-2016).....	20
Figura 1.4: Estrutura das perovskitas ABX ₃ centralizando em B (à esquerda) e propagado (à direita). O cátion A está no centro dos octaedros amarelos e ambos os cátions (A e B) estão coordenados ao ânion X.....	21
Figura 1.5: Difração de nêutrons nas temperaturas de 300 – 1075 K do NaNbO ₃	24
Figura 2.1: Análise de Bader. (a) Superfície de fluxo zero (b) Superfície de Bader.....	36
Figura 3.1: Faixa de deslocamentos químicos do núcleo de ⁹³ Nb e suas coordenações.....	46
Figura 5.1: Correlação dos parâmetros de σ_{iso} calculados por RMN-QE e δ_{iso} experimentais, para compostos de referência do núcleo de ²³ Na.....	48
Figura 5.2: Correlação dos parâmetros de σ_{iso} calculados por RMN-QE e δ_{iso} experimentais, para compostos de referência do núcleo de ⁹³ Nb.....	49
Figura 5.3: Primeiras zonas de Brillouin para grupos primitivos ortorrômbico e cúbico, respectivamente.....	50
Figura 6.1: Modelo estrutural otimizado da fase P do NaNbO ₃	53
Figura 6.2: Modelo estrutural otimizado da fase R do NaNbO ₃	54
Figura 6.3: Modelo estrutural otimizado da fase S do NaNbO ₃	54
Figura 6.4: Modelo estrutural otimizado da fase U do NaNbO ₃	55
Figura 6.5: Análise térmica do Nb ₂ O ₅ hidratado.....	56
Figura 6.6: Análise térmica do Na ₂ CO ₃	57
Figura 6.7: Análise térmica da síntese do Nb ₂ O ₅ com NaOH.....	58
Figura 6.8: Análise térmica da síntese do Nb ₂ O ₅ com Na ₂ CO ₃	59
Figura 6.9: Difratoograma de policristais do Nb ₂ O ₅ . NH ₂ O.....	60
Figura 6.10: Difratoogramas de raios X simulados dos niobatos da literatura.....	61
Figura 6.11: Difratoogramas de raios X das amostras via síntese do Nb ₂ O ₅ e NaOH.....	62
Figura 6.12: Difratoogramas de raios X das amostras via síntese de Nb ₂ O ₅ e Na ₂ CO ₃	63
Figura 6.13: Difratoogramas de raios X simulados das fases do NaNbO ₃	64
Figura 6.14: Espectros de RMNES do núcleo de ²³ Na das fases P, R, S e U.....	66
Figura 6.15: Espectros de RMNES do núcleo de ²³ Na das amostras de síntese por NaOH.....	67
Figura 6.16: Espectros de RMNES do núcleo de ²³ Na das amostras de síntese por Na ₂ CO ₃	68
Figura 6.17: Espectros de RMNES do núcleo de ²³ Na do Na ₂ CO ₃	68

Figura 6.18: Simulação de sítio de sódio da fase P e os respectivos valores estruturais.....	69
Figura 6.19: Simulação de sítio de sódio da fase R e os respectivos valores estruturais.....	69
Figura 6.20: Simulação de sítio de sódio da fase S e os respectivos valores estruturais.....	69
Figura 6.21: Simulação de sítio de sódio da fase U e os respectivos valores estruturais.....	70
Figura 6.22: Simulação de sítio de nióbio da fase P e os respectivos valores estruturais.....	72
Figura 6.23: Simulação de sítio de nióbio da fase R e os respectivos valores estruturais.....	72
Figura 6.24: Simulação de sítio de nióbio da fase S e os respectivos valores estruturais.....	73
Figura 6.25: Simulação de sítio de nióbio da fase U e os respectivos valores estruturais.....	73
Figura 6.26: Tentativa de análise de RMNES do núcleo de ⁹³ Nb.....	74
Figura 6.27: Estrutura de bandas das fase P do NaNbO ₃	75
Figura 6.28: Estrutura de bandas das fase R do NaNbO ₃	76
Figura 6.29: Estrutura de bandas das fase S do NaNbO ₃	76
Figura 6.30: Estrutura de bandas das fase U do NaNbO ₃	77
Figura 6.31: Densidade de estados projetada específicas na fase P.....	78
Figura 6.32: Densidade de estados projetada específicas na fase R.....	79
Figura 6.33: Densidade de estados projetada específicas na fase S.....	79
Figura 6.34: Densidade de estados projetada total das fases P, R, S e U.....	80
Figura 6.35: Vetores de força representativos das frequências imaginárias da fase U.....	81
Figura 6.36: Simulação otimizada da fase B e seus parâmetros de rede.....	82
Figura 6.37: Dados estruturais do nióbio hexacoordenado da fase B.....	82
Figura 6.38: Difratoograma de raios X da fase U e fase B.....	83
Figura 6.39: Espectro de absorção na região do infravermelho simulado para as fases P, R e B.	84
Figura 6.40: Diferença da energia livre de Gibbs representativa de 1 niobato da fase P para fase R, em função da temperatura.....	86
Figura 6.41: Diferença da entalpia representativa de 1 niobato da fase P para fase R, em função da temperatura.....	86
Figura 6.42: Diferença da energia livre de Gibbs representativa de 1 niobato da fase R para fase B, em função da temperatura.....	87
Figura 6.43: Diferença da entalpia representativa de 1 niobato da fase R para fase B, em função da temperatura.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Principais estatísticas no Brasil de Nióbio e Fe-Nb.....	17
Tabela 1.2: Temperaturas reportadas de cada fase do NaNbO_3	24
Tabela 5.1: Parâmetros de RMNES experimentais e teóricos dos modelos de referência para o núcleo de ^{23}Na	48
Tabela 5.2: Parâmetros de RMNES experimentais e teóricos dos modelos de referência para o núcleo de ^{93}Nb	49
Tabela 5.3: Condições de tratamento térmico das fases do NaNbO_3	52
Tabela 6.1: Parâmetros de rede experimentais e simulados da fase P do NaNbO_3	53
Tabela 6.2: Parâmetros de rede experimentais e simulados da fase R do NaNbO_3	54
Tabela 6.3: Parâmetros de rede experimentais e simulados da fase S do NaNbO_3	55
Tabela 6.4: Parâmetros de rede experimentais e simulados da fase U do NaNbO_3	55
Tabela 6.5: Parâmetros magnéticos do núcleo ^{23}Na das fases do NaNbO_3	65
Tabela 6.6: Parâmetros magnéticos do núcleo ^{23}Na de algumas amostras sintetizadas.....	67
Tabela 6.7: Parâmetros magnéticos do núcleo ^{93}Nb das fases do NaNbO_3	71
Tabela 6.8: Cargas de Bader das fases do NaNbO_3	81
Tabela 6.9: Parâmetros magnéticos do núcleo ^{93}Nb e ^{23}Na da fase B.....	83
Tabela 6.10: Energias eletrônicas, ZPE e entropias médias das fases do NaNbO_3	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BFGS	<i>Broyden Fletcher Goldfarb Shanno</i>
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CBMM	Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DOS	Densidade de Estados
DRX	Difração de raios X
DTA	<i>Differential thermal analysis</i>
FZB	<i>First Brillouin Zone</i>
FT-IR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
GIPAW	<i>Gauge Augmented Plane Wave</i>
GFQSI	Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
PAW	<i>Projected Augmented Wave</i>
PDOS	Densidade de Estados Projetada
PP	Pseudopotencial
PZT	Titanato Zirconato de Chumbo
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMNES	Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
ZPE	<i>Zero Point Energy</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 NIÓBIO: BREVE HISTÓRIA, MERCADO BRASILEIRO E PRODUÇÃO CIENTÍFICA MUNDIAL.....	15
1.1.1 História da descoberta do Nióbio:.....	15
1.1.2 Brasil e o domínio de Nióbio no mercado:.....	16
1.1.3 Nióbio e seu impacto científico e tecnológico:.....	18
1.2 MINERAIS DE NIÓBIO: O GRUPO DAS PEROVSKITAS.....	20
1.2.1 História e conceito das perovskitas:.....	20
1.2.2 Propriedades e aplicações das perovskitas: <i>as cerâmicas livres de chumbo</i>.....	22
1.3 O NIOBATO DE SÓDIO.....	23
2 OBJETIVOS.....	25
2.1 OBJETIVOS TEÓRICOS:.....	25
2.2 OBJETIVOS EXPERIMENTAIS:.....	25
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	26
3.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER:.....	26
3.2 TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE:.....	28
3.3 POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO:.....	31
3.4 TEOREMA DE BLOCH.....	32
3.5 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL:.....	33
3.6 O MÉTODO PAW PARA A RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR:.....	34
3.7 CÁLCULOS DE PÓS PROCESSAMENTO:.....	35
3.7.1 Análise de Bader:.....	35
3.7.2 Densidade de Estados e Densidade de Estados Projetada.....	36
3.7.3 Análise Termodinâmica:.....	37
4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	39
4.1 ANÁLISE TÉRMICA:.....	39
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE POLICRISTAIS:.....	39
4.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO:.....	41
4.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO:.....	42
5 METODOLOGIA:.....	47
5.1 METODOLOGIA COMPUTACIONAL ADOTADA:.....	47
5.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL ADOTADA:.....	50

6 RESULTADOS DISCUSSÕES:	53
6.1 OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA DOS MODELOS SIMULADOS:.....	53
6.2 SÍNTESE E ANÁLISE TÉRMICA:.....	56
6.2.1 Síntese via Nb₂O₅ e NaOH :	57
6.2.2 Síntese via Nb₂O₅ e NaCO₃:	58
6.3 ANÁLISE COMPARATIVA DO DRX:.....	59
6.4 ANÁLISES DE RMNES E CÁLCULOS DOS PARÂMETROS MAGNÉTICOS:.....	64
6.4.1 Análise do núcleo de ²³Na :	64
6.4.2 Análise do núcleo de ⁹³Nb :	70
6.5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS:.....	75
6.5.1 Estrutura de Bandas:	75
6.5.2 Densidade de Estados:	77
6.5.3 Cargas de Bader:	80
6.6 ESTUDO DOS MODOS VIBRACIONAIS:.....	81
6.7 ANÁLISE TERMODINÂMICA:.....	85
7 CONCLUSÕES	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1 INTRODUÇÃO

1.1 NIÓBIO: BREVE HISTÓRIA, MERCADO BRASILEIRO E PRODUÇÃO CIENTÍFICA MUNDIAL

1.1.1 História da descoberta do Nióbio:

Nióbio é o elemento 41 da Tabela Periódica descoberto na Inglaterra em 1801 pelo químico e mineralogista britânico Charles Hatchett. Possui massa específica de 8,57 g/cm³, ponto de fusão 2.468 °C e sua configuração eletrônica é [Kr] 4d⁴5s¹, com estados de oxidação entre (+I) a (+V), sendo este último o mais estável de todos (DEAN, 1985).

Dados históricos afirmam que Hatchett examinava minerais no Museu Britânico em Bloomsbury e ficou particularmente interessado em um cristal, catalogada pelo Sir Hans Sloane (catálogo 'Metalls', nº 2029 da coleção), descrito como "uma pedra negra muito pesada com raias douradas" (GRIFFITH, 2003). Charles observou que a pedra tinha cor cinza-acastanhado escuro, fraturas longitudinais imperfeitas, brilho vítreo e estrutura frágil. Análises químicas da época mostraram composição de ¼ de Ferro e ¾ de uma substância metálica desconhecida. Essa substância parecia estar na forma de óxido e sua reatividade a ácidos era diferente dos metais conhecidos até então (como Tungstênio, Arsênio, Molibdênio e Cromo). Ao elemento desconhecido ele chamou de *colúmbio* (elemento químico Cb), devido à sua origem mineral (a rocha *columbita*, provindo dos EUA) (HATCHETT, C. 1802). Hatchett fundiu a pequena rocha com K₂CO₃, convertendo o metal para K₈[Cb₆O₁₉] e extraiu o derretimento com água fervente. A adição de ácido nítrico ao filtrado amarelo produziu um precipitado branco copioso, o qual provavelmente era o óxido de colúmbio Cb₂O₅ com resíduos de óxido de tântalo, Ta₂O₅ (SMITH, 1877).

Em 1811, adotou-se a fórmula de tipo (Fe, Mn)(Cb, Ta)₂O₆ para o minério e determinou-se o teor de colúmbio (54,7%) e tântalo (26,3%) em peso (WILLIAMS et. al. 2001). Em 1844, Heinrich Rosé, um químico alemão, acreditou ter descoberto este mesmo elemento nas amostras de tantalita. Ele deu o nome de "niobium", em homenagem a deusa

Níobe, filha de *Rei Tântalo*, segundo a mitologia grega. Posteriormente, a IUPAC oficializou em 1950 o nome nióbio para o elemento 41 (FERNANDES, 2009).

Os primeiros interesses pelo nióbio começaram nos EUA (sendo chamado de *colúmbio* neste país) para fins experimentais. Seu primeiro uso comercial foi em 1925 adicionando-o ao aço e substituindo o tungstênio. Em 1933, na forma de liga ferro-nióbio, o metal foi usado em aço inoxidável e a partir de então se tornou importante para formação de superligas. (CUNNINGHAM, L. 2000). Até meados de 1950 nióbio era obtido via como subproduto de extração em minérios de tântalo (columbita/tantalita). Logo, seu uso era restrito e os custos de mineração eram elevados (SOCORRO, 2001). Após essa década, as descobertas dos depósitos de *pirocloro* no Canadá (Oka) e no Brasil (Araxá) facilitaram sua produção primária (DNPM, 2015).

Com o início da corrida espacial houve um rápido avanço na mineração do nióbio, pois já era visto como o mais leve dos *metais refratários* (materiais capazes de manter suas propriedades físico-químicas, tais como resistência, condutividades térmica e elétrica, a altas temperaturas) (CUNNINGHAM, L. 2000). Em 1958, a Great Lakes Steel iniciou a produção do *aço microligado*, uma série de aços contendo cerca de 400 gramas de nióbio por tonelada, dotados de resistência mecânica e tenacidade simultaneamente. Assim, as aplicações expandiram-se para ligas de nióbio (NbTi, NbZr, NbTaZr e NbHfTi) nos setores espacial e nuclear. Pouco tempo depois o nióbio tornou-se abundante e ganhou importância no desenvolvimento de materiais de engenharia (CBMM, 2017).

1.1.2 Brasil e o domínio de Nióbio no mercado:

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2015), o Brasil domina as reservas mundiais de nióbio, seguido por Canadá (províncias de Québec e Ontário), Austrália (província da Austrália Ocidental), dentre outros. É também o maior produtor e comerciante da substância, representando mais de 90% do total mundial. Os produtos mais importantes comercialmente são o minério concentrado (nióbio, tântalo e vanádio) e a liga Fe-Nb STD (liga ferro-nióbio padrão, 65% de nióbio e 35 % de ferro) (Tabela 1.1).

Tabela 1.1 : Principais estatísticas no Brasil de Nióbio e Fe-Nb.

Discriminação		Unidade	2011	2012	2013	2014
Produção	Concentrado ⁽¹⁾	(t)	69.045,00	88.371,00	79.868,00	93.628,00
	Liga Fe-Nb ⁽²⁾	(t)	53.691,00	50.562,00	46.555,00	51.737,00
Exportação	Concentrado ⁽¹⁾	(t)	23,340	41,967	25,278	18,803
		(10 ³ US\$)	30.181,98	49.817,39	56.598,59	48.898,30
	Liga Fe-Nb ⁽²⁾	(t)	46.205,00	46.982,00	42.075,00	47.034,00
		(10 ³ US\$)	1.840.942,00	1.811.073,42	1.606.353,00	1.735.529,00
Importação	Concentrado ⁽¹⁾	(t)	2,90	4,02	1,81	2,53
		(10 ³ US\$)	1.290,06	1.871,48	957,52	1.033,03
	Liga Fe-Nb ⁽²⁾	(t)	12,69	3,02	24	15
		(10 ³ US\$)	485,47	147,73	1.140,15	628,00

Fontes: DNPM/DIPLAM-; MDIC/SECEX; ALICE WEB MERCOSUL e empresas. (1) Dados em Nb₂O₅ contido no concentrado; (2) Dados em Nb contido na liga.

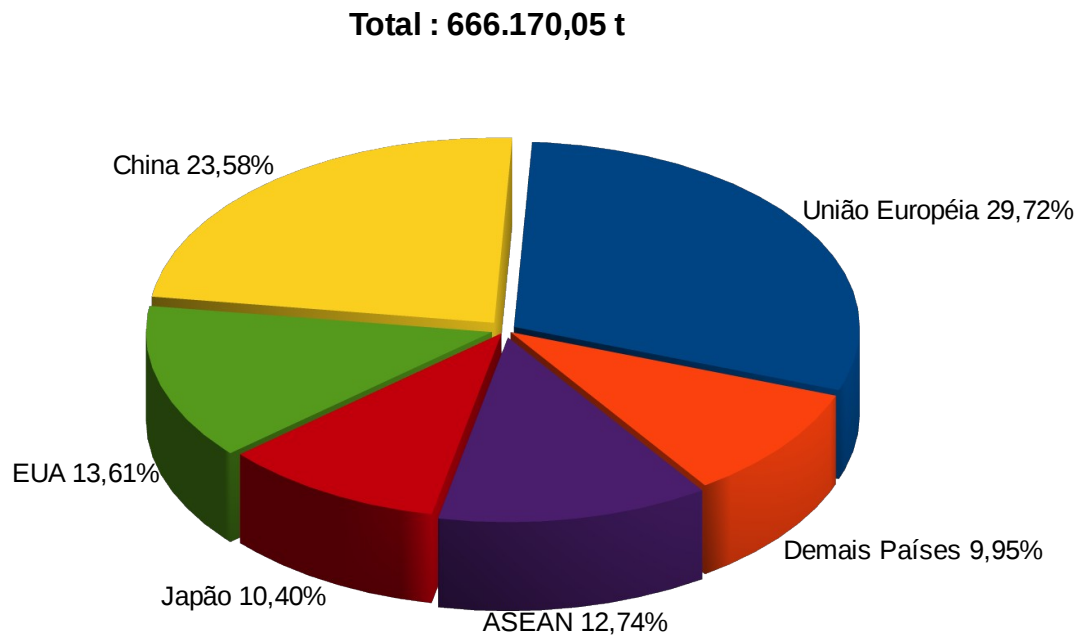
O Brasil exportou cerca de 71.263 t de liga Fe-Nb, com 47.034 t de nióbio contido, 90% de sua produção. Entre os anos 2011 e 2014, a receita gerada por essa exportação da liga Fe-Nb foram de aproximadamente US\$ 1,7 bilhão. Pelas perspectivas de dados do Alice Web Mercosul, nos últimos 10 anos (2007-2016) os principais países e blocos econômicos que compraram esse produto foram União Europeia, China, EUA, países asiáticos (ASEAN) e Japão (Figura 1.1). Demais países possuem uma contribuição de cerca de 10% do total da exportação de Fe-Nb.

Já no caso das importações, o Brasil é considerado auto-suficiente para atender as demandas do mercado interno. As reservas lavráveis de nióbio no território nacional estão nos estados de Minas Gerais (Araxá, 395,6Mt de minério pirocloro), Goiás (Catalão, 110,5Mt), Amazonas (Pitinga, 165,3Mt de minério columbita-tantalita), Rondônia e Paraíba. As cidades de Araxá-MG e Catalão-GO são as principais cidades produtoras, e toda a demanda brasileira é atendida por Minas Gerais que destina cerca de 10% da produção de liga Fe-Nb STD às empresas metalúrgicas nacionais. O produtor de Goiás não comercializa sua produção no mercado interno (DNPM, 2015).

De forma geral, as aplicações da liga Fe-Nb variam desde aços microligados para construção civil, quanto na indústria mecânica, aeroespacial, naval, automobilística, dentre outras. Em outros casos, o nióbio pode ser substituído principalmente pelo vanádio, tântalo, tungstênio e molibdênio. Também existe produção focada em aços, superligas, materiais

supercondutores e cerâmicas catalisadoras. Dentre as mineradoras de nióbio do mundo, se destacam a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), a Anglo American e a IAMGOLD/Niobec (IAMGOLD Corporation, citado por SILVEIRA, 2013).

Figura 1.1: Exportação de liga Ferro-Nióbio no Brasil/t (2007-2016)



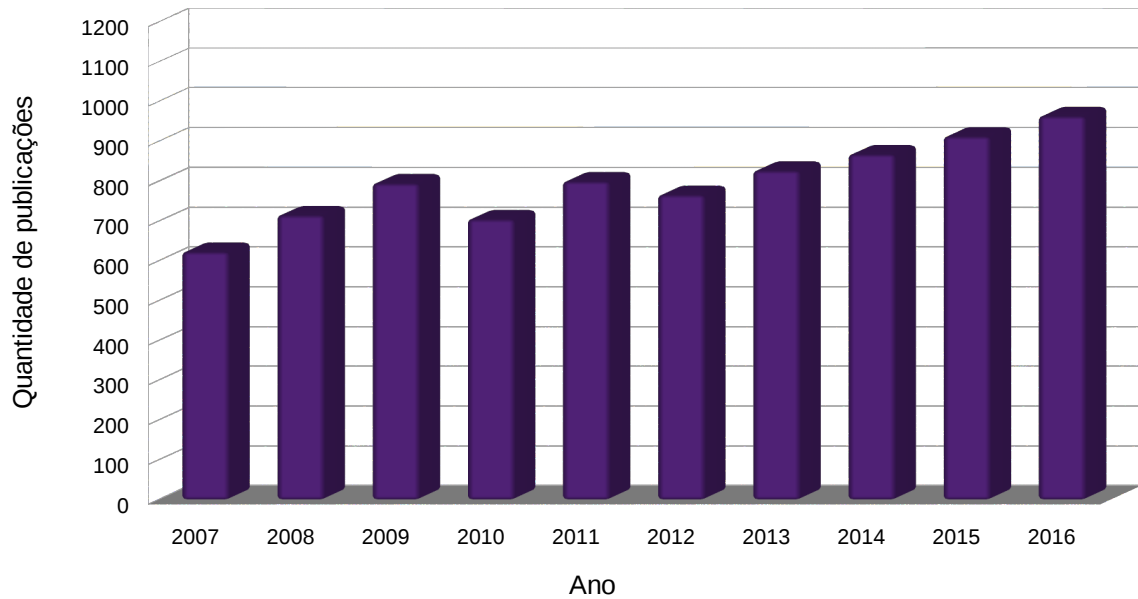
Nota: Dados coletados no ALICE WEB MERCOSUL em 10/11/2017.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

1.1.3 Nióbio e seu impacto científico e tecnológico:

O conhecimento científico têm se revelado essencial para o elemento 41, pois os estudos sobre as propriedades do nióbio buscaram sempre suprir as necessidades do mercado e estimulou ao mesmo tempo o desenvolvimento tecnológico. Segundo perspectivas de dados coletados no *Web of Science* entre 2007 e 2016, o número de publicações (artigos e periódicos) feitas com nióbio na área de ciências e tecnologia têm crescido gradativamente desde de 2012, indicando que o interesse em estudar o metal é cada vez maior (Figura 1.2).

Figura 1.2: Número de publicações de nióbio no mundo



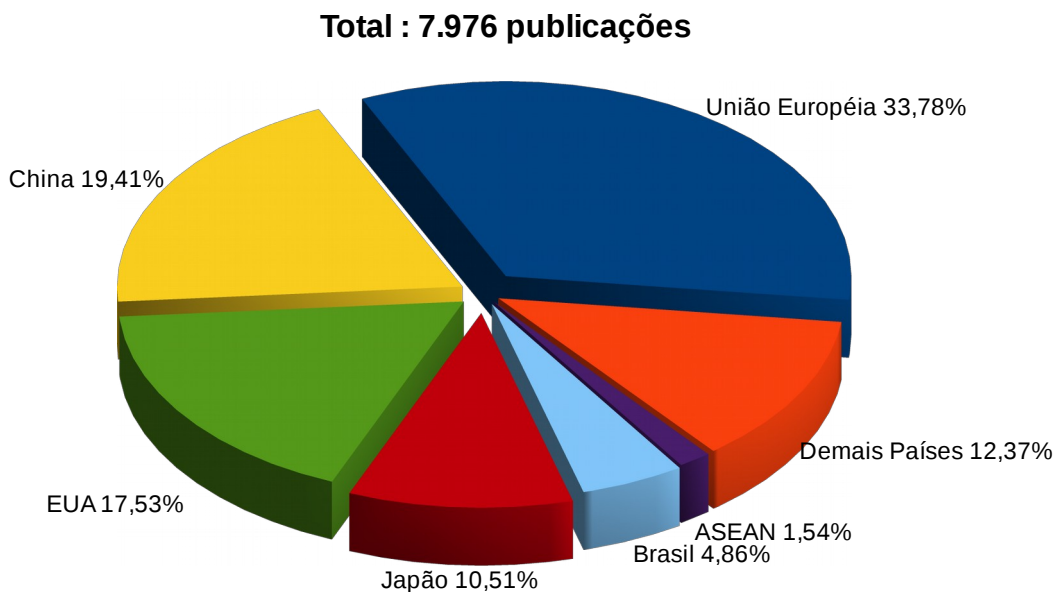
Nota: Dados coletados do ISI Web of Science, em 10/06/2017.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Numa distribuição de dados de publicações entre países, as perspectivas mostram que os maiores compradores do minério e da liga no Brasil são também os que priorizam os trabalhos científicos do material no mundo (Figura 1.3). Enquanto isso, as pesquisas brasileiras representam apenas cerca de 5% do total. Isso sugere uma grande necessidade de maiores investimentos em estudos para desenvolver tecnologias voltadas à nossa matéria-prima no território nacional.

Segundo a CBMM, atualmente os aços microligados ainda representam o uso mais importante do nióbio. São materiais sofisticados, desenvolvidos a partir de princípios de metalurgia física que refletem o esforço conjunto da pesquisa e desenvolvimento conduzidos na indústria e nos laboratórios de universidades. Os avanços conseguidos até aqui ampliaram o raio de aplicação do nióbio em aços, superligas, materiais intermetálicos e ligas de Nb, bem como em compostos, revestimentos, nanomateriais, dispositivos optoeletrônicos e catalisadores. E tudo indica que esta lista continuará a crescer.

Figura 1.3: Distribuição das publicações de nióbio no mundo (2007-2016).



Nota: Dados coletados do ISI Web OF Science, em 10/11/2017 .

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

1.2 MINERAIS DE NIÓBIO: O GRUPO DAS PEROVSKITAS

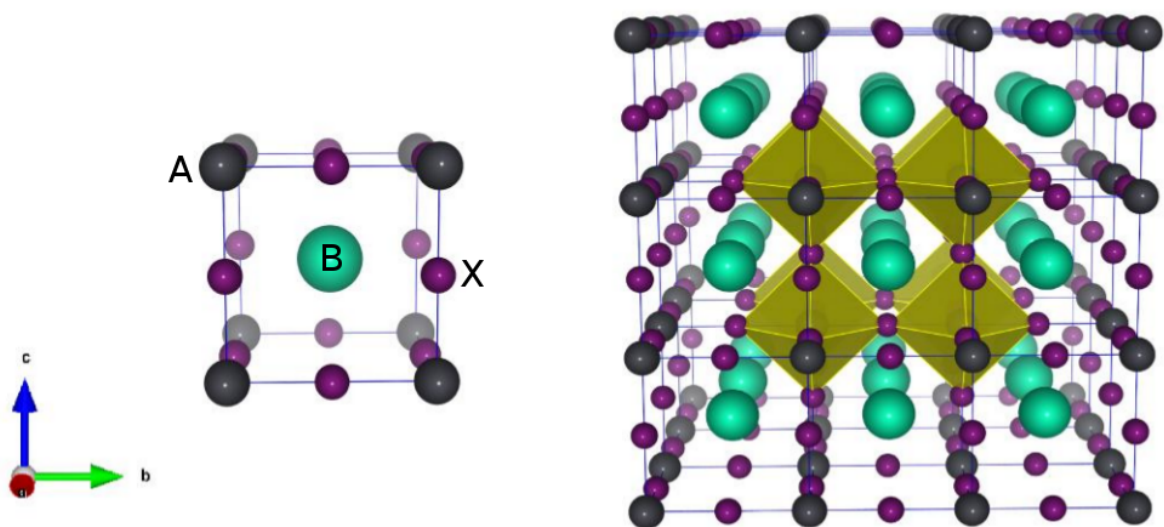
A maior parte dos compostos conhecidos de nióbio são óxidos e niobatos de coordenações e fórmulas mínimas variáveis, as quais são identificadas em diversas classes de minerais. Nas reservas minerais do mundo que são mais conhecidas comercialmente, o nióbio se encontra principalmente na *piroclorita* ($\text{CaNaNb}_2\text{O}_6\text{F}$), na *columbita* $[(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{Nb}_2\text{O}_6]$ e na *tantalita* $[(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{Ta/Nb}_2\text{O}_6]$, sendo a piroclorita o grupo que possui a maior concentração do metal. (JARDIM, 2008). Uma outra classe muito estudada na literatura são as *perovskitas*, os quais são discutidos a seguir.

1.2.1 História e conceito das perovskitas:

As perovskitas foram descobertas por Gustav Rose em 1839 a partir do mineral típico à base de titanato de cálcio, o CaTiO_3 . Eles têm a fórmula química geral ABX_3 , sua

estrutura ideal é do tipo cúbica, grupo espacial $Pm3m$, no qual o cátion "A" é localizado na origem das coordenadas (0,0; 0,0; 0,0) do cristal e o cátion "B" no centro cúbico (0,5; 0,5; 0,5) ou vice-versa. O átomo "X" é o ânion centralizado em cada face do cubo (geralmente oxigênio ou flúor) e ao ligar com os cátions forma uma estrutura hexacoordenada de geometria octaédrica (Figura 1.4) (FU, D. 2011; GIORGI, G. 2015)

Figura 1.4: Estrutura das perovskitas ABX_3 centralizando em B (à esquerda) e propagado (à direita). O cátion A está no centro dos octaedros amarelos e ambos os cátions (A e B) estão coordenados ao ânion X.



Nota: B (átomo verde), A (átomo preto), X (átomo roxo).

Fonte: GIORGI, G. et al. 2015

A estrutura ideal das perovskitas pode ser encontrada em alguns materiais, por exemplo $SrTiO_3$ à temperatura ambiente. Conforme é visto na Figura 1.4, a propagação cúbica fornece alinhamento dos sítios octaédricos em todas as direções das coordenadas cristalográficas. De fato, a simetria cúbica ideal não é muito comum e a maioria das perovskitas são reportadas com distorções (JOHNSON, 2007). Muitos compostos são encontrados com modificações cristalinas, tais como deslocamentos de cátions ($BaTiO_3$) e inclinações dos octaedros ($CaTiO_3$), ou combinação de ambos ($NaNbO_3$, fase P) (GLAZER, 1972).

Os primeiros estudos de determinação estrutural das perovskitas encontraram dificuldades nas caracterizações devido às variedades estruturais observadas. Foi constatado

que a inclinação singular de um octaedro dentro do cristal leva à distorção dos octaedros vizinhos, alterando os parâmetros de rede (em especial aumento do parâmetro c). Esse fenômeno dificultava a elucidação cristalina e sugeria várias possibilidades de estrutura final (MEGAW, 1966 e 1969). Trabalhos posteriores aos de Megaw et. al mostraram que as estruturas distorcidas de muitas perovskitas estão associados às transições de fase desses materiais e confirmaram que o *aristotipo*, a célula cúbica ideal, se trata da fase de temperatura mais alta. O estudo dinâmico dessas redes de transição possibilitou estabelecer classificações de grupos espaciais para os vários compostos encontrados (GLAZER, 1972 e 1975). Hoje, esses minerais representam uma classe de materiais com características singulares, aplicabilidade tecnológica múltipla e versátil.

1.2.2 Propriedades e aplicações das perovskitas: as cerâmicas livres de chumbo

Muitas perovskitas de fórmula mínima ABO_3 possuem o cátion A maior do que o cátion B. No modelo centrossimétrico cúbico, não ocorre a ferroeletricidade, que é a presença de uma alternável polarização elétrica espontânea, normalmente decorrente do deslocamento atômico do sítio centralizado (sítio B) no cristal (JAFFE et al., 1971; LINES & GLASS, 1977). No entanto, alguns materiais em que há grande deslocamento do sítio A podem se tornar ferroelétricos. Também pode se observar o comportamento ferroelétrico variando pela substituição de A entre dois compostos de estruturas semelhantes, como ocorre entre $PbTiO_3$ e $BaTiO_3$. Nesse caso, Pb apresenta um grande deslocamento no cristal e forte natureza covalente de ligações devido à estereoquímica do átomo (FU, 2011). Trabalhos envolvendo cálculos *ab initio* (COHEN, 1992) e caracterizações por luz síncrotron (KURIOWA, 2001) mostraram que a grande sensibilidade da ferroeletricidade nos materiais decorre de um equilíbrio existente entre as forças de Coloumb de longo alcance (as quais promovem o estado ferroelétrico) e as repulsões de curto alcance (que favorece a estrutura cúbica não-polar).

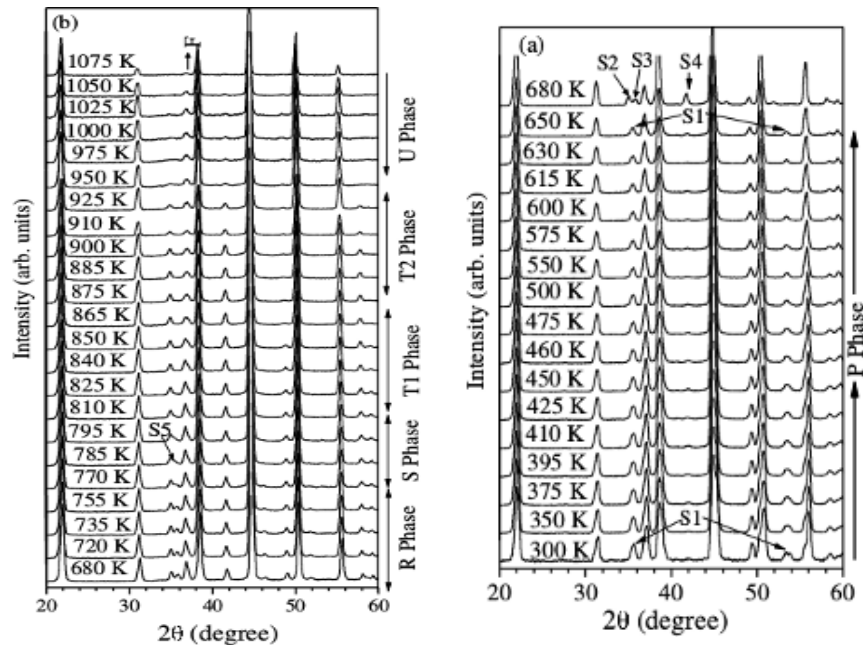
Por outro lado, é possível desenvolver um dipolo elétrico em determinados materiais através de modificações forçadas do sistema. Um desses fenômenos é a *piezoeletricidade*, a qual é definida pela capacidade de gerar carga mediante aplicação de força mecânica (JAFFE, 1971). Para cerâmicas piezoelétricas, os parâmetros fundamentais são acoplamento eletromecânico (k_{ij}), constante dielétrica (K), ou permissividade relativa ϵ/ϵ_0 , e coeficientes piezoelétricos associados (d_{ij}) (SHROUT, 2007). Os primeiros estudos

mostraram compostos do tipo titanato-zirconato de chumbo (fórmula $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, também chamado de PZT) possuíam capacidade piezoelétrica superior às demais cerâmicas conhecidas e serviram, por muitas décadas, como suporte principal no setor eletrônico para fabricação de dispositivos, atuadores e transdutores de alto desempenho (BUDD, 1985; DEY, 1988). Porém, as PZT são compostas de 60% de chumbo e recentemente se tornaram preocupantes as questões de controle ambiental devido à sua alta toxicidade, sendo um desafio atual buscar novos compostos para substituir esses materiais. Assim, muitos trabalhos têm sido feitos para desenvolver a classe das *cerâmicas livres de chumbo* (*Lead-free ceramics*, ou LFC), as quais hoje compreendem especialmente os óxidos, titanatos, vanadatos e niobatos (SAITO, 2004; SHROUT, 2007)

1.3 O NIOBATO DE SÓDIO

Assim como as demais LFC, os niobatos de potássio, sódio e lítio também são bons candidatos na alternativa de aplicações no lugar do PZT. Existem variadas fórmulas mínimas desses compostos, as quais dependem do tipo de estrutura cristalina observada. O niobato de sódio de fórmula NaNbO_3 possui, no ponto de vista estrutural, polimorfismo em função da variação de temperatura, com o maior número de estruturas do tipo octaédricas em comparação às demais perovskitas. As fases do niobato de sódio variam conforme ângulos e comprimento de ligações diferentes entre os sítios coordenados de nióbio e sódio e isso implica na observação de mudanças de propriedades da fase não ferroelétrica, fase antiferroelétrica e fase ferroelétrica (MEHTA, 1992). A faixa de temperatura em que elas são observadas é larga (Tabela 1.2) e as células unitárias possíveis vão desde a romboédrica até a estrutura cúbica. A diferenciação e o refinamento cristalino são conhecidos na literatura por técnicas como difração usando fonte de nêutrons (Figura 1.5) (MISHRA, 2011), espectroscopia Raman e difração luz síncrotron (YUZYUK, 2005), as quais são chamadas de fase N (romboédrica), fases P, R e S (não ferroelétricas, ortorrômbricas), fase T1 (anti-ferroelétrica, ortorrômbrica), T2 (anti-ferroelétrica, tetragonal) e fase U (ferroelétrica, cúbica).

Figura 1.5: Difração de nêutrons nas temperaturas de 300 – 1075 K do NaNbO_3 .



Fonte: MISHRA, 2011.

Tabela 1.2: Temperaturas reportadas de cada fase do NaNbO_3 .

Fase	Grupo espacial	Faixa Aproximadas de Temperatura (°C)
N	$R\bar{3}c$	< 25
P	$Pbcm$	25 - 375
R	$Pbnm$	405- 480
S	$Pbnm$	500-535
T ₁	$Ccmm$	540-590
T ₂	$P4/mbm$	600-650
U	$Pm\bar{3}m$	> 670

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As caracterizações das fases do NaNbO_3 citadas até então mostram a complexidade e certa dificuldade de identificar uma fase da outra, uma vez que as diferenças se mostram experimentalmente muito sutis. Nesse caso, cálculos estruturais, eletrônicos, termodinâmicos e magnéticos se tornam uma grande ferramenta para entendimento de dados na interpretação do polimorfismo e isto fará parte do trabalho proposto em questão.

2 OBJETIVOS

É dado como objetivo principal o estudo teórico e experimental comparativo de algumas fases do NaNbO_3 . Esta comparação é feita combinando a caracterização estrutural de materiais obtidos experimentalmente por diferentes rotas de síntese com os estudos das propriedades físico-químicas de modelos propostos.

2.1 OBJETIVOS TEÓRICOS:

Quatro modelos foram tomados como base de estudos teóricos do polimorfismo do NaNbO_3 . Dentre elas, 3 são reportados nos trabalhos de Mishra et.al. 2011 através de um refinamento de Rietveld (*Fases R, S, U*). A Fase P, por sua vez, foi adquirido pelo banco de dados da literatura (ICSD: 23239). Pretende-se elucidar modelos otimizados por cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Com isso, deseja-se obter dados relativos às propriedades estruturais, eletrônicas, termodinâmicas e magnéticas para então proceder caracterizações com as simulações de difratogramas de raios X, espectros de infravermelho e espectros de RMNES para núcleos de ^{93}Nb e ^{23}Na .

2.2 OBJETIVOS EXPERIMENTAIS:

Busca-se avaliar duas rotas de síntese para obtenção do NaNbO_3 , a partir do Óxido de Nióbio Nb_2O_5 , utilizando reagentes NaOH e Na_2CO_3 . Deseja-se com isso identificar fases do niobato por análise térmica e proceder tratamentos térmicos via calcinação *in situ*. Além disso, busca-se realizar caracterizações por Difração de Raios X (DRX), Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido (RMNES) e espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FT-IR).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Com a evolução da ciência computacional e do seu grau de precisão alcançado para o estudo de diversos métodos e sistemas, a química teórica tem auxiliado os trabalhos experimentais na interpretação de dados, por meio do cálculo de diversas propriedades atômicas e eletrônicas de interesse dos compostos elucidados. O embasamento introduzido para aplicação de tais cálculos provém da mecânica quântica através da solução da equação de Schrödinger independente do tempo e cuja função de onda Ψ foi dada como a quantidade fundamental (equação 3.1):

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},\vec{R})=E_T\Psi(\vec{r},\vec{R}) \quad (\text{equação 3.1})$$

Para ela, temos que E_T é a energia total do sistema e \vec{r} e \vec{R} representam todas as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Inicialmente, em problemas de átomos de 1 elétron, como o hidrogênio, a função de onda possui descrição simples e os operadores usados fornecem, em termos de custo computacional, soluções rápidas para os autovalores. Porém, interpretando sistemas polieletrônicos, as funções de onda se tornam complexas e necessitam do uso de teoremas e aproximações que facilitem a obtenção de autovalores desejados, tal como a *Aproximação de Born-Oppenheimer*, a qual é descrita a seguir:

3.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER:

A *Aproximação de Born-Oppenheimer* é um modelo de aproximação capaz de amenizar o conjunto de variáveis de um sistema quântico de análise, dividindo-o em duas partes que podem ser calculadas de forma independentes. Max Born e Robert Oppenheimer observaram na possibilidade de desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nuclear, isto é: uma vez que a massa do núcleo é muito maior que a dos elétrons, sua velocidade correspondente é pequena e a interação elétron-núcleo é forte o bastante para ser desprezada.

Desta forma, o núcleo experimenta os elétrons como se estes fossem uma nuvem de carga, enquanto que os elétrons sentem os núcleos como se estes estivessem estáticos, adaptando-se instantaneamente a qualquer posição dos núcleos. Em termos matemáticos, o operador Hamiltoniano da equação 3.1 para um sistema constituído de N elétrons e M núcleos, em unidades atômicas, é dado por:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{equação 3.2})$$

Em que, M_A e Z_A são respectivamente, a massa e o número atômico de A. O primeiro termo na equação 3.2 é o operador energia cinética dos elétrons, o segundo termo é o operador de energia cinética dos núcleos, o terceiro termo representa a atração coulombiana entre os elétrons e os núcleos, o quarto e o quinto termo representam a repulsão entre elétrons e núcleos, respectivamente. Fazendo a aproximação de que os elétrons se movam em um campo de núcleos fixos, a energia cinética dos núcleos é muito menor que os outros termos, assim a função de onda total é uma função capaz de separar as coordenadas eletrônicas das coordenadas nucleares:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \Psi_N(\vec{R}) \quad (\text{equação 3.3})$$

onde $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ representam a função de onda eletrônica, que depende parametricamente das coordenadas nucleares, e $\Psi_N(\vec{R})$ é uma função de onda nuclear. Substituindo a função de onda na equação Schrödinger independente do tempo, pode-se rescrever o hamiltoniano da equação 3.2 como uma soma das contribuições eletrônica e nuclear:

$$\hat{H}_e \Psi_e = \epsilon_e(\vec{R}) \Psi_e \quad (\text{equação 3.4})$$

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{equação 3.5})$$

Assim, teremos um conjunto de funções de onda eletrônicas e suas respectivas energias, onde estas podem ser ajustadas para uma função analítica $V(\vec{R})$. Esta função,

fornece a energia eletrônica para cada configuração nuclear. Da mesma forma, a equação de Schrödinger nuclear independente do tempo e seu respectivo operador é dada por:

$$\hat{H}_N \Psi_N = E \Psi_N \quad , \text{ onde: } \hat{H}_N = \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + V(\vec{R}) \quad (\text{equações 3.6 e 3.7})$$

As soluções da equação 3.7 descrevem a vibração, rotação e translação de um dado sistema molecular para as configurações nucleares de interesse. Com relação à resolução da equação de Schrödinger eletrônica, existem diversos métodos para resolvê-la, sendo um deles usando a DFT (Teoria do Funcional da Densidade) que é discutida a seguir.

3.2 TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE:

Uma vez que a aproximação de Born-Openheimer separa as funções eletrônicas, cuja variáveis são semelhantes entre si, estas podem ser reduzidas a uma função única, capaz de facilitar o processamento e a compreensão de autovalores nos cálculos computacionais. A teoria por trás disso é a *Teoria do Funcional da Densidade*, DFT (do inglês *Density Functional Theory*) na qual é baseada no fato de que a energia do sistema pode ser escrita não em termos de função de onda eletrônica $\Psi_i(\vec{r})$, mas em função da densidade de probabilidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ como variável básica, adotada para sistemas com N-elétrons:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{equação 3.8})$$

O autovalor encontrado é um funcional da densidade, $E[\rho]$, e para uma dada densidade, $\rho(\vec{r})$, existe uma única energia correspondente. A DFT é um dos métodos de abordagem para o cálculo de sistemas interagentes, permitindo o tratamento de estruturas com um grande número de átomos a partir da formulação de primeiros princípios (cálculos *ab initio*).

Como já foi dito e mostrado na equação 3.2, os operadores da equação de Schrodinger computam a estrutura eletrônica com base de todas os tipos de interações elétrons e núcleos em moléculas e sólidos. No entanto, a solução analítica é conhecida para casos com um único elétron, e para os casos multieletrônicos recorre-se à aproximação de Born-Oppenheimer. Embora a aproximação simplifique o problema ao tornar as coordenadas \vec{R} constantes, ainda é necessário outras aproximações que separe as coordenadas do termo da interação entre os elétrons.

Na DFT, ao escrever a energia total e outros observáveis como um funcional da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, poderemos adotar somente três variáveis: as coordenadas espaciais de cada ponto, x, y e z:

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (\text{equação 3.9})$$

A Teoria do Funcional da Densidade se baseia em um estudo realizado por Pierre Hohenberg e Walter Kohn, na qual foram propostos dois teoremas:

- *Teorema 1: Existe uma correspondência biunívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ e o potencial externo $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ a menos de uma constante, para um sistema de muitos elétrons.*

Em outras palavras, conhecendo-se a densidade eletrônica pode-se obter o potencial externo, além da função de onda eletrônica, onde todas as propriedades do sistema nesse estado podem ser extraídas. Neste sentido a densidade eletrônica no estado fundamental pode ser determinada como um funcional de $\rho(\vec{r})$.

- *Teorema 2: A energia do estado fundamental é também um funcional de $\rho(\vec{r})$ e atinge o valor mínimo quando $\rho(\vec{r})$ é a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental do sistema.*

Este teorema indica que, embora existam um número infinito de possíveis densidades, apenas a densidade do estado fundamental pode minimizar a energia do sistema. Para que a energia seja minimizada, ela deve satisfazer a equação variacional abaixo:

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (\text{equação 3.10})$$

Assim, a expressão da energia como funcional da densidade é dada por:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d^3 \vec{r} \quad (\text{equação 3.11})$$

sendo $T_e(\rho(\vec{r}))$ a contribuição cinética da densidade eletrônica, $V_{ee}(\rho(\vec{r}))$ correspondente à interação elétron-elétron e o terceiro termo $\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d^3 \vec{r}$ devido a interação elétron-núcleo. Os dois primeiros termos correspondem a um funcional universal e, embora a DFT seja uma teoria exata, esse funcional continua desconhecido devido a complexidade do sistema de muitos corpos.

Com isso, Kohn e Sham apresentaram o tratamento da equação do autovalor possível de mapear o sistema de elétrons interagentes para um conjunto de sistemas formados por um único corpo. Este novo sistema não interagente, denominado auxiliar ou de referência, apresenta uma densidade eletrônica equivalente à adotada inicialmente. Então, têm-se N equações de uma partícula e não mais uma equação de N partículas interagentes. Para isso, os elétrons do sistema de referência devem ser imersos no *potencial efetivo de Kohn-Sham*.

Como este é um sistema que obedece a uma equação de Schrödinger, a equação de Kohn-Sham se assemelha à equação para o átomo de hidrogênio. A única diferença é que o potencial elétrico é substituído pelo potencial efetivo de Kohn-Sham, $v_{ef}^{KS}(\vec{r})$, o qual pode ser escrito como a soma de três partes:

$$v_{ef}^{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\rho(\vec{r})) + v_H(\rho(\vec{r})) + v_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{equação 3.12})$$

Sendo

- $v_{ext}(\rho(\vec{r}))$: O potencial externo, que em uma molécula ou sólido é normalmente criado pelos núcleos atômicos;
- $v_H(\rho(\vec{r}))$: O potencial de Hartree, que considera a interação eletrostática clássica entre os elétrons, isto é, a interação entre o elétron e a densidade média da carga de todos os elétrons do sistema;

- $v_{xc}(\rho(\vec{r}))$: O potencial de troca e correlação, inclui todos os termos não triviais da interação;

Com o potencial efetivo devido a muitos elétrons, é possível calcular a energia do sistema resolvendo na equação abaixo, que tem o formato da equação para partículas independentes;

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{KS}(\vec{r}) \right) \Phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (\text{equação 3.13})$$

Esta equação é conhecida como a *equação de Kohn-Sham* e deve ser resolvida iterativamente. Inicia-se o cálculo com uma densidade inicial e encontra-se a equação de Kohn-Sham, a qual é diagonalizada para a obtenção dos autovalores e uma nova densidade é encontrada.

3.3 POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO:

Dentro os potenciais escritos por Kohn-Sham, os cálculos via DFT podem ser simplificados pelo uso de aproximações para o termo de potencial de troca e correlação $v_{xc}(\rho(\vec{r}))$. Em sistemas eletrônicos de densidade não-uniforme e cuja as interações são de Coulomb, pode-se reescrever E_{xc} não apenas em função da densidade local de partículas (como é o caso da Aproximação de Densidade Local - LDA), mas também do gradiente desta, $\nabla \rho(\vec{r})$. Tal aproximação é conhecida como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), que pode ser expressa de forma genérica por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|) d^3 \vec{r} \quad (\text{equação 3.14})$$

onde a função $F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|)$ é denominada *fator de intensificação (enhancement factor)*. Esta função modifica a energia de acordo com a proximidade de densidade eletrônica ao ponto r . Os diversos métodos GGA existentes se diferenciam pelo modo de construção da

função $F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$. , como por exemplo: funcional GGA-PBE proposto por Perdew, Burke e Enzerhof (PERDEW, 1996) e o funcional GGA-PW91 proposto por Perdew e Wang (PERDEW, 1992).

3.4 TEOREMA DE BLOCH

Em sistemas sólidos, as propriedades estudadas quanticamente por uma pequena porção representativa são as mesmas por toda sua extensão. Assim, pode-se atribuir um sistema como periódico em que as funções de onda são um produto de uma onda plana multiplicada por uma função de periodicidade de rede:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}} \quad (\text{equação 3.15})$$

onde \vec{r} é um vetor posição no espaço real, $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ é uma onda plana com vetor de onda \vec{k} que indica posição no espaço recíproco, n é o índice de banda e $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ é uma função com a mesma periodicidade da rede, $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$. Note então que, ao transladarmos a função de onda por um vetor da rede \vec{R} , obtemos a própria função de onda multiplicada por uma fase $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ produzindo $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$. Essa relação é conhecida como o *Teorema de Bloch* e a equação 3.15 é a *função de onda de Bloch* (ASHCROFT, 2011).

Assim, a onda plana $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ pode ser considerada como o autovalor do operador de translação no espaço real. O vetor \vec{k} que é uma combinação linear dos vetores da base do espaço recíproco e pode estar confinado à primeira zona de Brillouin (FBZ, do inglês First Brillouin zone), pois qualquer outro vetor \vec{k} do espaço recíproco fora da FBZ pode ser escrito em termos de um vetor da rede recíproca \vec{G} . Os autovalores da equação 3.15, para um índice de banda n fixo, também são periódicos e os níveis de energia são descritos em termos de uma família de funções contínuas $\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(\vec{k} + \vec{G})$. A informação contida nestas funções pode ser reproduzida graficamente, chamamos isso de estrutura de bandas do sólido (SETYAWAN, 2010).

Obedecendo a periodicidade, a função $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ pode ser representada por uma série discreta de Fourier em termos de componentes definidos no espaço recíproco restritos aos vetores $\vec{k} = \vec{G}$.

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{equação 3.16})$$

A função de Bloch é então reescrita na forma:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,(k+G)} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{equação 3.17})$$

onde $c_{n,(k+G)}$ é o coeficiente de uma onda plana com energia cinética $(\hbar^2/2m)(\vec{k}+\vec{G})^2$

A equação 3.17 mostra que, diferentemente do gás de elétrons livres no qual o momento linear do elétron é definido por $\hbar\vec{k}$, um elétron de Bloch tem o estado definido em princípio por uma combinação linear de infinitas ondas planas, cada uma com um momento linear definido por $\hbar(k+G)$ (ASHCROFT, 2011). Portanto, cada elétron passa a ter o seu estado definido por uma banda que assume diferentes valores de energia para um número infinito de vetores \vec{k} dentro da IBZ, e para cada um destes vetores a expansão da equação 3.17 está em termos de um infinito conjunto de ondas planas. O conjunto de base de ondas planas pode ser truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor ou igual a uma energia particular, conhecida como energia de corte, E_{cut} (PAYNE, 1992).

3.5 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL:

Ao expandir a função de onda eletrônica em um conjunto de base de ondas planas há dificuldades em descrever estados muito localizados, como é o caso dos orbitais de caroço. Este problema pode ser superado pelo uso da aproximação do pseudopotencial (PP), no qual conta com os elétrons mais internos que estão fortemente ligados e não participam das ligações químicas. Assume-se que eles conservam uma configuração atômica, e seus orbitais não sofrem grande alteração quando o átomo é colocado em diferentes ambientes. Como os

estados de caroço não são significativamente perturbados pela adaptações da valência nos diferentes ambientes, eles podem ser congelados. Assim, substitui-se o sistema atômico por um pseudo-átomo, composto pelos elétrons da valência e um ‘caroço iônico’ (núcleo e os elétrons mais internos preservados).

Matematicamente, as contribuições $v_H(\rho(\vec{r}))$ e $v_{xc}(\rho(\vec{r}))$ são calculados apenas pela densidade da valência $\rho_v(\vec{r})$ enquanto o potencial externo $v_{ext}(\rho(\vec{r}))$ é trocado pelo pseudopotencial $v_{ext}^{PS}(\rho(\vec{r}))$ no potencial efetivo de Kohn-Sham. Visto que as propriedades dos materiais estão fortemente relacionadas com as ligações químicas é esperado que o congelamento dos estados do caroço pouco ou nada interfira nas propriedades obtidas utilizando essa aproximação (PAYNE, 1992).

3.6 O MÉTODO PAW PARA A RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR:

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma análise de níveis energéticos produzidos pela interação do momento magnético (μ) do núcleo atômico com o campo magnético externo (\mathbf{B}_{ext}) aplicado que é dado como a componente magnética da radiação eletromagnética (GIL, 1987). Para átomos polieletrônicos, o núcleo recebe a interferência de todos os elétrons ao seu redor, pois eles também participam da interação e produzem um campo secundário, alterando a frequência de ressonância final. Para compreender teoricamente esse fenômeno dentro da DFT, o método PAW (do inglês Projector Augmented Wave) foi proposto por Peter Blöchl em 1994 (BLÖCHL, 1994) como uma técnica que oferece condições aos pseudopotenciais que foram escritos com o uso da aproximação de PP.

O formalismo do método PAW tem, por ideia básica, dividir as funções de onda em duas partes: (I) uma expansão parcial dentro de uma esfera centrada em cada núcleo (Ω_R) chamada de região de aumento; (II) uma parte fora de Ω_R que é expandida em uma base de ondas planas ou uma outra base qualquer. Assumindo um estado de Kohn-Sham no sistema de interesse, existe uma transformação T tal que:

$$|\psi_{AE}\rangle = T|\psi_{PS}\rangle \quad (\text{equação 3.18})$$

Sendo ψ^{AE} as funções de onda divididas inicialmente e ψ^{PS} as funções resultantes da divisão. Esta transformação T é então definida como uma combinação de contribuições centradas nos átomos que atuam somente dentro de cada Ω_R

$$T = 1 + \sum_R T_R \quad (\text{equação 3.19})$$

ou seja, $T = 1$ fora de Ω_R . Logo, das equações (3.18) e (3.19) é notável que fora das regiões Ω_R de cada núcleo, as funções $\psi^{\text{AE}} = \psi^{\text{PS}}$. Cálculos de parâmetros magnéticos utilizam as funções modificadas ψ^{PS} para obter informações necessárias das blindagens químicas nos núcleos.

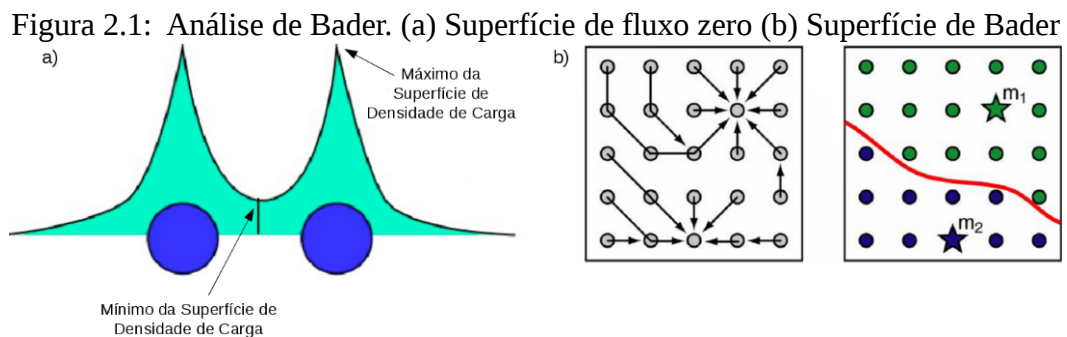
O método GIPAW (Gauge-Including Projector Augmented-Wave) baseado na DFT é o procedimento de cálculo necessário para o RMN que inclui a simetria translacional dos cristais, as bases de ondas planas e pseudopotenciais do tipo PAW. Este método é capaz de calcular a resposta dos elétrons da estrutura cristalina quando um campo magnético uniforme externo é aplicado, uma vez que a interação entre o núcleo e os elétrons de valência foram estabelecidas nos pseudopotenciais, permitindo os elétrons mais internos no cálculo como a suavização das funções de onda dos elétrons da valência próximos ao núcleo.

3.7 CÁLCULOS DE PÓS PROCESSAMENTO:

3.7.1 Análise de Bader:

A teoria desenvolvida por Richard Bader possui uma maneira intuitiva de dividir moléculas em átomos, onde o átomo é definido puramente pela sua densidade de carga eletrônica. Bader usa o que são chamadas de superfícies de fluxo zero para dividir os átomos, definida como uma superfície 2D na qual a densidade de carga é um mínimo perpendicular à superfície, de acordo com a Figura 2.1. Assim, a densidade de carga alcança um mínimo entre os átomos e este se torna conseqüentemente um lugar para separar um átomo do outro. A definição de Bader é uma boa aproximação para determinar a carga eletrônica total de um átomo (BADER, 1990).

O software usado nesse processo consiste em um algoritmo fácil e robusto baseado na teoria de Bader, implementado por Henkelman para calcular a carga eletrônica de átomos individuais em moléculas ou cristais. O método utilizado no software calcula a densidade de cargas para cada átomo levando em consideração os seis átomos mais próximos, dois em cada direção do sistema. O algoritmo particiona o *grid* de densidade de carga, geradas pelo cálculo auto-consistente do pacote pwscf do Quantum Espresso, em volumes de Bader seguindo um caminho ascendente ao longo do gradiente da densidade de carga de um ponto do *grid* ao outro até um máximo da densidade de carga ser alcançado, como mostra a Figura 2.1b (HENKELMAN, 2006).



Fonte: ADAPTADO DE HENKELMAN, 2006

3.7.2 Densidade de Estados e Densidade de Estados Projetada

A densidade de estados (DOS, do inglês Density of States) é uma propriedade empregada na análise da estrutura eletrônica de sólidos. Ela é uma função somente da energia e define o número de estados de um elétron por unidade de energia. A densidade de estados, $g(\epsilon)$, por unidade de energia em um dado intervalo $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ é obtida pela soma de todos os estados que podem ser ocupados dentro deste intervalo de energia, e é expressa por:

$$g(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) d\vec{k} \quad (\text{equação 3.20})$$

onde, i é o índice da banda analisada, δ é uma função gaussiana, $\epsilon_{i,\vec{k}}$ são os autovalores de Kohn-Sham, o número 2 contabiliza a degenerescência dos estados eletrônicos devido ao spin e a integral aproxima a soma sobre todos os vetores \vec{k} da Zona de Brillouin. A

densidade de estados projetada, pDOS (do inglês, Projected Density of States) separa a contribuição de acordo com o momento angular dos estados e pode ser obtida pela equação:

$$g_{i_l_m}(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\vec{k}}) |\langle \Psi_{i_l_m} | \psi_i \rangle|^2 d\vec{k} \quad (\text{equação 3.21})$$

onde $|\psi_i\rangle$ é a função de onda de Kohn-Sham projetada sobre um conjunto de funções de onda atômicas $|\Psi_{i_l_m}\rangle$, i é o índice correspondente ao sítio atômico e l_m é a componente do momento angular do orbital atômico de projeção (ASHCROFT, 2011).

Esta grandeza permite a partir da densidade de carga projetada analisar a basicidade e acidez de Lewis de um material. Na comparação da basicidade de dois materiais, o mais básico é o que possui maior densidade de estados da banda de valência próxima do nível de Fermi (energia do estado quântico ocupado de maior energia), ou seja, uma probabilidade mais elevada do material doar elétrons. Por outro lado, o mais ácido é aquele que possui densidade de estados na banda de condução mais próxima do nível de Fermi, mostrando a tendência do material de receber elétrons.

3.7.3 Análise Termodinâmica:

Baseado na termodinâmica estatística, estes cálculos permitem relacionar os níveis de energia característicos dos graus de liberdade de átomos individuais e traduzí-las em propriedades termodinâmicas conhecidas por meio da função partição. Dentre elas, temos a energia livre de Gibbs (G) e a entalpia (H), ambas expressas pelas equações:

$$G^\circ = H^\circ - TS^\circ \quad (\text{equação 3.22})$$

$$H^\circ = U + pV \quad (\text{equação 3.23})$$

onde H° é a entalpia padrão, S° é a entropia padrão, T é a temperatura absoluta, U é energia interna, p é a pressão e V o volume do sistema. Para transformações químicas, as variações da energia livre de Gibbs foram obtidas pela diferença de energia entre os produtos e os reagentes pela relação:

$$\Delta G = \sum_{\text{produtos}} G_{\text{produtos}} - \sum_{\text{reagentes}} G_{\text{reagentes}} \quad (\text{equação 3.24})$$

A partir do valor de ΔG é possível prever a espontaneidade do processo, sendo $\Delta G < 0$ espontâneo e $\Delta G > 0$ não-espontâneo. Em sólidos, as variações ΔpV são descartadas, logo podemos aproximar $\Delta H \approx \Delta U$ e considerar que a energia livre de Gibbs é aproximadamente igual à energia livre de Helmholtz (A , $A = U - TS$) (MCQUARRIE, 1999). Como a energia interna à 0 K é igual a energia eletrônica mais a energia de ponto zero (ZPE), a energia livre de Gibbs para sólidos pode ser obtida por:

$$G = A = E^{ele} + E^{ZPE} + E^{vib} - T(S^{vib}) \quad (\text{equação 3.25})$$

Além disso, podemos a entalpia $H_s(T)$ e a entropia $S_s(T)$ são iguais a:

$$H_s(T) = E^{ele} + E^{ZPE} + E^{vib}(T) \quad (\text{equação 3.26})$$

$$S_s(T) = S^{vib}(T) = k_B \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1} - \ln \left(1 - \exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) \right) \right] \quad (\text{equação 3.27})$$

onde: E^{ele} é a energia eletrônica total em 0K; E^{ZPE} é energia de ponto zero (soma linear das frequências harmônicas fundamentais); $E^{vib}(T)$ são as contribuições vibracionais da entalpia e $S^{vib}(T)$ as contribuições vibracionais da entropia.

Na equação 3.27, N é o número de átomos na célula, i é o índice do modo vibracional, ω_i é a frequência vibracional do modo i , \hbar é a constante de Plank dividida por 2π e k_B é a constante de Boltzmann. Como nenhuma das estruturas estudadas neste trabalho tem estados degenerados no estado fundamental, $S_{ele} = 0$. Portanto, $S_s(T) = S^{vib}(T)$. Especificamente, E^{ZPE} (equação 3.28) e $E^{vib}(T)$ (equação 3.29) são dados por:

$$E^{ZPE} = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_i \right] \quad E^{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left(\frac{\hbar \omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1} \right) \quad (\text{equação 3.28 e 3.29})$$

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 ANÁLISE TÉRMICA:

Análise térmica é definida pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) como sendo “*Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura*” (MACKENZIE, 1979). Para realizá-la, dentre as técnicas difundidas e utilizadas estão a Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). Os dados obtidos através dessas técnicas permitem interpretar: variação de massa, estabilidade térmica; água de hidratação e de coordenação; pureza; ponto de fusão e de ebulição; calores de transição; calores específicos; diagramas de fase; cinética da reação; transições vítreas, etc (IONASHIRO, 2005).

Na termogravimetria utilizam-se termobalanças que realizam a pesagem contínua de uma amostra à medida que ela é aquecida ou resfriada. As curvas de TG são, portanto, a massa em função da temperatura e em alguns casos, para maior precisão de dados, utiliza-se a derivada primeira da curva (DTG). A análise térmica diferencial (DTA), por sua vez, mede continuamente as temperaturas da amostra (T_a) e de um material de referência (T_r) termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno e faz a diferença entre elas ($T_r - T_a = \Delta T$). Estas medições são diferenciais em função do tempo feitos em ritmo linear ($dT/dt = Cte$) (IONASHIRO, 2005).

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE POLICRISTAIS:

A Difração de Raios X (DRX) em policristais é um método de longo alcance que investigar a estrutura de materiais pela sua respectiva cristalinidade. Ao incidir um feixe de luz da energia dos raios X sobre um material, a radiação é espalhada. Se o espalhamento for

direcionado haverá interferências específicas de um feixe para outro, indicando que a amostra é cristalina. Caso contrário, a radiação será difundida em todas as direções e identificará substâncias amorfas (WOOLFSON, 1997). A equação fundamental para as direções de espalhamento é a lei de Bragg:

$$2d \operatorname{sen}(\theta) = n\lambda \quad (\text{equação 4.1})$$

sendo d é a distância entre planos atômicos; λ o comprimento de onda da radiação utilizada no experimento; n a multiplicidade de λ ; θ é o ângulo de Bragg.

O estudo da difração de raios X leva em conta a periodicidade dos materiais, pois a radiação é refletida nos planos cristalinos formados pelo ordenamento de ligações atômicas igualmente espaçados. Em cristalografia, cada amostra é classificada por um determinado grupo espacial de acordo com sua simetria, na qual apresenta uma família de reflexões centradas nos ângulos θ_{hkl} , mais conhecidos como *ângulos de Bragg*. Os átomos dentro de uma célula unitária representativa se comportam como *centros espalhadores de radiação* (TILLEY, 2008).

No fenômeno de difração, os elétrons presentes nesses centros desviam a luz espalhada e os raios refletidos em dois planos adjacentes possuem uma diferença de caminho. Essa diferença produz interferência construtiva das ondas quando d for igual a um número inteiro de comprimento de onda. Através da lei de Bragg é possível obter o espaçamento entre os planos cristalográficos (d), sabendo-se o ângulo difratado e o comprimento de onda do feixe incidente. (CULLITY, 1978)

Para uma medida de difração de raios X de um sistema policristalino, o registro de um difratograma é feito pela intensidade, I , versus ângulo de espalhamento, 2θ . Devem ser observadas as posições dos picos e as intensidades relativas entre eles. Os ângulos e os espaçamentos medidos experimentalmente entre os planos que geram o pico e a intensidade deles, definindo o grau de cristalinidade da amostra. (SANTOS, 2003)

4.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO:

A absorção de radiação cuja frequência é da região do infravermelho nos compostos é convertida em modo de vibração das ligações químicas. Dessa forma, o estudo da estrutura vibracional dos materiais sólidos é feita através dessa técnica espectroscópica. Na química, a região do infravermelho compreende radiação de λ , entre $2,5 \cdot 10^6$ e $25 \cdot 10^6$ m, que corresponde de 4000 até 400 cm^{-1} a termos de número de onda ($\bar{\nu}$) (SILVERSTEIN, 1979).

Os modos vibracionais podem ser compreendidos em sistemas harmônicos e anarmônicos. Para um modelo simplificado, como o caso de uma molécula diatômica, a vibração pode ser comparada ao oscilador harmônico ideal clássico, como definido pela lei de Hooke:

$$F = -kx \quad (\text{equação 4.2})$$

isto é, uma força F atua proporcionalmente contra um deslocamento x , no qual k é a constante de força. Para a mecânica quântica, um oscilador harmônico ideal deve ser resolvido partindo de algumas aproximações. Na primeira aproximação, a massa deve ser reduzida, μ , relativa à m_1 e m_2 ($\mu = (m_1 \cdot m_2) / (m_1 + m_2)$). A energia vibracional da molécula diatômica é quantizada e dada por:

$$E_{vib} = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \nu = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{equação 4.3})$$

em que h é a constante de Planck, ν é a frequência clássica prevista pela lei de Hooke ν é o número quântico vibracional. A variação de energia é quantizada, logo, $\Delta E = h\nu$. Para um oscilador harmônico ideal, os níveis de energia vibracionais são igualmente espaçados, conforme é visto na equação 4.3. Porém, para modelos reais o aumento da energia potencial aproxima os níveis energéticos correspondentes, e o oscilador se torna anarmônico. Deve-se ajustar a curva de potencial de Morse (equação 4.4) e quantizar seus valores de energia (equação 4.5):

$$V = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \quad (\text{equação 4.4})$$

$$E = h\nu_e \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - X_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (\text{equação 4.5})$$

Na equação 4.4, D_e é a energia de dissociação molecular, a é uma constante ($a = (k / 2 D_e)^2$). A equação 4.5 tem que ν é a frequência vibracional harmônica, v é o número quântico vibracional e x é uma constante adimensional chamada de constante de não-harmonicidade, normalmente expressa por um valor pequeno.

4.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO:

A Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido (RMNES) é uma técnica extremamente sensível utilizada especialmente na caracterização de sólidos. Ela é capaz de informar dados estruturais complementares sobre a coordenação, observação da vizinhança e tipo da cadeias em diversos materiais, tais como: catalisadores, polímeros, minerais, produtos farmacêuticos, pigmentos, madeiras/celulose, dentre outros.

A técnica consiste na absorção de ondas de rádio frequência por uma amostra submetida à um certo campo magnético. A faixa de frequência de interesse compreende 3 kHz a 300 GHz referentes às ondas de radiofrequência utilizadas na análise de ressonância magnética (KNIGHT, 1949). Neste fenômeno há a separação entre os níveis de energia, sendo o resultado da interação do campo magnético, μ , de um núcleo atômico com um campo magnético externo aplicado, B_0 , e a interação ocorre por meio da componente magnética da radiação eletromagnética (LEVITT, 2002). As energias em questão, em termos atômicos, resulta do comportamento do spin eletrônico mediante aplicação de campo magnético.

Todo o sinal de RMN pode ser descrito como um somatório de vários Hamiltonianos, relacionando as interações que definem a posição e forma da linha espectral (AGUIAR, 1999):

$$H = H_{\text{externo}} + H_{\text{interno}} \quad (\text{equação 4.6})$$

H_{externo} : são os termos relacionados com o campo magnético externo (B_0) e com o campo de radiofrequência ($B_{\text{rf}} = B_1$), são eles: $H_Z + H_{\text{rf}}$.

H_{interno} : contém informações úteis sobre a molécula, sendo eles $H_{\text{CS}} + H_j + H_D + H_Q$.

Logo o somatório dos Hamiltonianos fica:

$$H = H_Z + H_{\text{rf}} + H_{\text{CS}} + H_j + H_D + H_Q \quad (\text{equação 4.7})$$

sendo:

i. H_Z é a interação de Zeeman, acoplamento spin nuclear com o campo externo. Quando o núcleo atômico é colocado em um campo magnético estático B_0 gerado pelo magneto supercondutor, tende a se alinhar com esse campo, descrito pela equação abaixo:

$$H_Z = - \sum_i \vec{\mu}^i \cdot \vec{B}_0 = - \sum_i \hbar (\gamma_i B_0) I_z^i = - \hbar \sum_i \omega_0^i I_z^i \quad (\text{equação 4.8})$$

em que μ é o momento de dipolo magnético, γ é a razão giromagnética e I_z é o vetor de spin. A interação Zeeman na ressonância ocorre com núcleos que possuem $I > 0$, e a separação dos níveis de energia (dada por $2I + 1$) equivale à frequência de Larmor, também chamada de frequência de precessão, ν . A frequência de Larmor é a função da força do campo magnético, B_0 , sentido pelo núcleo e também função da constante giromagnética do núcleo:

ii. H_{rf} é função do pulso de radiofrequência aplicado, formada pelas bobinas onde a amostra é inserida. A interação de radiofrequência se dá através da aplicação de um campo magnético oscilante, B_1 ou B_{RF} . Com frequência de oscilação ω_1 adequada, transições entre os níveis de energia são formadas pela interação Zeeman. Logo, o Hamiltoniano é dado por:

$$H_Z = - \omega_i B_{\text{RF}} = - \gamma \frac{\hbar}{2\pi} \hat{I}_x B_1 \quad (\text{equação 4.9})$$

iii. H_{CS} são as interações do deslocamento químico. Em RMN do estado sólido, a posição da linha também depende do tensor de deslocamento químico anisotrópico, pois no movimento dos elétrons na nuvem eletrônica induzida por B_0 pode alterar o campo elétrico do

núcleo, blindando-o. A propriedade matemática, nesse caso, é o tensor de deslocamento químico dado por σ :

$$H_{CS} = \sum_i \mu^i (\tilde{\sigma}^i \vec{B}_0) = -\gamma \hbar \sum_i \vec{I}^i \tilde{\sigma}^i \vec{B}_0 \quad (\text{equação 4.10})$$

iv. H_J é a interação spin-spin ou interação escalar, que representam o acoplamento entre dois spins nucleares devido à influência de elétrons de ligação sobre o campo magnético que funciona entre os dois núcleos (AGUIAR, 1999). O efeito produzido por esse tipo de interação acaba por influenciar no alargamento das linhas do espectro:

$$H_J = -2\pi J_{jk} \vec{I}^j \vec{I}^k \quad (\text{equação 4.11})$$

v. H_Q é a interação quadrupolar, isto é, acoplamento dipolar com um núcleo que apresenta número quântico de spin maior do que 1/2. Esses núcleos possuem uma distribuição assimétrica de cargas e interagem com os gradientes de campos elétricos presentes na amostra, diminuindo o tempo de vida dos estados de spin nuclear e resultando no alargamento da linha de ressonância. O Hamiltoniano da interação quadrupolar é dado por:

$$H_Q = \left[\frac{eQ}{6I(2I-1)\hbar} \right] I \cdot eq \cdot I \quad (\text{equação 4.12})$$

em que eq é o tensor que descreve o *gradiente de campo elétrico* Q . Essa variável na equação 4.12 é sem tração, isto é, não possui componente isotrópica. Assim, a descrição do tensor em função das orientações cartesianas de campo se dá através da sua decomposição de vetores q (a dizer, q_{xx} , q_{yy} e q_{zz}) e na criação de dois outros parâmetros: a *constante de acoplamento quadrupolar*, Cq (equação 4.13) e o *parâmetro de assimetria*, η_Q (equação 4.14):

$$C_Q = \frac{e^2 q_{zz} Q}{\hbar} \quad (\text{equação 4.13})$$

$$\eta_Q = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \quad (\text{equação 4.14})$$

vi. H_D é a interação dipolo-dipolo ou acoplamento dipolar, a qual pode ser descrita como um conjunto de vetores de spin distribuídos nas direções cartesianas. Como a maioria dos materiais são heteronucleares e adotando a orientação z como a preferencial para direção dos campos magnéticos produzidos, o hamiltoniano H_{Dhet} é dada por:

$$H_{Dhet} = -d(3\cos^2\theta - 1)I_z S_z \quad (\text{equação 4.15})$$

sendo I_z e S_z os vetores em z de spin de cada núcleo, respectivamente. O termo trigonométrico do hamiltoniano dipolar provém da necessidade de se adequar ao referencial nuclear descrito por coordenadas esféricas nas funções de onde Ψ , ao qual H_{dhet} será aplicado.

Numa interpretação macroscópica, as moléculas em solução se reorientam rapidamente, ocasionando uma resultante nula para os valores de H_{dHet} . Uma amostra sólida contém orientações de ligações químicas, portanto, o vetor internuclear não varia com o tempo e a frequência de ressonância de cada um dos cristais depende de sua orientação com respeito ao campo magnético externo. Dessa forma, esses efeitos dipolares e quadrupolares são observados. Matematicamente, eles são vistos pelas contribuições tanto de H_Q quanto H_{dhet} na equação 4.7 e provocam alargamento de espectros para análises de núcleos $I > 1/2$, logo, devemos trabalhar formas de diminuir seus efeitos, tomando-as como *perturbações* do sistema e aplicando a *Teoria da Perturbação*.

Em suma, essa teoria mostra uma forma de diminuir a influência das propriedades descritivas em modelos perturbativos (os sólidos) para que sua resolução seja semelhante aos modelos não-perturbativos (os sistemas líquidos). Para este caso, deve-se anular o hamiltoniano dipolar, a dizer:

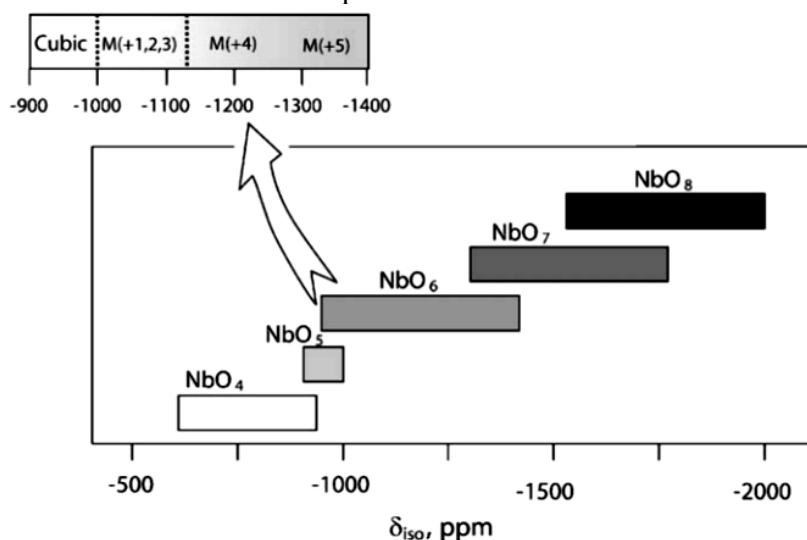
$$H_{Dhet} = 0 \quad , \quad \text{logo} \quad -d(3\cos^2\theta - 1)I_z S_z = 0 \quad , \quad \theta = 54,74^\circ$$

em que $54,74^\circ$ chamamos de *ângulo mágico*. Experimentalmente, aplica-se o composto em um rotor que é inserido numa sonda, orientada a $54,74^\circ$ da coordenada z do campo magnético externo. O rotor girará na frequência de Larmor equivalente ao seu núcleo de interesse e isso implica na detecção de campos ressoantes produzidos pela própria amostra sobre o campo magnético externo, resultando no padrão de sinais no espectro de RMNES desejado (DUER, M.J, 2008). A esse conjunto de procedimentos envolvendo a orientação da

sonda chamamos de *Magical Angular Spinning* (MAS), isto é, análise no giro do ângulo mágico.

No caso de análises RMNES do núcleo de ^{93}Nb , são conhecidos sítios químicos de alguns niobatos de sódio (HANNA, 2010; PALULOVSKY, 2013). Nióbio possui spin $I = 9/2$ e por isso é um dos núcleos quadrupolares mais sensíveis (0,482 em relação ao ^1H) com um momento quadrupolar de $-0,28 \times 10^{-28} \text{ m}^2$. Alguns trabalhos da literatura conseguem observar uma região larga de deslocamentos químicos para este núcleo mediante às suas possíveis coordenações, em especial os hexacoordenados (Figura 3.1) (LAPINA, 2005). Porém, com os sítios cristalográficos anisotrópicos, há grandes acoplamentos quadrupolares de primeira e segunda ordem que ampliam as linhas centrais no espectro final, dificultando a boa resolução e a identificação precisa do sinal de deslocamento químico (PERIC, 2014).

Figura 3.1: Faixa de deslocamentos químicos do núcleo de ^{93}Nb e suas coordenações.



Fonte: LAPINA, 2005

Com esses desafios na interpretação dos espectros de ^{93}Nb RMNES, cálculos DFT usando GIPAW estão se tornando muito comuns. Papulovsky (2013) e Lapina (2015) analisaram as propriedades magnéticas de uma série de compostos de nióbio por cálculos *ab initio* DFT e uma boa concordância foi encontrada diante dos dados experimentais de ^{93}Nb RMNES, cujos espectros simulados por análise estática foram obtidos de alta qualidade. Além de dados sobre a blindagem dos átomos, o cálculo DFT pode complementar dados essenciais para interpretação das caracterizações, pois a partir das geometrias otimizadas é possível obter informações de propriedades eletrônicas, estruturais e termodinâmicas.

5 METODOLOGIA:

5.1 METODOLOGIA COMPUTACIONAL ADOTADA:

Este trabalho faz-se uso do pacote Quantum-ESPRESSO (GIANNOZZI, 2009), que é um software livre distribuído sobre a licença pública geral GPL (General Public Licence). Este pacote é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (HOHENBERG, 1964; KOHN, 1965) e utiliza um conjunto de bases dado por ondas planas e condições de contorno periódicas. Para a escolha dos funcionais de troca e correlação, testes de parametrização foram realizados e os funcionais do tipo GGA-PW91 apresentaram melhores resultados. Os pseudopotenciais destes funcionais escolhidos possuíam projetor de ondas aumentadas (PAW) para descrever os núcleos e os elétrons internos, necessários no cálculo de parâmetros de RMN.

Sucessivos testes de cálculos de convergência também foram realizados em cada estrutura do NaNbO_3 e estabeleceu-se energia de corte de 50 Ry e amostragem de pontos k no espaço recíproco de: 5x5x3 fase P; 4x4x1 fase R; 5x5x1 fase S e 10x10x10 fase U. Nessas condições procederam os cálculos de estrutura de bandas, densidade de estados, cargas de Bader e modos vibracionais. Os difratogramas de raios X, por sua vez, foram simulados pelo programa cristalográfico Mercury®, distribuído gratuitamente pela Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) (MACRAE, 2008).

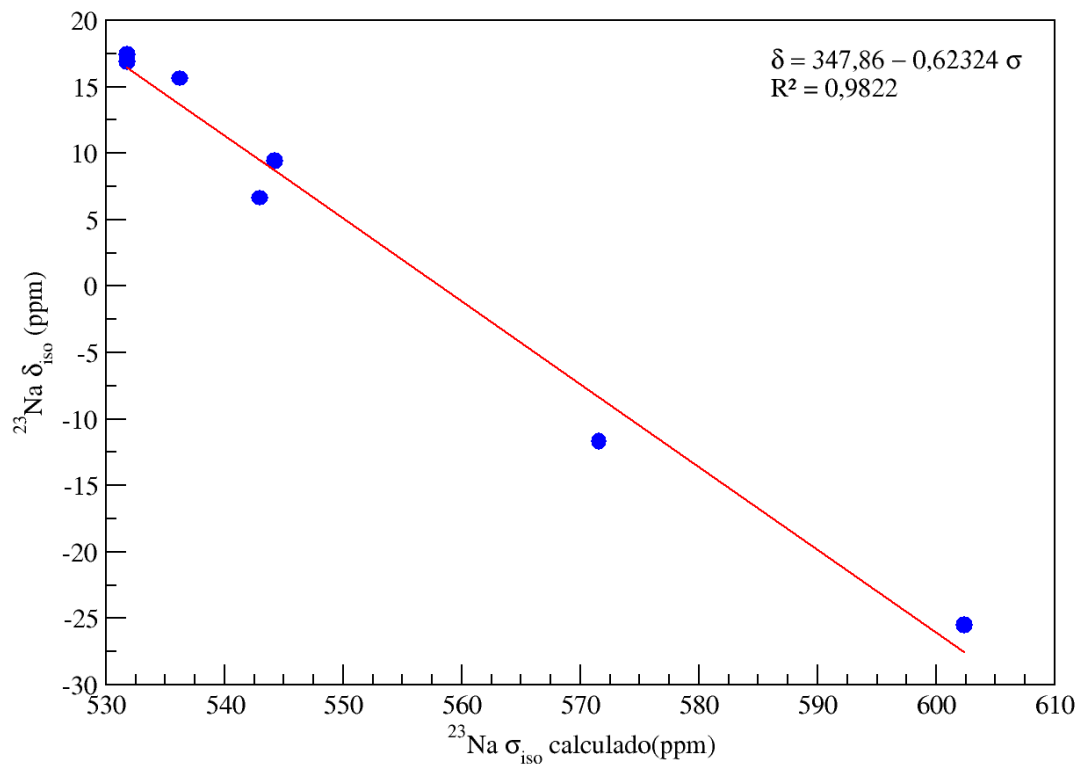
No caso dos parâmetros magnéticos, o método GIPAW foi utilizado para calcular a blindagem química isotrópica (σ_{iso}) para os núcleos de ^{93}Nb e ^{23}Na . Um método testado foi calcular os valores de σ_{iso} para diferentes compostos de referência, cujo o deslocamento químico isotrópico (δ_{iso}) já era conhecido experimentalmente (Tabela 5.1 e Tabela 5.2). A relação $\sigma_{\text{iso}} \times \delta_{\text{iso}}$ desses compostos foi determinada por meio de regressão linear ($\delta_{\text{iso}} = -a \sigma_{\text{iso}} + b$), cujas equações foram utilizadas para obter deslocamento químico das fases do niobato em estudo, tanto para os núcleos de ^{93}Nb quanto ^{23}Na . As correlações lineares dos dados levaram à seguinte relação: $\delta_{\text{iso}} = 347,86 - 0,62324 \sigma_{\text{iso}}$ ($R^2 = 0,9822$) (Figura 5.1) para a regressão do sódio e $\delta_{\text{iso}} = -1,137 - 1,0117 \sigma_{\text{iso}}$ ($R^2 = 0,97294$) para a regressão do nióbio (Figura 5.2).

Tabela 5.1 : Parâmetros de RMNES experimentais e teóricos dos modelos de referência para o núcleo de ^{23}Na .

Composto	Sítio	δ_{iso} experimental	δ_{iso} calculado	δ_{δ} calculado	σ_{iso} calculado
$\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$^{23}\text{Na}^{(a)}$	17,4	18,32	0,92	531,78
$\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$^{23}\text{Na}^{(b)}$	16,9	18,32	1,42	531,78
$\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$^{23}\text{Na}_1^{(b)}$	15,6	13,80	1,8	536,22
$\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$^{23}\text{Na}_2^{(b)}$	9,4	5,66	3,74	544,23
NaCl	$^{23}\text{Na}^{(a)}$	6,6	6,97	-0,37	542,94
$\text{NaClO}_4\text{H}_2\text{O}$	$^{23}\text{Na}^{(b)}$	-12,4	-8,23	4,08	571,59
NaClO_4	$^{23}\text{Na}^{(b)}$	-25,5	-27,23	-1,73	602,38

Nota: ^a(KOLLER, 1992); ^b(CHARPENTIER, 2004)

Figura 5.1: Correlação dos parâmetros de σ_{iso} calculados por RMN-QE e δ_{iso} experimentais, para compostos de referência do núcleo de ^{23}Na .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

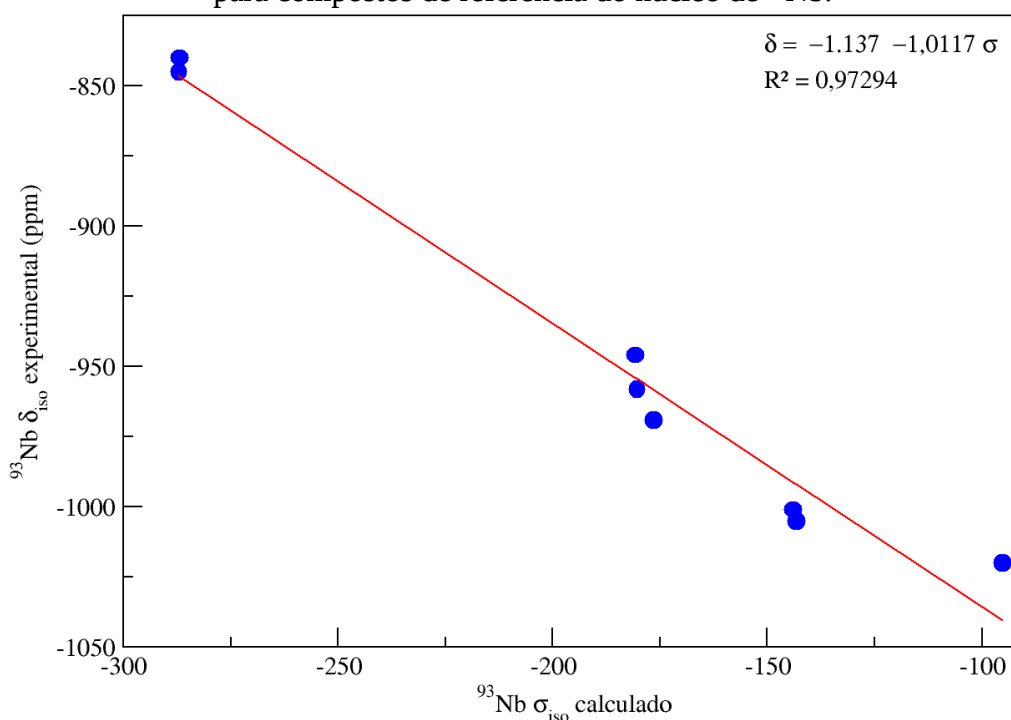
Tabela 5.2: Parâmetros de RMNES experimentais e teóricos dos modelos de referência para o núcleo de ^{93}Nb .

Composto	Sítio	δ_{iso} experimental	δ_{iso} calculado	δ_{δ} calculado	σ_{iso} calculado
YNbO₄	$^{93}\text{Nb}_1^{(c)}$	-845	-846,59	-1,59	-287,05
YNbO₄	$^{93}\text{Nb}_2^{(c)}$	-840	-846,61	-6,61	-287,03
Li₃NbO₄	$^{93}\text{Nb}^{(c)}$	-946	-954,04	-8,04	-180,85
LiNbO₃ (ii)	$^{93}\text{Nb}^{(c)}$	-958	-954,60	3,4	-180,29
BiNbO₄	$^{93}\text{Nb}^{(c)}$	-969	-958,39	10,61	-176,54
LiNbO₃ (i)	$^{93}\text{Nb}_1^{(c)}$	-1001	-991,26	9,74	-144,06
LiNbO₃ (i)	$^{93}\text{Nb}_2^{(c)}$	-1005	-992,05	12,95	-143,28
MgNb₂O₆	$^{93}\text{Nb}^{(c)}$	-1020	-1040,60	-20,6	-95,2

Nota: ^c(LAPINA, 2013).

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 5.2: Correlação dos parâmetros de σ_{iso} calculados por RMN-QE e δ_{iso} experimentais, para compostos de referência do núcleo de ^{93}Nb .

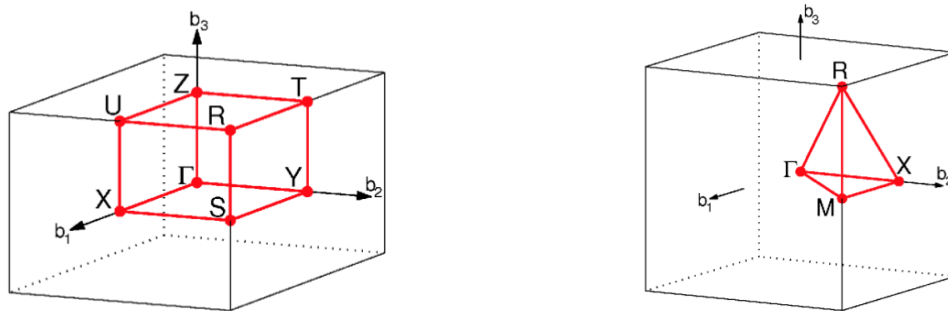


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A análise da estrutura de bandas fornece um diagrama de níveis de energéticos em um sistema finito. Para tal, adotou-se a primeira zona de Brillouin que representa os pontos

equivalentes do espaço recíproco (caminho de pontos k) diretamente relacionados com o grupo de simetria de cada estrutura. Das quatro fases em estudo, três são ortorrômbicas de grupo primitivo e uma cúbica, também primitiva (Figura 5.3). Com isso, identificaram-se a banda de valência (última banda ocupada), a banda de condução (primeira banda desocupada) e a diferença de energias entre elas (*gap* de energia).

Figura 5.3: Primeiras zonas de Brillouin para grupos primitivos ortorrômbico e cúbico, respectivamente.



Descrição dos pontos: 1) Ortorrômbico: $\Gamma = (0; 0; 0)$, $R = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$, $S = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$, $T = (0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$, $U = (\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2})$, $X = (\frac{1}{2}; 0; 0)$, $Y = (0; \frac{1}{2}; 0)$, $Z = (0; 0; \frac{1}{2})$ 2) Cúbico: $\Gamma = (0; 0; 0)$, $M = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$, $R = (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ e $X = (0; \frac{1}{2}; 0)$.

Fonte: SETYAWAN, 2010.

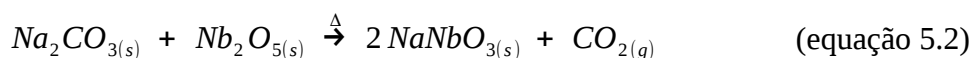
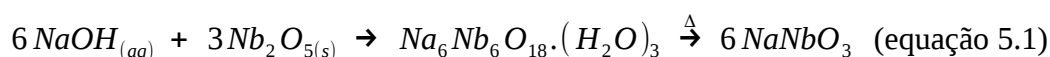
A Densidade de estados (DOS) e a densidade de estados projetada (pDOS), juntamente com cálculos das cargas de Bader, foram realizadas no intuito de investigar se os modelos estruturais de cada fase se diferenciam em suas configurações eletrônica na camada de valência nos átomos de Na, Nb e O. Por fim, a análise termodinâmica foi feita considerando somente os modos vibracionais no estado sólido para obter as variações das energias de Gibbs, entalpias e entropias na faixa de temperatura de 0-1000 K, bem como a simulação dos espectros de IV.

5.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL ADOTADA:

Duas rotas sintéticas foram testadas para obtenção do NaNbO_3 . A primeira síntese foi realizada semelhante aos trabalhos de Azevedo *et. al.* (2010), em que foram dissolvidos

5,0 g de óxido de nióbio (Nb_2O_5) em 100 mL solução aquosa concentrada de NaOH 12,5 M. Essa solução foi colocada num balão de reação acoplado em sistema de refluxo, com aquecimento a 120 °C em banho de glicerina e agitação constante por 3h. Concluído o tempo de reação, o material produzido foi resfriado e fez-se um conjunto de etapas para separação do hexaniobato hidratado (equação 5.1), envolvendo lavagem do material com água e filtração à vácuo para retirada do excesso de base, diminuindo o pH para 7,0.

A segunda rota sintética se procedeu por mistura de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e óxido de nióbio (BOUKRIBA, 2013; MISHRA, 2013) para reagirem termicamente por calcinação *in situ* (equação 5.2). Os reagentes foram separados em proporções estequiométricas e misturados através de um agitador mecânico por 4 horas. O Nb_2O_5 foi fornecido pela CBMM ($Nb_2O_5 \cdot x nH_2O$ – código: HY-340) e seco previamente; o NaOH foi obtido comercialmente (Aldrich).



A partir daí, pequena quantidade dos materiais finais foram reservados para análise térmica. O equipamento utilizado foi o Shimadzu TG-60 e adotaram-se as seguintes condições: aquecimento da temperatura ambiente até 850°C com taxa de 5°C/min, e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Em seguida, estabeleceu-se quatro temperaturas para tratamento térmico via calcinação *in situ*, de acordo com os resultados observados nos trabalhos de Mishra et.al., 2011, numa tentativa de obtenção das fases (Tabela 5.3). As amostras foram tratadas em cadinhos de Pt-Au numa mufla FDG 3P-S, cuja rampa de aquecimento foi de 30°C/min e permanência de 24h na temperatura de tratamento.

Fez-se análise de DRX de policristais usando o Difrátômetro Bruker D8 DaVinci; fonte de Cu; detector linear LynxEye; fendas soller de 2,5° de divergência e fenda primária de 0,2 mm; tensão de 40 kV e corrente de 40 mA; intervalo de análise de 5-70° em 2θ; passo angular de 0,02° e tempo de contagem 0,6 s.

Tabela 5.3: Condições de tratamento térmico das fases do NaNbO_3 .

Amostra Reação via NaOH	Amostra Reação via Na_2CO_3	Temperatura
A1	A2	200°C
B1	B2	420°C
C1	C2	520°C
D1	D2	850°C

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

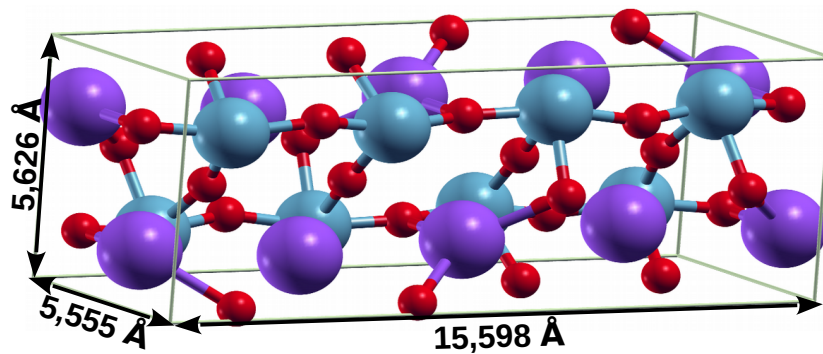
Além disso, procedeu-se de caracterização em RMNES para os núcleos de ^{23}Na e ^{93}Nb . O espectrômetro utilizado foi o Bruker Avance III HD 300, equipado com acessório pneumático para análises de amostra sólidas. A sonda é CPMAS de 4,00 mm multinuclear de dois canais e os rotores são de ZrO_2 . O núcleo de ^{23}Na foi operado num campo de 7,04 T (79,39 MHz). Os espectros foram obtidos através de experimento *onepulse*, com um pulso de $p/2$ de 0,5 μs , intervalo de reciclo entre pulsos de 4,0 s 4096 aquisições. As amostras foram giradas a 9000 Hz e uma amostra sólida de utilizado o di-hidrogenofosfato de sódio hidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foi utilizada como referência externa para calibração do sinal padronizado pelo $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ ($\delta = 0,0$ ppm). O núcleo de ^{93}Nb , por sua vez, ainda não foi instalado em nosso equipamento e buscamos, com isso, a criação de um protocolo de otimização de análise de RMNES para ele. A calibração dos parâmetros será feita por polarização direta, necessária para minimizar o efeito quadrupolar que o Nióbio possui em sua configuração. É conhecido pela literatura o NbCl_5 em solução de CH_3CN como padrão de análise e ele também foi fornecido para nós pela CBMM.

6 RESULTADOS DISCUSSÕES:

6.1 OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA DOS MODELOS SIMULADOS:

Os modelos da fase R, S e U que foram construídos no trabalho de Mishra et.al, 2011. As fases R (Figura 6.2) e S (Figura 6.3) foram refinadas com o grupo espacial *Pbnm*, enquanto a fase U (Figura 6.4), $Pm\bar{3}m$. Já a fase P (Figura 6.1), *Pbcm*, foi adquirida pela ficha cristalográfica da literatura (ICSD 23239). Os parâmetros otimizados foram comparados com os iniciais e seus erros relativos foram reportados. (Tabela 6.1 até Tabela 6.4).

Figura 6.1: Modelo estrutural otimizado da fase P do NaNbO_3 .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Nota de cor: Na (roxo), Nb (azul ciano), O (vermelho)

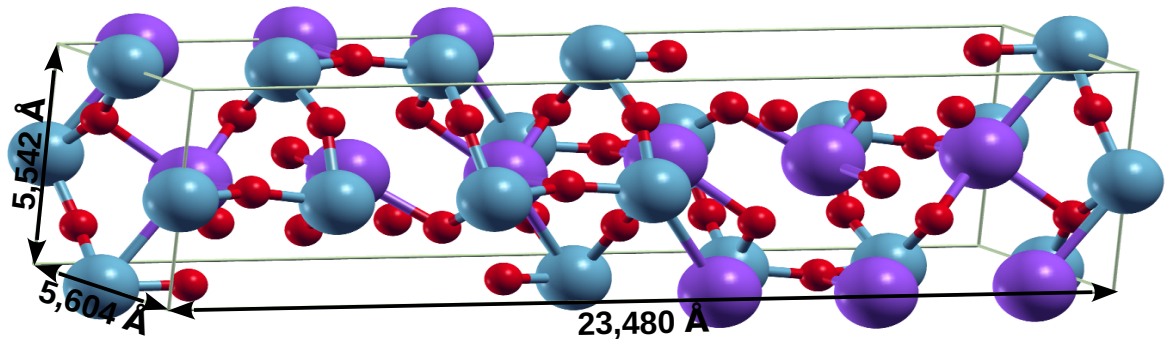
Tabela 6.1: Parâmetros de rede experimentais e simulados da fase P do NaNbO_3 .

Fase	Parâmetro	Experimental	Simulação otimizada	Erro Relativo / %
P	a	5,506 Å	5,555 Å	0,900
	b	5,566 Å	5,626 Å	1,087
	c	15,520 Å	15,598 Å	0,506
	α	90°	~90°	~0,0
	β	90°	~90°	~0,0
	γ	90°	~90°	~0,0

Nota das Tabelas: Valores experimentais MISHRA, 2011

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.2: Modelo estrutural otimizado da fase R do NaNbO_3 .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Nota de cor: Na (roxo), Nb (azul ciano), O (vermelho)

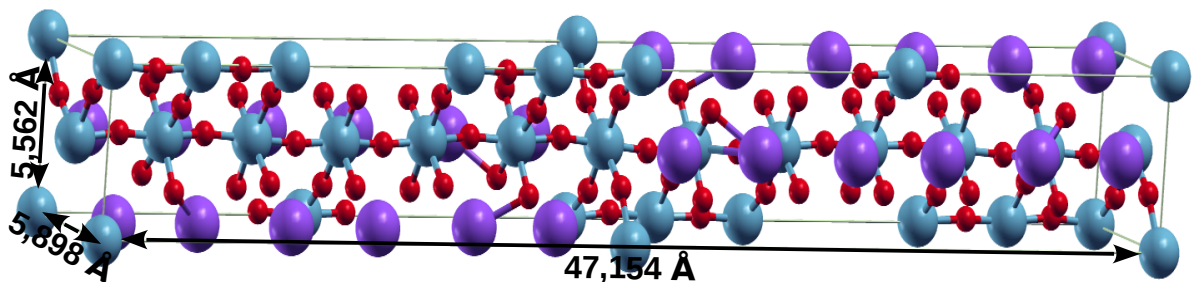
Tabela 6.2: Parâmetros de rede experimentais e simulados da fase R do NaNbO_3 .

Fase	Parâmetro	Experimental	Simulação otimizada	Erro Relativo / %
R	a	5,546 Å	5,542 Å	-0,064
	b	5,551 Å	5,604 Å	0,958
	c	23,523 Å	23,480 Å	-0,182
	α	90°	~90°	~0,0
	β	90°	~90°	~0,0
	γ	90°	~90°	~0,0

Nota das Tabelas: Valores experimentais MISHRA, 2011

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.3: Modelo estrutural otimizado da fase S do NaNbO_3 .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

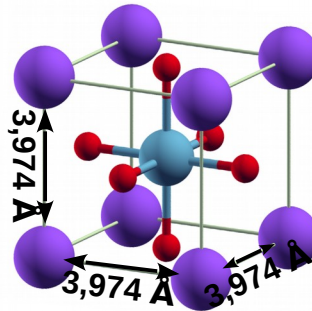
Nota de cor: Na (roxo), Nb (azul ciano), O (vermelho)

Tabela 6.3: Parâmetros de rede experimentais e simulados da fase S do NaNbO_3 .

Fase	Parâmetro	Experimental	Simulação otimizada	Erro Relativo / %
S	a	5,555 Å	5,562 Å	0,135
	b	5,556 Å	5,589 Å	0,610
	c	47,149 Å	47,154 Å	0,011
	α	90°	~90°	~0,0
	β	90°	~90°	~0,0
	γ	90°	~90°	~0,0

Nota das Tabelas: Valores experimentais MISHRA, 2011

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.4: Modelo estrutural otimizado da fase U do NaNbO_3 .

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Nota de cor: Na (roxo), Nb (azul ciano), O (vermelho)

Tabela 6.4: Parâmetros de rede experimentais e simulados da fase U do NaNbO_3 .

Fase	Parâmetro	Experimental	Simulação otimizada	Erro Relativo / %
U	a	3,951 Å	3,974 Å	0,593
	b	3,951 Å	3,974 Å	0,593
	c	3,951 Å	3,974 Å	0,593
	α	90°	~90°	~0,0
	β	90°	~90°	~0,0
	γ	90°	~90°	~0,0

Nota das Tabelas: Valores experimentais MISHRA, 2011

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

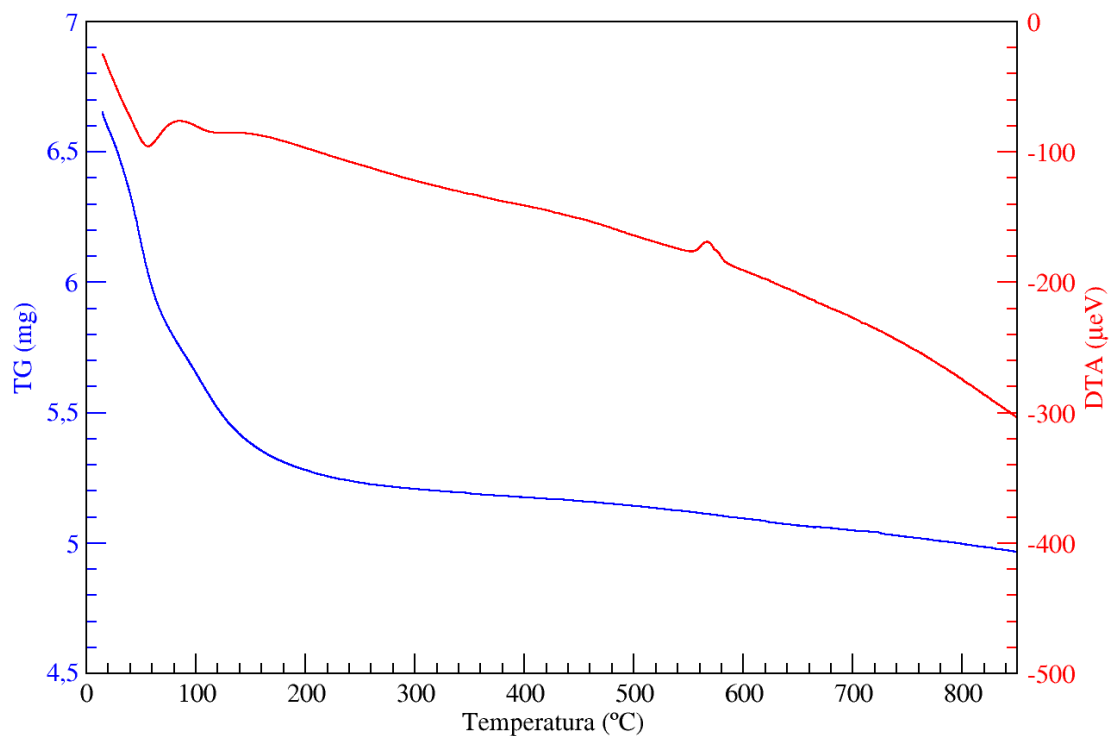
Em todos os casos, foi verificado que há uma boa precisão de dados para cada estrutura pelo baixo valor no erro relativo (< 3%). Isso indica que os modelos obtidos estão consistentes

para proceder os cálculos de pós-processamento. Além disso, as simulações de DRX pelo programa Mercury foram realizadas e suas comparações com os materiais sintetizados são mostradas nos próximos itens.

6.2 SÍNTESE E ANÁLISE TÉRMICA:

Antes de sintetizar os niobatos e comparar suas caracterizações com as dos modelos simulados foi preciso compreender o comportamento mediante a temperatura dos materiais preparados antes da calcinação *in situ* através da análise de TG-DTA. Assim, as análises térmicas primeiramente realizadas e começando pelos reagentes de partida, a dizer o óxido de nióbio (Figura 6.5) e do carbonato de sódio (Figura 6.6).

Figura 6.5: Análise térmica do Nb_2O_5 hidratado.



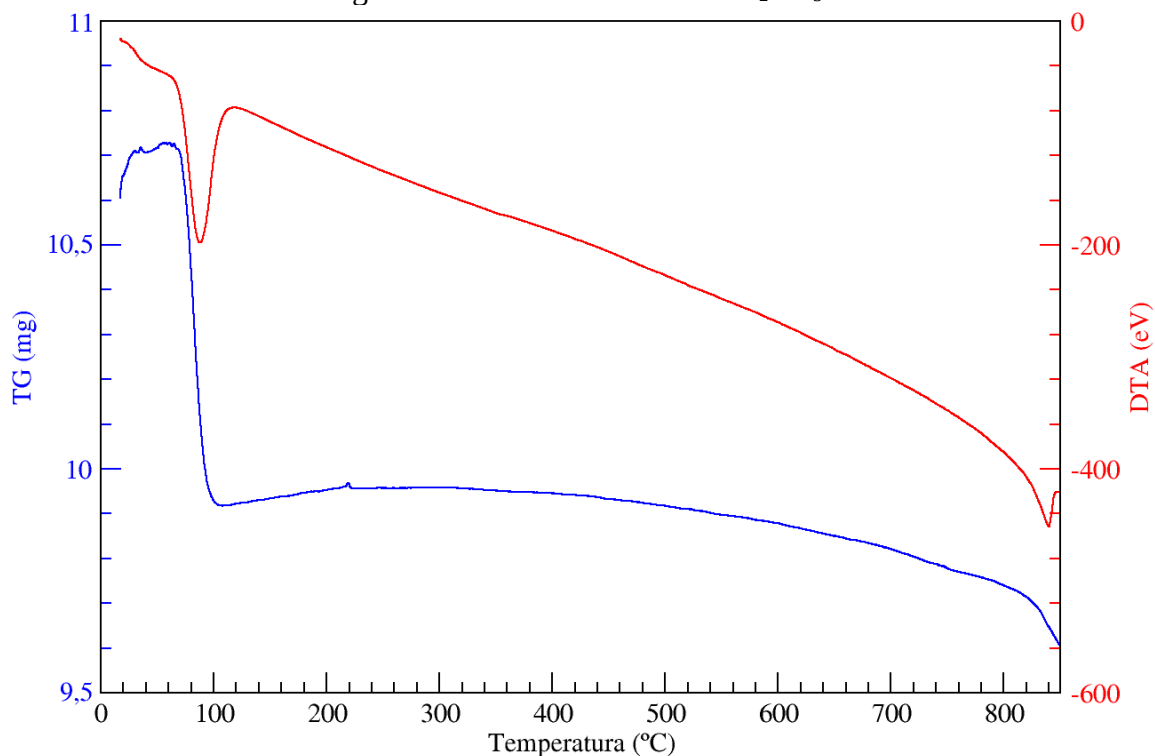
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

O óxido de nióbio foi analisado com uma massa de 6,6 mg e mostrou um decaimento da curva da TG para 5,4 mg na faixa de temperatura de 25-145°C,

aproximadamente 20% de perda de massa. Na mesma faixa observou-se duas curvas endotérmicas na DTA, uma próxima a 60°C e outra por volta de 120°C. Esse processo refere-se à desidratação do óxido, o qual ocorre gradativamente. Após essa etapa, obteve-se um sinal exotérmico em 550°C a 580°C sem perda de massa, indicando formação cristalina do óxido nessa temperatura.

Para o carbonato foram pesados 10,6 mg e observamos queda de massa para aproximadamente 9,9 mg (perda de 6,6% de massa) na TG aos 100 °C, juntamente com sinal endotérmico no DTA. Isso sugeriu presença de pequena quantidade de água que foi absorvida pelo composto. Próximo de 850 °C temos presença de sinal exotérmico e outro início de perda de massa, região na qual indica a fusão do sólido e formação do composto anidro.

Figura 6.6: Análise térmica do Na_2CO_3 .

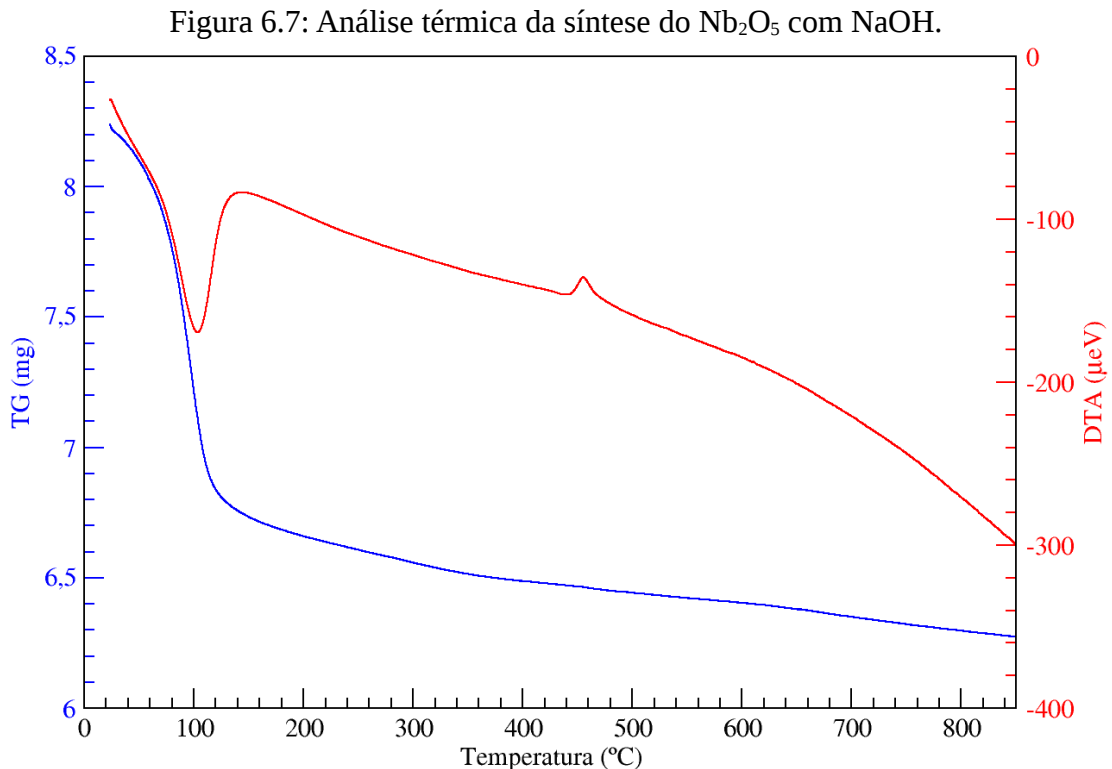


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

6.2.1 Síntese via Nb_2O_5 e NaOH :

Cerca de 8,2 mg do produto foi obtido pela síntese do Nb_2O_5 com NaOH para início da análise (Figura 6.7). Notou-se perda de massa com a queda do gráfico da TG para 6,7 mg (18,0% aproximadamente de perda de massa) na faixa de temperatura ambiente até

100°C, juntamente com o pico endotérmico da DTA, indicando a desidratação do material que era esperada. Em seguida, observamos sinal exotérmico por volta de 430 °C sem perda de amostra, o qual sugeriu cristalinidade. Isso quer dizer que o niobato foi obtido pois houve deslocamento no sinal observado do DTA para uma temperatura anterior ao sinal do óxido de nióbio da Figura 6.5.

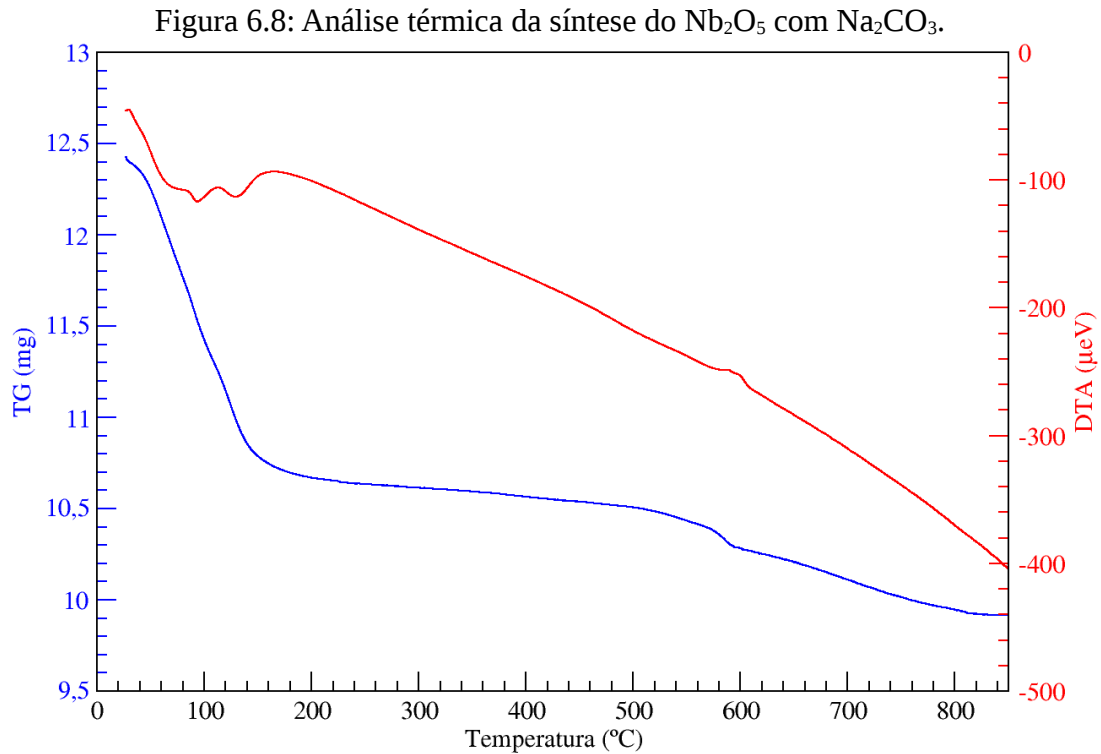


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

6.2.2 Síntese via Nb₂O₅ e NaCO₃:

Foram pesados 12,4 mg da mistura Nb₂O₅ com Na₂CO₃ para análise térmica (Figura 6.8). Na faixa de temperatura de 25°C a 150°C, a desidratação foi observada com a massa da amostra diminuindo para 10,8 mg (13,0% aproximadamente de perda de massa) e o pico endotérmico da DTA indicando dois tipos de perdas de água: a primeira proveniente do óxido e a segunda do carbonato. Em 580°C, foi identificado um pico exotérmico no gráfico juntamente com leve decaimento na curva da TG, indicando cristalinidade do niobato. Podemos entender que durante a desidratação da mistura o material se manteve amorfo e à medida que a temperatura aumentava a rede do nióbio foi adquirindo estrutura. Porém, o sódio foi se adequando a essa rede ao mesmo tempo entre as ligações Nb-O, levando à

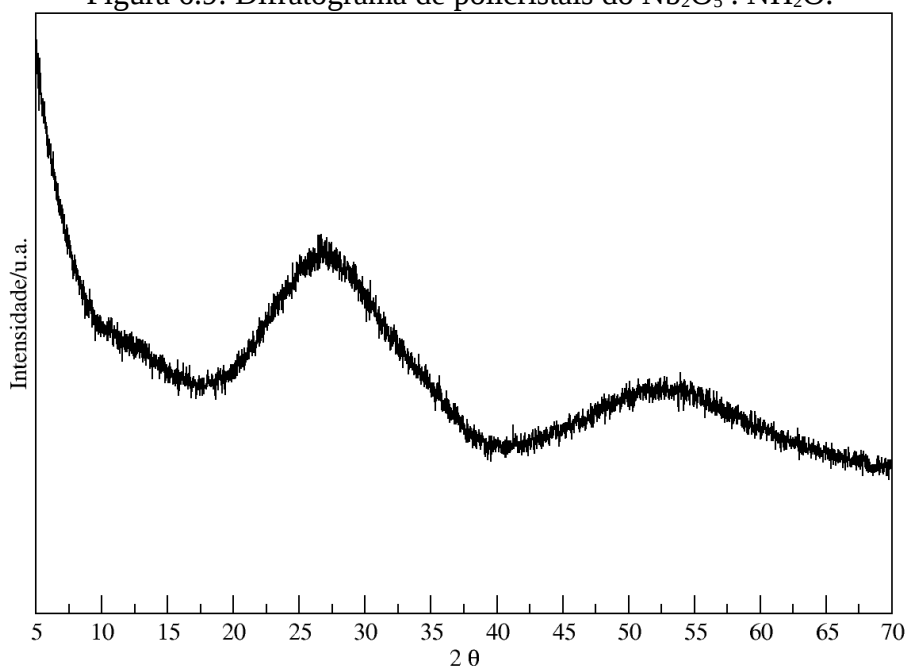
decomposição do carbonato e formação gradativa do niobato. Com todos esses processos acontecendo em conjunto, foi necessário maior quantidade de energia para cristalizar o produto por completo, por isso a curva exotérmica se apresentou numa temperatura maior do que visto na síntese anterior.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

6.3 ANÁLISE COMPARATIVA DO DRX:

Inicialmente, fez-se uma análise no DRX do óxido de nióbio hidratado que confirmou a baixa cristalinidade do material. Tal resultado era esperado já que sua cristalinidade foi observada acima de 500 °C conforme foi visto na curva da TG. Além disso, a natureza amorfa do óxido facilita a dispersão em meio aquoso e sua dissolução na solução de NaOH, além de permitir uma melhor interação com o sódio do carbonato na calcinação, em comparação com o reagente altamente cristalino, conforme procedeu nas duas sínteses dos niobatos (Figura 6.9).

Figura 6.9: Difratoograma de policristais do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{NH}_2\text{O}$.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

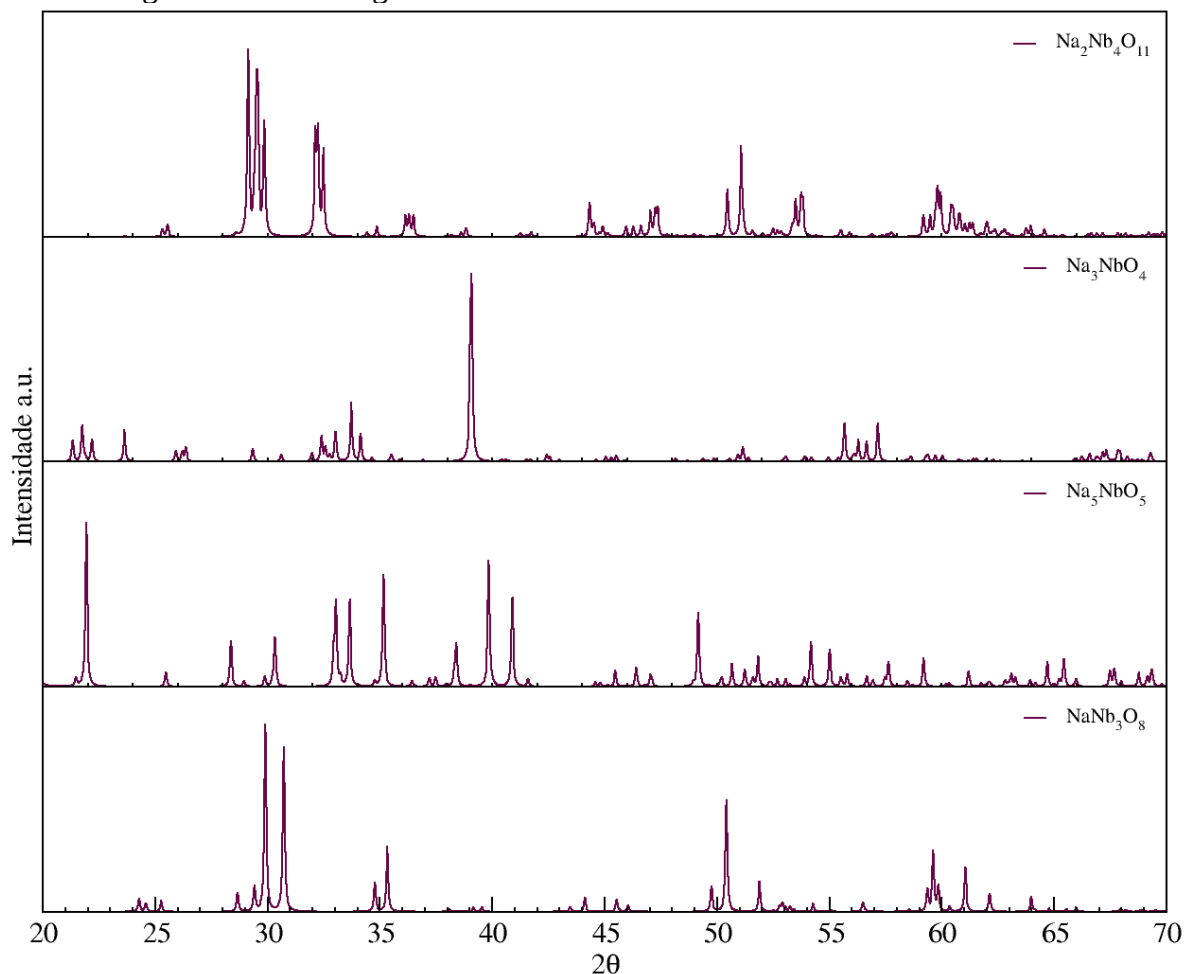
Ao produzir as 8 amostras termicamente tratadas, a primeira etapa foi comparar os seus difratogramas de raios X delas (Figuras 6.11 e 6.12) com os difratogramas simulados de niobatos conhecidos na literatura, afim de verificar posições e intensidade de picos compatíveis entre eles e possíveis mistura de materiais. Existem niobatos de variadas simetrias e fórmulas químicas, logo, são classificados em diferentes grupos espaciais e produzem picos específicos na análise de difração. Neste trabalho utilizou-se os arquivos *cif* de dados adquiridos pelo site 'ICSD: Basic Search and Retrieve' (<https://icsd.fiz-karlsruhe.de>) dos seguintes compostos: $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ (ICSD: 16951); Na_3NbO_4 (ICSD: 6116); Na_5NbO_5 (ICSD: 24819); NaNb_3O_8 (ICSD: 63203) (Figura 6.10).

Quanto às amostras, observamos um perfil característico de picos nas seguintes regiões em 2θ : picos finos e intensos em 22° e 32° (sendo o segundo o mais intenso de todos), representando os planos cristalográficos principais; picos pequenos e mais largos em 46° , 53° , 58° , 68° , que são os planos secundários. De forma geral, as amostras B1, C1 e D1 obtidas pela reação de NaOH (Figura 6.11) apresentam picos melhor definidos, sendo portanto a síntese de resultados mais interessantes para comparações. Os tratamentos térmicos a 200°C para ambas as rotas sintéticas se apresentaram sem sucesso, conforme a baixa cristalinidade das amostras A1 e A2.

No caso das amostras B2 e C2 da síntese via Na_2CO_3 (Figura 6.12), não há clareza nos picos para identificar o que foi obtido em cada uma delas, sendo que a amostra C2 possui alguma contaminação com o surgimento de outros tipos de picos próximos a 30° . Somente em altíssima temperatura obtivemos uma boa caracterização (amostra D2). Essa má resolução dos difratogramas confirma a dificuldade de se realizar uma síntese eficiente através de simples mistura de sólidos. Além disso, juntamente com a amostra A1, a combinação temperatura e tempo de cada tratamento térmico pode ser uma fator determinante. Como sugestão para as próximas etapas do trabalho, uma melhoria no tempo de calcinação (por exemplo, 48h) poderá ser averiguada.

Porém, em todos os casos, os picos das amostras não se assemelharam aos niobatos apresentados. Portanto, há indício de que foram obtidos somente niobatos característicos do tipo NaNbO_3 .

Figura 6.10: Difratogramas de raios X simulados dos niobatos da literatura.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

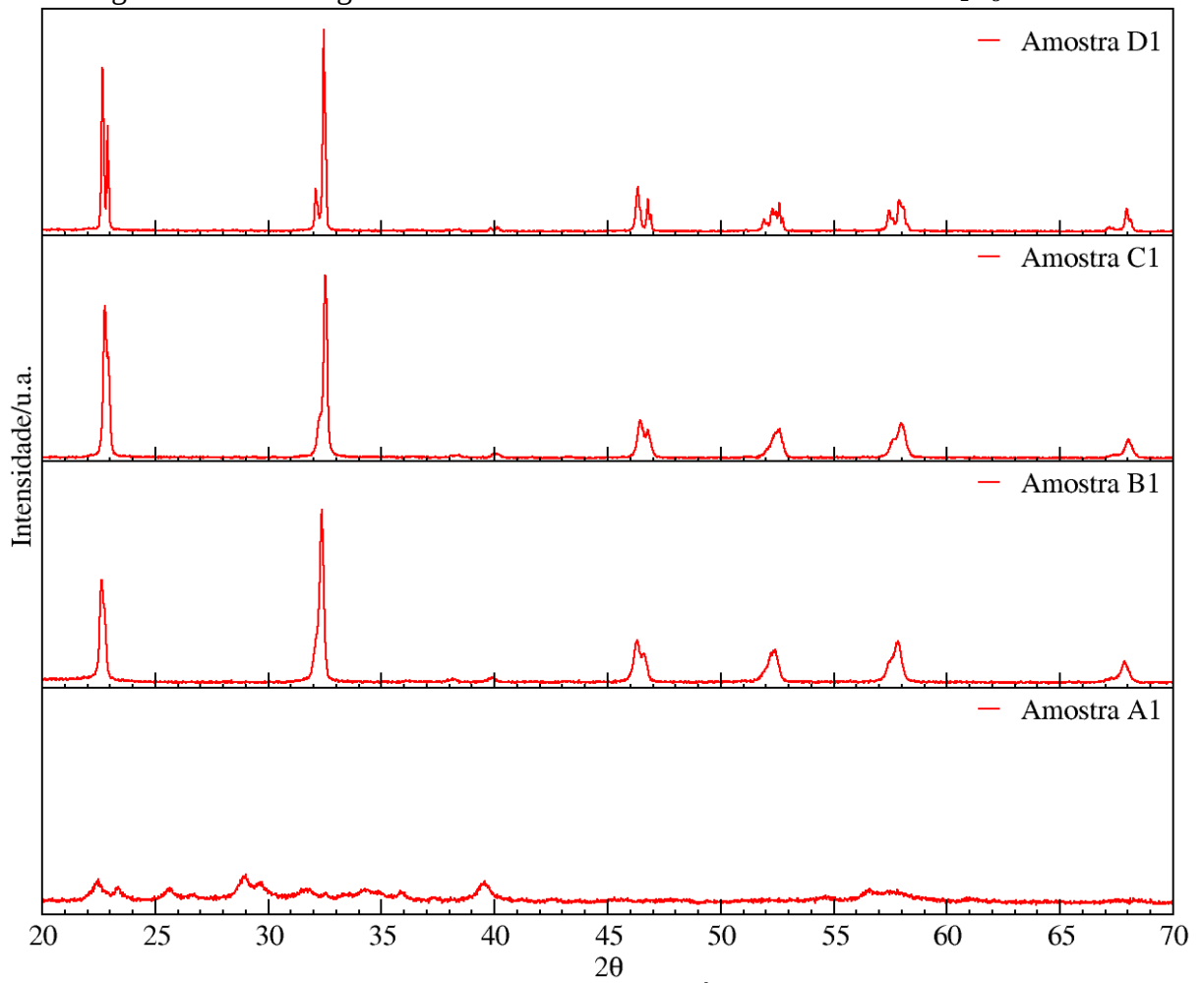
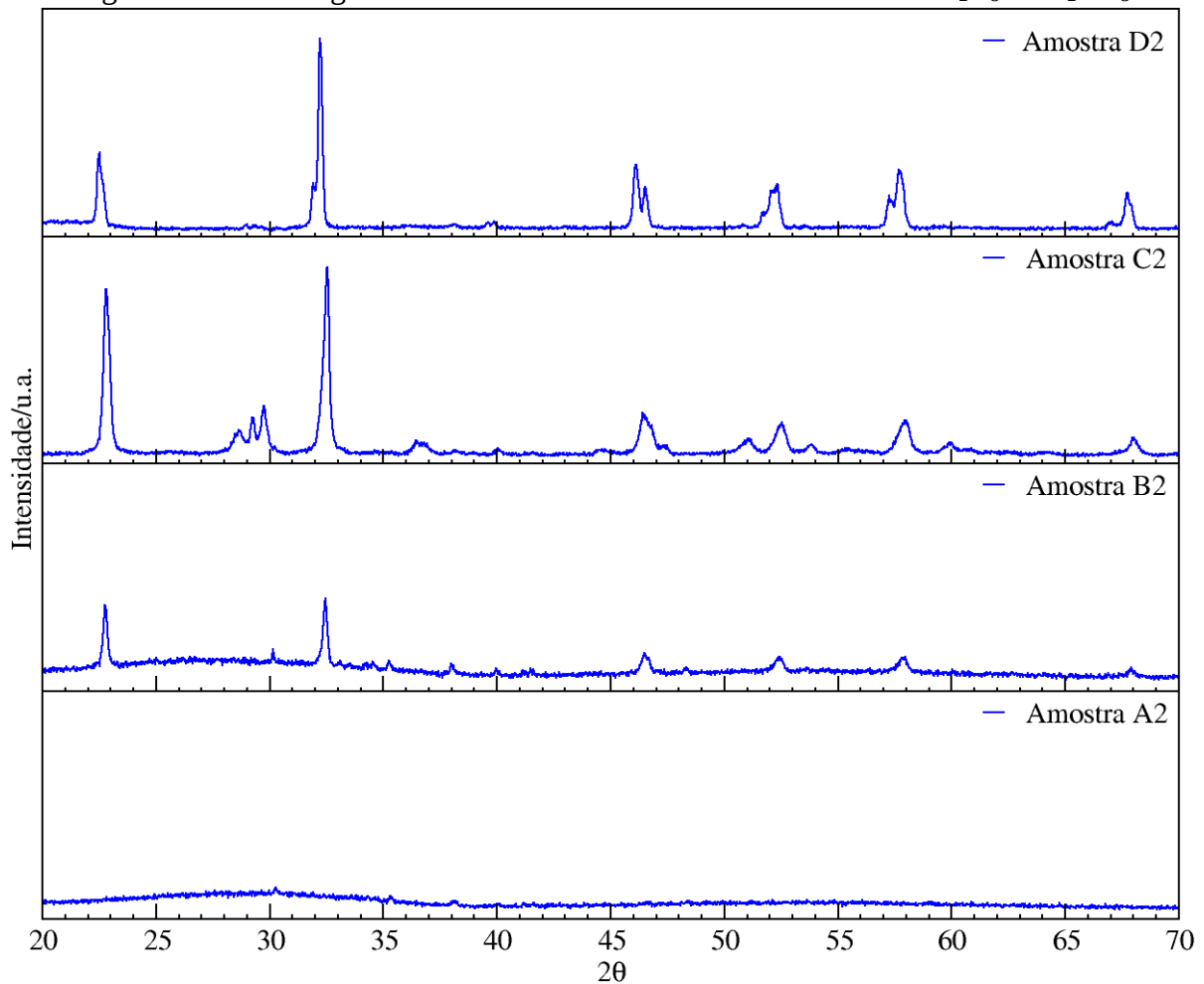
Figura 6.11: Difratoogramas de raios X das amostras via síntese do Nb_2O_5 e NaOH 

Figura 6.12: Difratogramas de raios X das amostras via síntese de Nb_2O_5 e Na_2CO_3



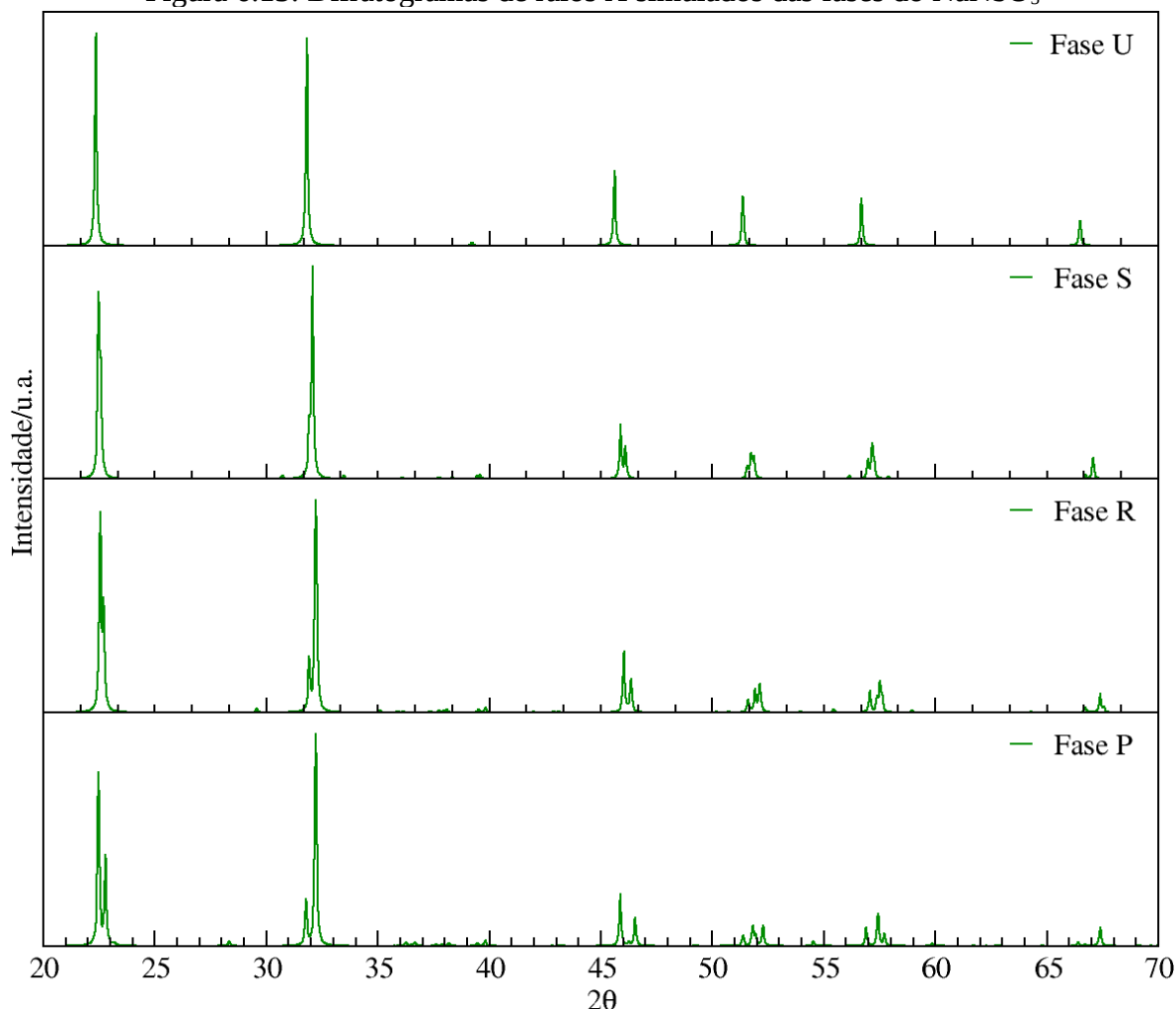
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Como etapa seguinte, procedeu-se a simulação de DRX realizadas das estruturas refinadas por Mishra *et.al.*, 2011 e otimizadas em suas geometrias (Figura 6.13). Primeiramente, observamos que os picos típicos do niobato NaNbO_3 dessas fases são 22° e 32° os mais intensos e os picos pequenos a partir de 45° . Sabemos que as fases P, R e S são células ortorrômbicas e a fase U, cúbica, é a mais simétrica de todas. Logo, os picos desdobrados em P que se aproximam em R e S e se tornam picos únicos em U indicam que a passagem das fases promove um aumento de simetria no material, confirmando que o polimorfismo do NaNbO_3 é visto em função da temperatura conforme é reportado por Mishra *et.al.*, 2011.

Mediante esse fato e comparando com todas as amostras, notou-se que B1 e C1 assemelham-se com a fase S, pelo pico único em 22° e 32° e picos desdobrados nos demais ângulos. A amostra D2 sugere alguma formação de niobato entre a fase S e a fase R, ou a

mistura das duas estruturas. A amostra D1, por fim, também indica ser um possível material intermediário entre a fase P e a fase R.

Figura 6.13: Difratogramas de raios X simulados das fases do NaNbO_3



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

6.4 ANÁLISES DE RMNES E CÁLCULOS DOS PARÂMETROS MAGNÉTICOS:

6.4.1 Análise do núcleo de ^{23}Na :

Assim como no DRX, comparações também foram possíveis pelas análises do núcleo e ^{23}Na de RMNES. Inicialmente, foi observado nos espectros experimentais um sinal estreito seguido de um alargamento, como uma formação de um ombro, na base. Tal perfil de espectro pareceu de difícil identificação dos sítios convoluídos e esse problema foi possível de resolver a partir do cálculo das blindagens das fases.

Primeiramente, para os cálculos de parâmetros magnéticos, os critérios de amostragem adotados foram feitos por testes de convergência e adotou-se amostragem 5x5x1 para as fases P, R e S, e 12x12x12 para a fase U. No caso dos núcleos de sódio, a calibração de sinais pelo método de regressão não apresentou uma boa curva, cujo o valor do coeficiente angular deve ser próximo de 1,0. Dessa forma, o deslocamento químico isotrópico foi obtido a partir da relação $\delta_{iso}^{2^{ref}} = (\sigma_{2^{ref}} - \sigma_{iso}) + \delta_{2^{ref}}^{1^{ref}}$, adotando o $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\sigma_{iso} = 571,59$) como referência externa secundária, cujo deslocamento químico experimental ($\delta = -12,1$ ppm) está em relação ao $\text{NaCl}_{(aq)}$ (KOLLER, 1992). Logo, a equação final adotada foi $\delta_{calc}^{NaClO_4} = (571,59 - \sigma_{calc}) + (-12,1)$, e os valores obtidos de deslocamento químicos são mostrados na Tabela 6.5.

Tabela 6.5: Parâmetros magnéticos do núcleo ^{23}Na das fases do NaNbO_3 .

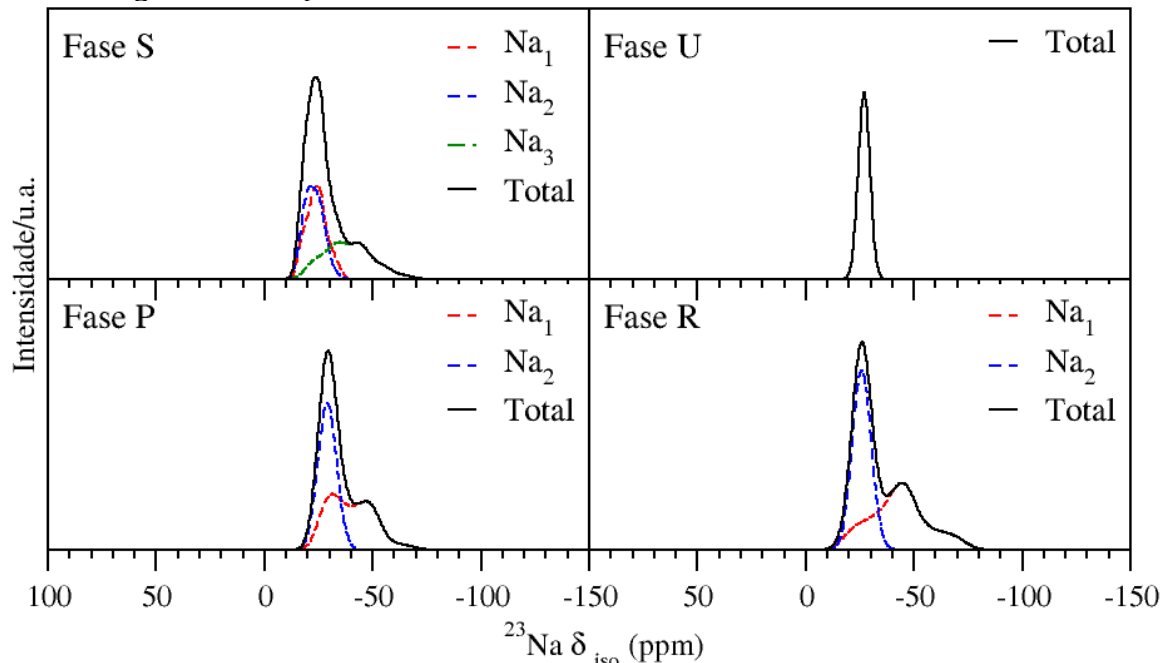
Fase	Sítio	$\sigma_{isocalc}$	$\delta_{isocalc}$	Cq	η
P	$^{23}\text{Na}_1$	580,21	-20,72	2,21	0,040
	$^{23}\text{Na}_2$	584,40	-24,91	-0,96	0,657
R	$^{23}\text{Na}_1$	576,82	-17,33	2,28	0,876
	$^{23}\text{Na}_2$	581,11	-21,62	-0,97	0,717
S	$^{23}\text{Na}_1$	574,45	-14,96	1,43	0,641
	$^{23}\text{Na}_2$	575,17	-15,68	-1,34	0,168
	$^{23}\text{Na}_3$	576,61	-17,12	2,24	0,528
U	^{23}Na	586,51	-27,02	0,00	0,000

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Assim, a simulação dos espectros foi realizada considerando também os demais parâmetros quadrupolares. Nas fases ortorrômbricas notou-se dois tipos de sinais encontrados, um de Cq próximo a 1,0 que produz o sinal mais estreito e outro com constante quadrupolar próximo a 2,0, que fornece sinal mais alargado. Obedecendo a proporção de átomos de sódio representativos para cada sinal nas células unitárias, a convolução final (Figura 6.14) mostrou perfil de espectros parecidos com alguns materiais sintetizados (Figura 6.15 e Erro: Origem da referência não encontrada), facilitando a interpretação de dados. A fase U, por sua vez, apresentou um sinal tanto de Cq quanto de η iguais a zero pois, devido à sua alta simetria numa célula cúbica, os vetores do gradiente de campo elétrico em cada coordenada cartesiana

são iguais, logo, a resultante necessariamente seria nula, implicando em sinal único e muito fino no espectro.

Figura 6.14: Espectros de RMNES do núcleo de ^{23}Na das fases P, R, S e U.



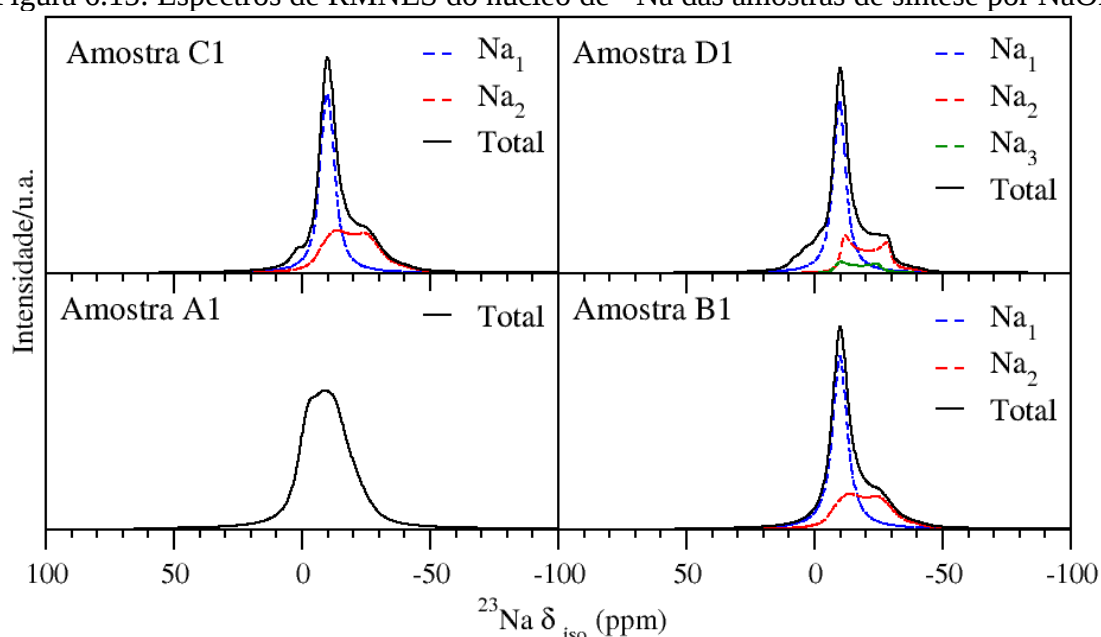
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Com essa observação de duas diferentes constantes quadrupolares, por tentativa e erro, fez-se plotagem de sinais com esses valores de C_q para encontrar o espectro final idêntico ao de cada amostra analisada, obedecendo a porcentagem de contribuição de cada sinal sugerida no cálculo. Tais valores foram sobrepostos aos espectros experimentais (Figura 6.15 e Erro: Origem da referência não encontrada) e seus valores de parâmetros foram tabelados (Tabela 6.6).

Assim, a comparação pode ser realizada com maior clareza na Figura 6.15. Amostras B1, C1, D1 e D2 possuem os melhores espectros para serem analisados, embora alguns abrangem uma pequena região positiva que podem ser sinais de impurezas ou contaminação nos materiais (amostra C1 e D1). O RMNES também sugere as mesmas análises feitas pelo DRX na identificação de fases. As amostras B1 e C1 possuem aspecto mais parecido com a fase S. A amostra D2 um modelo de espectro entre a fase S e R, enquanto a amostras D1, algo parecido entre a fase P e R.

Tabela 6.6: Parâmetros magnéticos do núcleo ^{23}Na de algumas amostras sintetizadas.

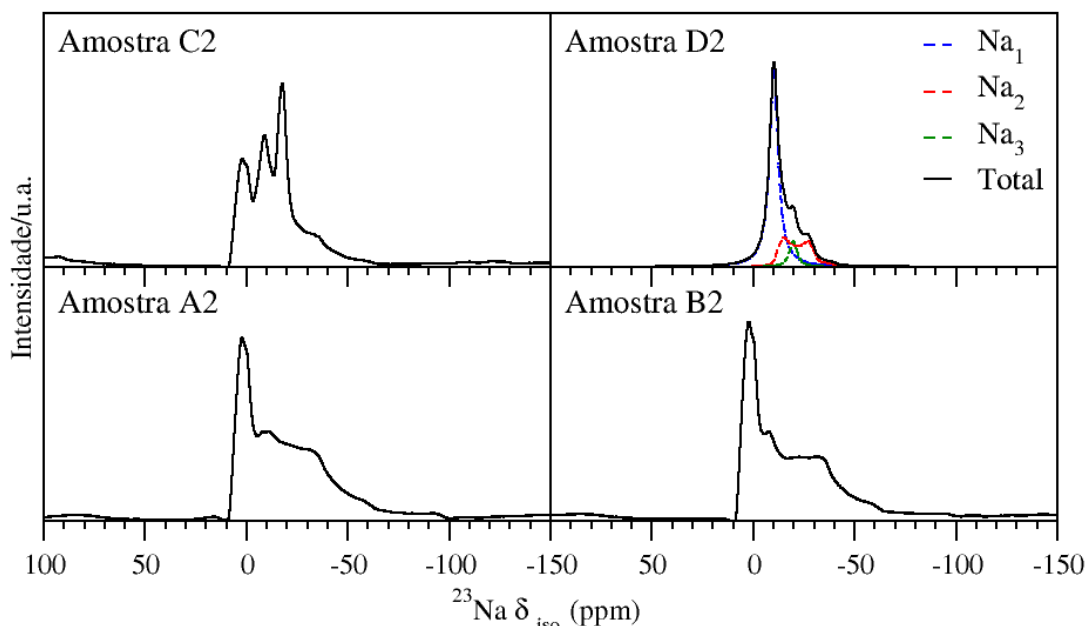
Amostra	Sítio	$\delta_{isocalc}$	Cq	η
B1	$^{23}\text{Na}_1$	-8,5	0,6	0,015
	$^{23}\text{Na}_2$	-3,5	1,98	0,3
C1	$^{23}\text{Na}_1$	-7,4	0,8	0,019
	$^{23}\text{Na}_2$	-3,5	1,98	0,3
D1	$^{23}\text{Na}_1$	-8,2	0,6	0,5
	$^{23}\text{Na}_2$	-5,6	1,95	0,07
	$^{23}\text{Na}_3$	-4,0	1,85	0,14
D2	$^{23}\text{Na}_1$	-10,0	0,2	0,2
	$^{23}\text{Na}_2$	-8,5	1,80	0,2
	$^{23}\text{Na}_3$	-19,5	0,3	0,2

Figura 6.15: Espectros de RMNES do núcleo de ^{23}Na das amostras de síntese por NaOH

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

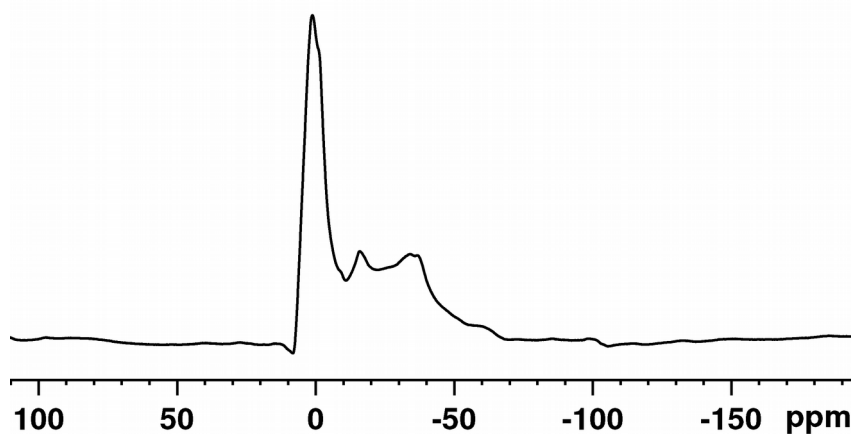
Quanto às demais amostras, a A1 não possui um sinal interpretativo em seu espectro, o que era de esperar devido ao insucesso da obtenção do niobato, confirmado pela análise de DRX. Amostras A2, B2 e C2, por sua vez, possuem dificuldades em caracterização de sinais devido à alta semelhança com o espectro de ^{23}Na do Na_2CO_3 (Figura 6.17). Isto sugere, portanto, que há mistura de produtos e impurezas nos materiais.

Figura 6.16: Espectros de RMNES do núcleo de ^{23}Na das amostras de síntese por Na_2CO_3 .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

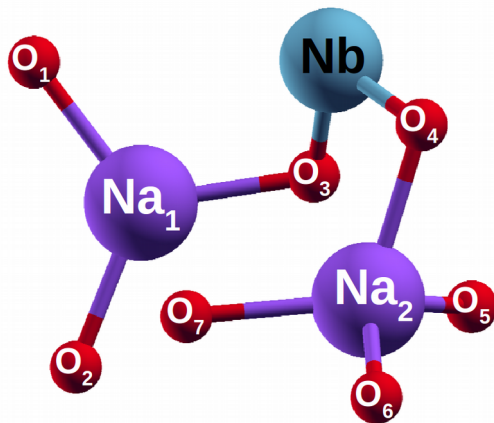
Figura 6.17: Espectros de RMNES do núcleo de ^{23}Na do Na_2CO_3 .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Aproveitando o cálculo de parâmetros magnéticos das fases, uma análise minuciosa dentro de cada estrutura permitiu identificar diferentes sítios químicos de sódio: o sódio tricoordenado, tetracoordenado, pentacoordenado e octacoordenado. Os sítios de mesma coordenação se diferenciam entre as fases pelas distorções que as ligações Na-O se apresentam (Figura 6.18 a Figura 6.21). As diferenças dos dois sítios tricoordenados e tetracoordenados da da fase P (Figura 6.18) para a fase R (Figura 6.19) são bastante sutis, ao passo que ambas se diferem bem da fase S (Figura 6.20) que já apresenta sódio pentacoordenado. O metal octacoordenado, por fim, é visto somente na fase U (Figura 6.21).

Figura 6.18: Simulação de sítio de sódio da fase P e os respectivos valores estruturais.

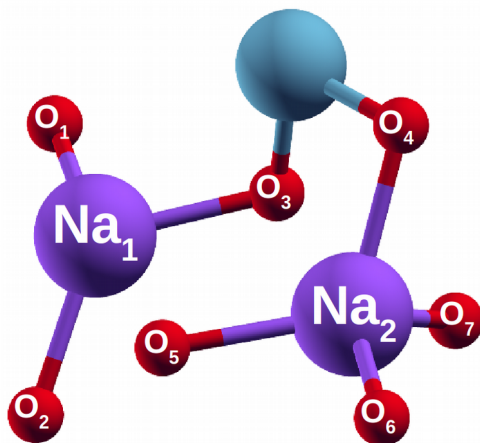


Ligação	Valor	Ângulo	Valor
Na ₁ -O ₁	2,403 Å	O ₁ -Na ₁ -O ₂	120,5°
Na ₁ -O ₂	2,395 Å	O ₂ -Na ₁ -O ₃	120,5°
Na ₁ -O ₃	2,403 Å	O ₃ -Na ₁ -O ₁	119°
Na ₂ -O ₄	2,506 Å	O ₄ -Na ₂ -O ₅	89,2°
Na ₂ -O ₅	2,481 Å	O ₅ -Na ₂ -O ₆	130,6°
Na ₂ -O ₆	2,519 Å	O ₆ -Na ₂ -O ₇	84,8°
Na ₂ -O ₇	2,519 Å	O ₇ -Na ₂ -O ₄	111,3°

Distância atômica Na₁-O₇ : 2,769 Å

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.19: Simulação de sítio de sódio da fase R e os respectivos valores estruturais.

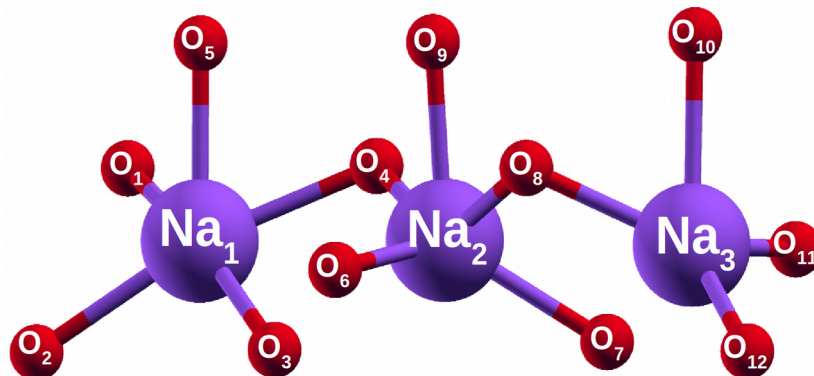


Ligação	Valor	Ângulo	Valor
Na ₁ -O ₁	2,385 Å	O ₁ -Na ₁ -O ₂	121,7°
Na ₁ -O ₂	2,388 Å	O ₂ -Na ₁ -O ₃	121,7°
Na ₁ -O ₃	2,385 Å	O ₃ -Na ₁ -O ₁	92,2°
Na ₂ -O ₄	2,467 Å	O ₄ -Na ₂ -O ₅	113,7°
Na ₂ -O ₅	2,488 Å	O ₅ -Na ₂ -O ₆	86,4°
Na ₂ -O ₆	2,496 Å	O ₆ -Na ₂ -O ₇	128,6°
Na ₂ -O ₇	2,572 Å	O ₇ -Na ₂ -O ₄	87,6°

Distância atômica Na₁-O₅ : 2,798 Å

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.20: Simulação de sítio de sódio da fase S e os respectivos valores estruturais.



Ligação	Valor	Ligação	Valor	Ângulo	Valor	Ângulo	Valor
Na ₁ -O ₁	2,466 Å	Na ₂ -O ₇	2,512 Å	O ₁ -Na ₁ -O ₂	76,8°	O ₇ -Na ₂ -O ₈	79,5°
Na ₁ -O ₂	2,610 Å	Na ₂ -O ₈	2,556 Å	O ₂ -Na ₁ -O ₃	97,3°	O ₈ -Na ₂ -O ₉	67,2°

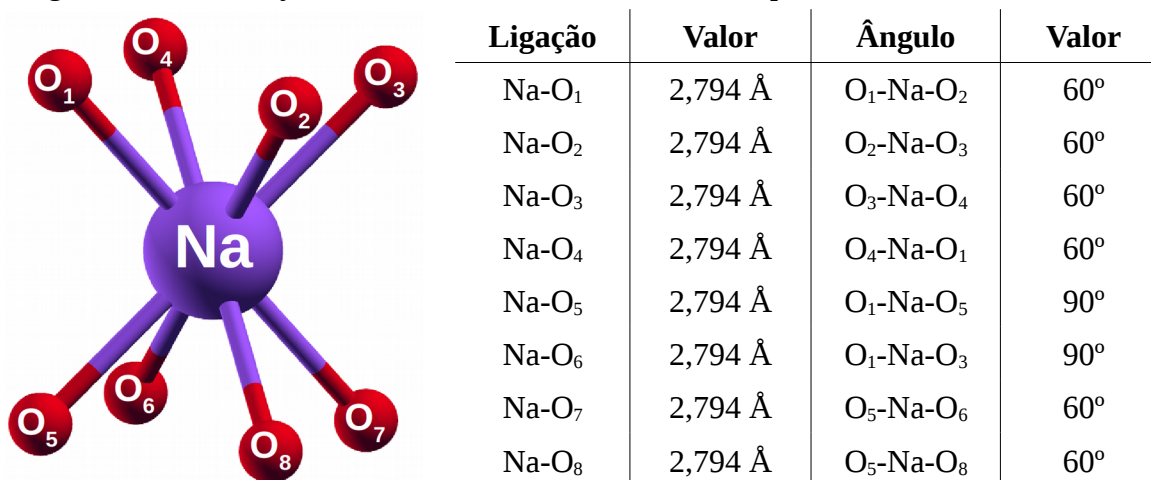
Na ₁ -O ₃	2,526 Å	Na ₂ -O ₉	2,517 Å	O ₃ -Na ₁ -O ₄	77,3°	O ₉ -Na ₂ -O ₄	69,4°
Na ₁ -O ₄	2,544 Å	Na ₃ -O ₈	2,404 Å	O ₄ -Na ₁ -O ₅	67,9°	O ₈ -Na ₃ -O ₁₀	67,1°
Na ₁ -O ₅	2,500 Å	Na ₃ -O ₁₀	2,660 Å	O ₅ -Na ₁ -O ₁	67,6°	O ₁₀ -Na ₃ -O ₁₁	88,0°
Na ₂ -O ₄	2,418 Å	Na ₃ -O ₁₁	2,467 Å	O ₄ -Na ₂ -O ₆	121,4°	O ₁₁ -Na ₃ -O ₁₂	118,2°
Na ₂ -O ₆	2,538 Å	Na ₃ -O ₁₂	2,490 Å	O ₆ -Na ₂ -O ₇	114,6°	O ₁₂ -Na ₃ -O ₈	120,5°

Ângulo de ligação Na₁-O₄-Na₂ : 105,6°; Na₂-O₈-Na₃ : 105,1°

Distância atômica Na₁-O₆ : 4,663 Å; Na₃-O₇ : 2,735 Å

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.21: Simulação de sítio de sódio da fase U e os respectivos valores estruturais



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Embora esses sítios são notados, os seus deslocamentos químicos ainda distantes dos valores experimentais deste trabalho. Portanto, serão produzidos melhorias nos cálculos para a precisão de dados.

6.4.2 Análise do núcleo de ⁹³Nb :

No caso do nióbio, a equação de regressão linear estava com um valor de coeficiente angular bem próximo de 1,0, logo, ela foi utilizada para cálculo dos deslocamentos químicos. Os parâmetros magnéticos calculados dos núcleos de ⁹³Nb (Tabela 6.7), mostrou valores de deslocamentos químicos encontrados entre -990,0 ppm e -1020,0 ppm os quais são reportados na literatura como uma região de nióbio hexacoordenado. Além disso, as constantes quadrupolares encontradas estão próximas de 20,0, o qual também também está apropriada

por corresponder à configuração de spin 9/2 deste núcleo (LAPINA, 2005; HANNA,2010; JOHNSTON, 2011).

Tabela 6.7: Parâmetros magnéticos do núcleo ^{93}Nb das fases do NaNbO_3

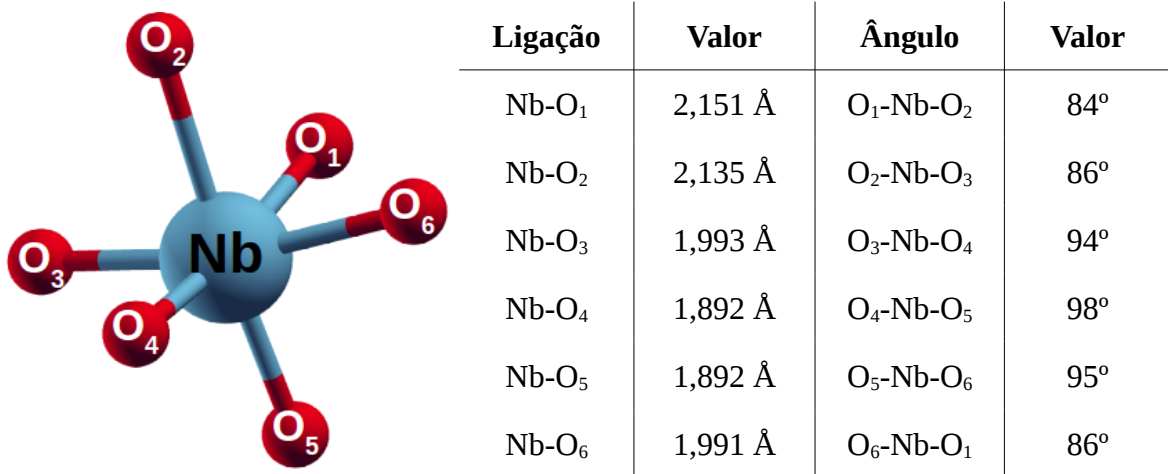
Fase	Sítio	$\sigma_{isocalc}$	$\delta_{isocalc}$	Cq	η
P	^{93}Nb	-154,84	-980,35*	-20,95	0,7583
R	$^{93}\text{Nb}_1$	-130,89	-1004,58	-17,94	0,746
	$^{93}\text{Nb}_2$	-133,94	-1001,49	-20,44	0,617
S	$^{93}\text{Nb}_1$	-118,95	-1016,66	-23,30	0,481
	$^{93}\text{Nb}_2$	-121,64	-1013,94	-16,71	0,738
	$^{93}\text{Nb}_3$	-126,00	-1009,53	-17,69	0,841
	$^{93}\text{Nb}_4$	-127,84	-1007,66	11,93	0,327
U	^{93}Nb	-105,5	-1030,27	0,00	0,000

*Valores experimentais encontrados: a) $\delta_{iso} = -1064,0$; Cq = 19,96; $\eta = 0,79$ (HANNA, 2010) e b) $\delta_{iso} = -1078,0$; Cq = 19,5 ; $\eta = 0,7$. (JOHNSTON, 2011)

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

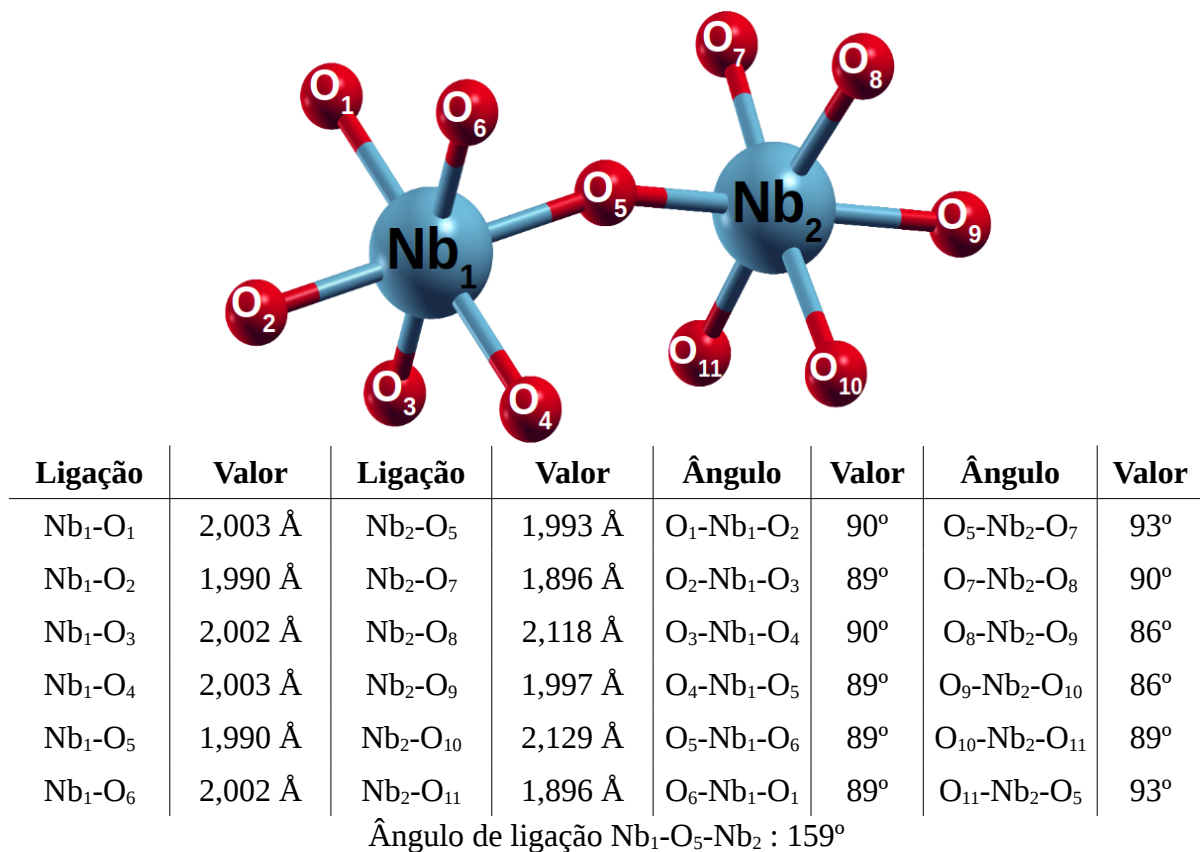
Procedendo uma análise detalhada de cada célula cristalina de estudo, foram identificados todos os sítios de nióbio correspondentes aos diferentes sinais de deslocamentos químicos calculados. Embora todas as estruturas são hexacoordenadas, percebe-se diferenças pequenas em comprimento e ângulos de ligações Nb-O entre uma fase e outra (Figura 6.22 a Figura 6.25). Como era de se esperar, o sítio mais simétrico é encontrado na fase U, a qual é cúbica. Comparando as blindagens as estruturas dos nióbios das fases P (Figura 6.22), R (Figura 6.23) e S (Figura 6.24), podemos concluir que o aumento de distorções geométricas na cadeia de nióbios octaédricos produz, no cálculo de parâmetros magnéticos, maior diferença entre os sítios químicos blindagem na mesma estrutura.

Figura 6.22: Simulação de sítio de nióbio da fase P e os respectivos valores estruturais.



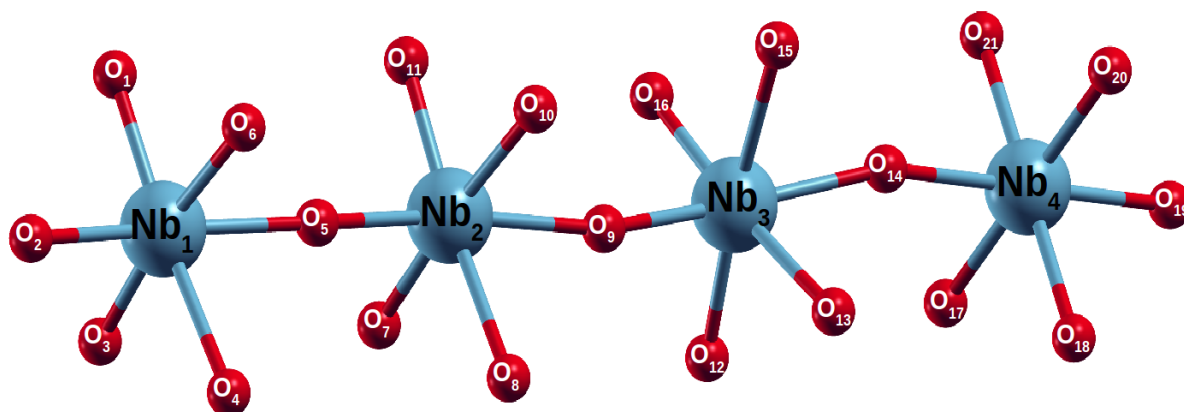
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.23: Simulação de sítio de nióbio da fase R e os respectivos valores estruturais.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.24: Simulação de sítio de nióbio da fase S e os respectivos valores estruturais.

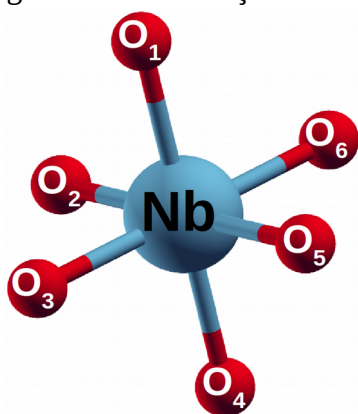


Ligação	Valor	Ligação	Valor	Ângulo	Valor	Ângulo	Valor
Nb ₁ -O ₁	2,003 Å	Nb ₃ -O ₉	1,987 Å	O ₁ -Nb ₁ -O ₂	94°	O ₉ -Nb ₃ -O ₁₂	95°
Nb ₁ -O ₂	1,990 Å	Nb ₃ -O ₁₂	1,895 Å	O ₂ -Nb ₁ -O ₃	95°	O ₁₂ -Nb ₃ -O ₁₃	89°
Nb ₁ -O ₃	2,002 Å	Nb ₃ -O ₁₃	2,141 Å	O ₃ -Nb ₁ -O ₄	89°	O ₁₃ -Nb ₃ -O ₁₄	85°
Nb ₁ -O ₄	2,003 Å	Nb ₃ -O ₁₄	1,995 Å	O ₄ -Nb ₁ -O ₅	85°	O ₁₄ -Nb ₃ -O ₁₅	84°
Nb ₁ -O ₅	1,990 Å	Nb ₃ -O ₁₅	2,140 Å	O ₅ -Nb ₁ -O ₆	84°	O ₁₅ -Nb ₃ -O ₁₆	90°
Nb ₁ -O ₆	2,002 Å	Nb ₃ -O ₁₆	1,884 Å	O ₆ -Nb ₁ -O ₁	91°	O ₁₆ -Nb ₃ -O ₉	94°
Nb ₂ -O ₅	1,985 Å	Nb ₄ -O ₁₄	1,988 Å	O ₅ -Nb ₂ -O ₇	93°	O ₁₄ -Nb ₄ -O ₁₇	90°
Nb ₂ -O ₇	1,877 Å	Nb ₄ -O ₁₇	2,005 Å	O ₇ -Nb ₂ -O ₈	90°	O ₁₇ -Nb ₄ -O ₁₈	90°
Nb ₂ -O ₈	2,154 Å	Nb ₄ -O ₁₈	2,003 Å	O ₈ -Nb ₂ -O ₉	83°	O ₁₈ -Nb ₄ -O ₁₉	90°
Nb ₂ -O ₉	1,993 Å	Nb ₄ -O ₁₉	1,988 Å	O ₉ -Nb ₂ -O ₁₀	85°	O ₁₉ -Nb ₄ -O ₂₀	90°
Nb ₂ -O ₁₀	2,153 Å	Nb ₄ -O ₂₀	2,005 Å	O ₁₀ -Nb ₂ -O ₁₁	89°	O ₂₀ -Nb ₄ -O ₂₁	90°
Nb ₂ -O ₁₁	1,886 Å	Nb ₄ -O ₂₁	2,003 Å	O ₁₁ -Nb ₂ -O ₅	96°	O ₂₁ -Nb ₄ -O ₁₄	90°

Ângulo de ligação Nb₁-O₅-Nb₂: 166°; Nb₂-O₉-Nb₃: 162°; Nb₃-O₁₄-Nb₄: 162°

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.25: Simulação de sítio de nióbio da fase U e os respectivos valores estruturais.

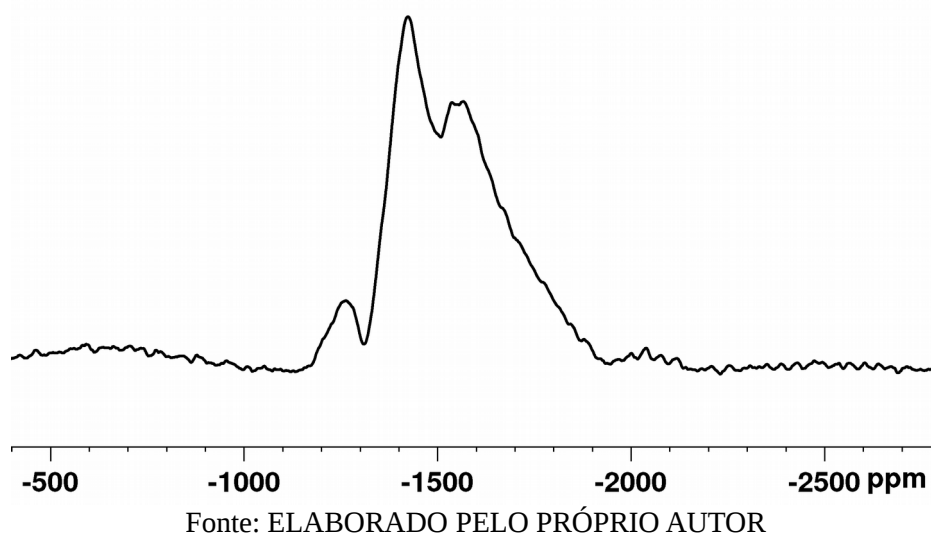


Ligação	Valor	Ângulo	Valor
Nb-O ₁	1,979 Å	O ₁ -Nb-O ₂	90°
Nb-O ₂	1,979 Å	O ₂ -Nb-O ₃	90°
Nb-O ₃	1,979 Å	O ₃ -Nb-O ₄	90°
Nb-O ₄	1,979 Å	O ₄ -Nb-O ₅	90°
Nb-O ₅	1,979 Å	O ₅ -Nb-O ₆	90°
Nb-O ₆	1,979 Å	O ₆ -Nb-O ₁	90°

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

No âmbito experimental, as análises de RMNES de nióbio estão em processo de instalação do núcleo e calibração dos sinais. O NbCl_5 , o composto-padrão conhecido para calibrar o núcleo de ^{93}Nb , é um sólido instável, sensível à luz e à umidade e possui alta toxicidade ao se decompor, liberando vapores de Cl_2 e HCl . Fez-se uma primeira tentativa de análise com uma solução preparada do pentacloreto de nióbio em acetonitrila, mas não se obteve sucesso. Assim, buscou-se alternativas para um padrão de natureza sólida, e como um segundo teste de detecção de sinais, a amostra D1 também foi analisada no equipamento (Figura 6.26).

Figura 6.26: Tentativa de análise de RMNES do núcleo de ^{93}Nb .

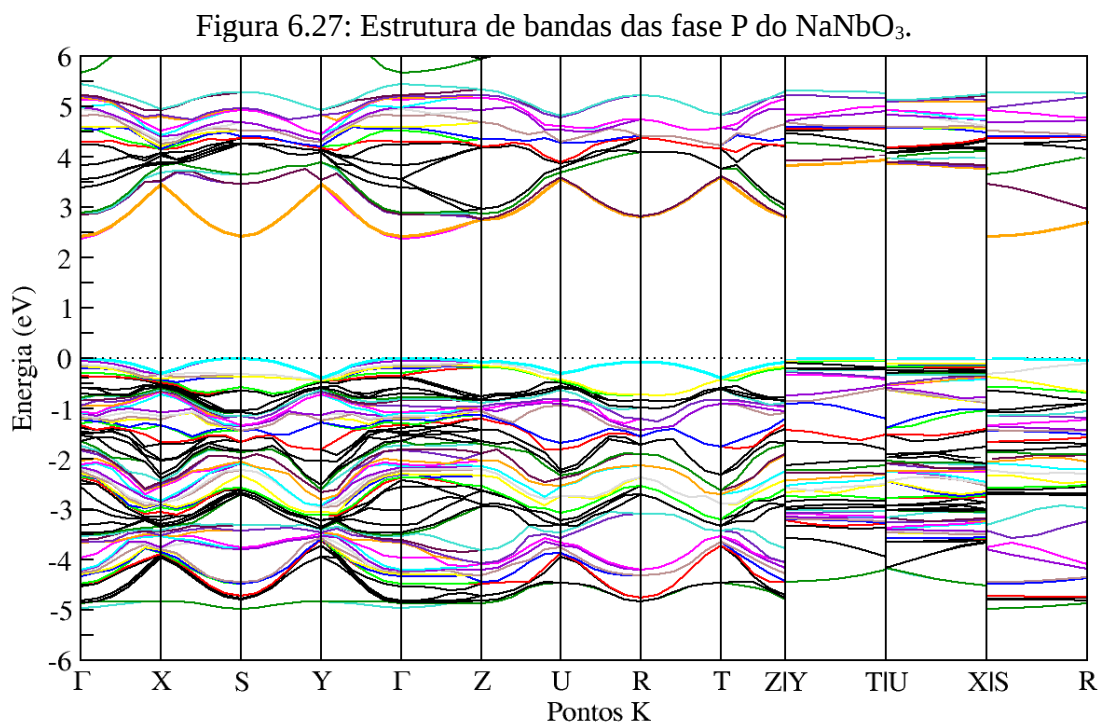


Conforme observamos, seu espectro apresentou um formato alargado entre -1200 a -1900 ppm, tal como é esperado para um núcleo de nióbio. Porém sua resolução não estava bem definida, podendo indicar um conjunto de sinais convoluídos. Portanto, a amostra não se apresentou interessante para uso de calibração de deslocamentos químicos como um padrão e novos materiais estão sendo estudadas como próximas etapas do trabalho.

6.5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS:

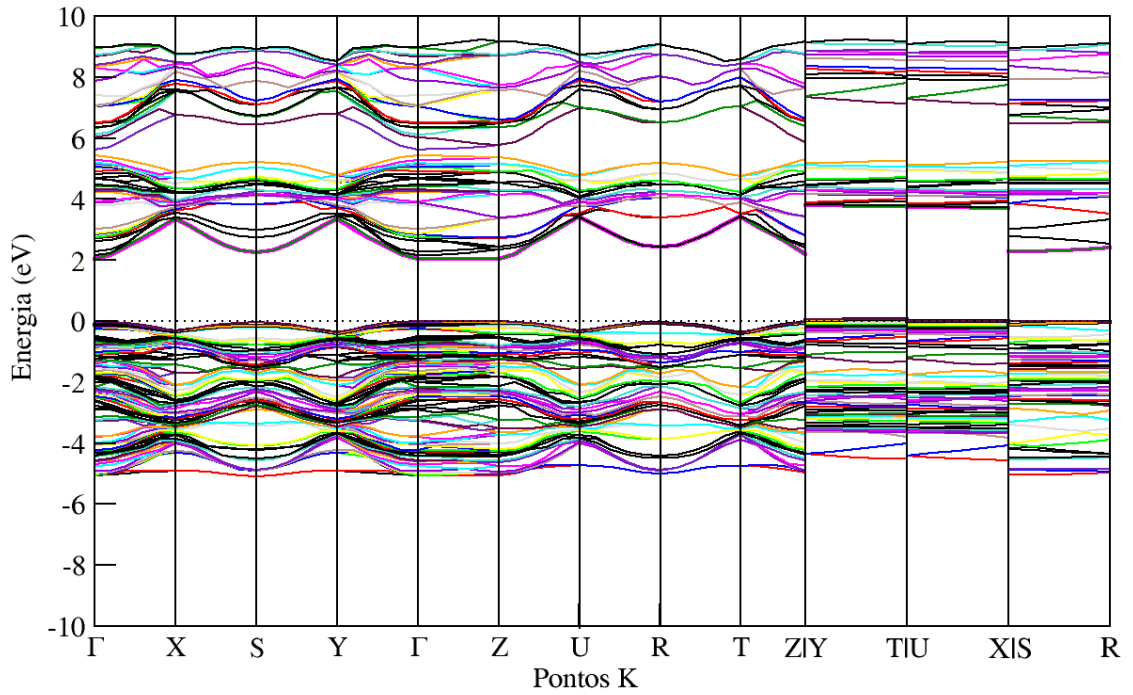
6.5.1 Estrutura de Bandas:

O estudo das propriedades eletrônicas permite compreender e observar comportamento das bandas de valência e condução. O cálculo da estrutura de bandas das fases P, R, S e U foi realizado selecionando a FZB de acordo com a simetria do grupo espacial (Figura 6.27 a Figura 6.30). Observa-se todos os diagramas apresentam uma lacuna de energia, chamada de “*gap*”, que é a diferença entre a energias da banda de condução (primeira banda desocupada) e banda de valência (última banda ocupada pelos elétrons). Existem dois tipos de *gap*: o *gap indireto*, quando máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução encontram-se em pontos k diferentes; e o *gap direto*, quando esse encontro coincide no mesmo ponto k. Para as fases abaixo, vemos *gap indireto* para fase cúbica e as demais fases são de *gap direto*.



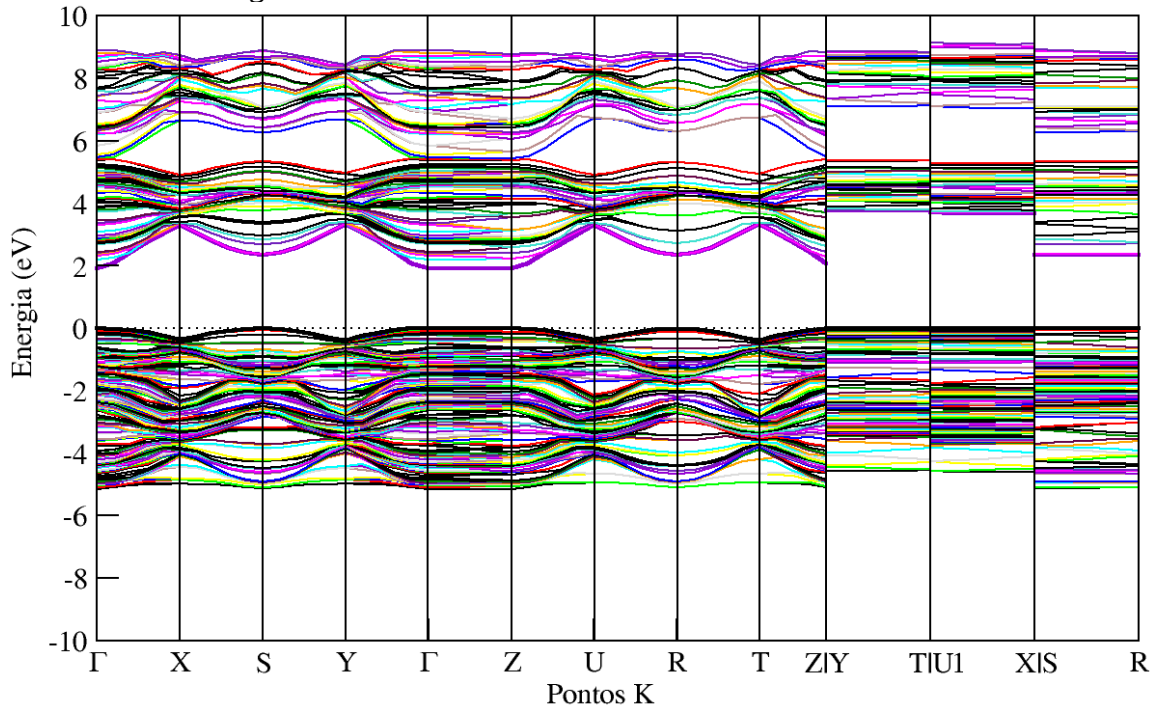
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.28: Estrutura de bandas das fase R do NaNbO_3 .



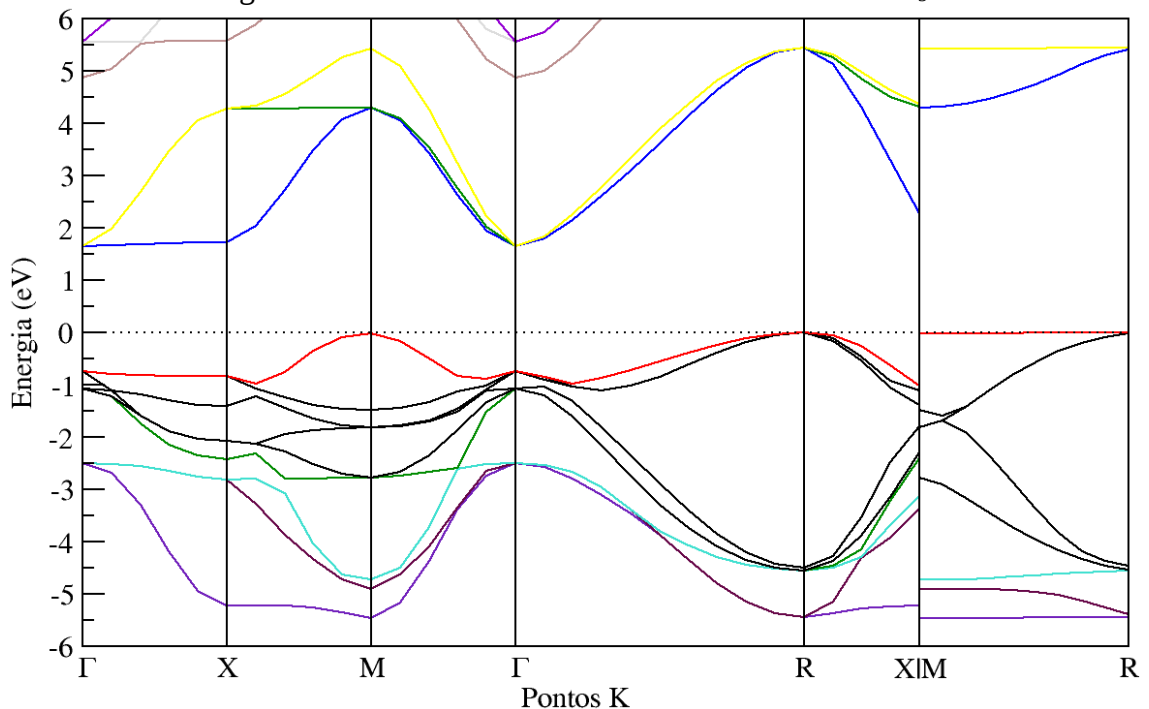
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.29: Estrutura de bandas das fase S do NaNbO_3 .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.30: Estrutura de bandas das fase U do NaNbO_3 .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os valores de gap calculados para cada material são: 2,4486 eV (P); 2,0953 eV (R); 1,9173 eV (S) e 1,7232 eV (U). Observa-se que o gap tende a diminuir na sequência das fases, da estrutura de menor temperatura (fase P) para a de mais alta temperatura (fase U). Além disso, foi encontrado boa concordância com os valores do banco de dados da literatura de algumas estruturas (fase P = 2,361 eV e fase U = 1,839 eV) (Fonte: ‘*Aflow-Automatic: FLOW for Materials Discovery*’ - <http://afloplib.org/>).

6.5.2 Densidade de Estados:

Para os cálculos de pDOS, foi contada a distribuição de estados dos elementos Nb, Na e O. Primeiramente, foi avaliado na mesma célula unitária as distribuições de estados específicas de cada átomo do mesmo elemento químico com estrutura diferente, a dizer, os sítios de nióbio distorcidos e as diferentes coordenações de sódio nas fases P, R e S (Figura 6.31 a Figura 6.33). A segunda análise de pDOS se procedeu através da comparação da distribuição total dos elementos em questão de uma fase para outra (Figura 6.34). Em ambos os casos o gráfico de pDOS o sódio, o nióbio e o oxigênio possuem um perfil de distribuição de estados constante. Isso era esperado pois as diferenças estruturais dos materiais não

implica em mudança de ligações químicas, logo, numa propagação de célula a distribuição de estados ao redor de cada átomo é constante. Portanto, a basicidade do oxigênio, cuja as bandas de valência próximas à energia de Fermi (ponto 0 eV), e a acidez do nióbio maior que o sódio, com as bandas de condução no ponto de origem, não muda em todas as comparações.

Figura 6.31: Densidade de estados projetada específicas na fase P.

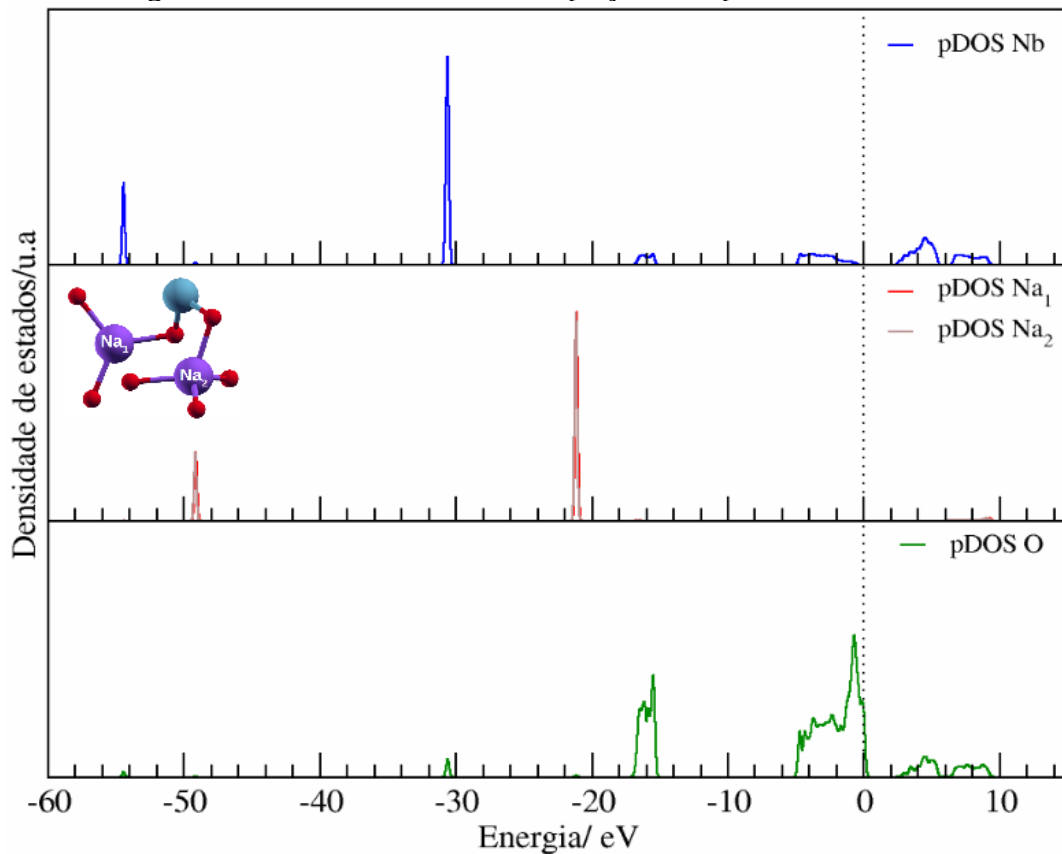
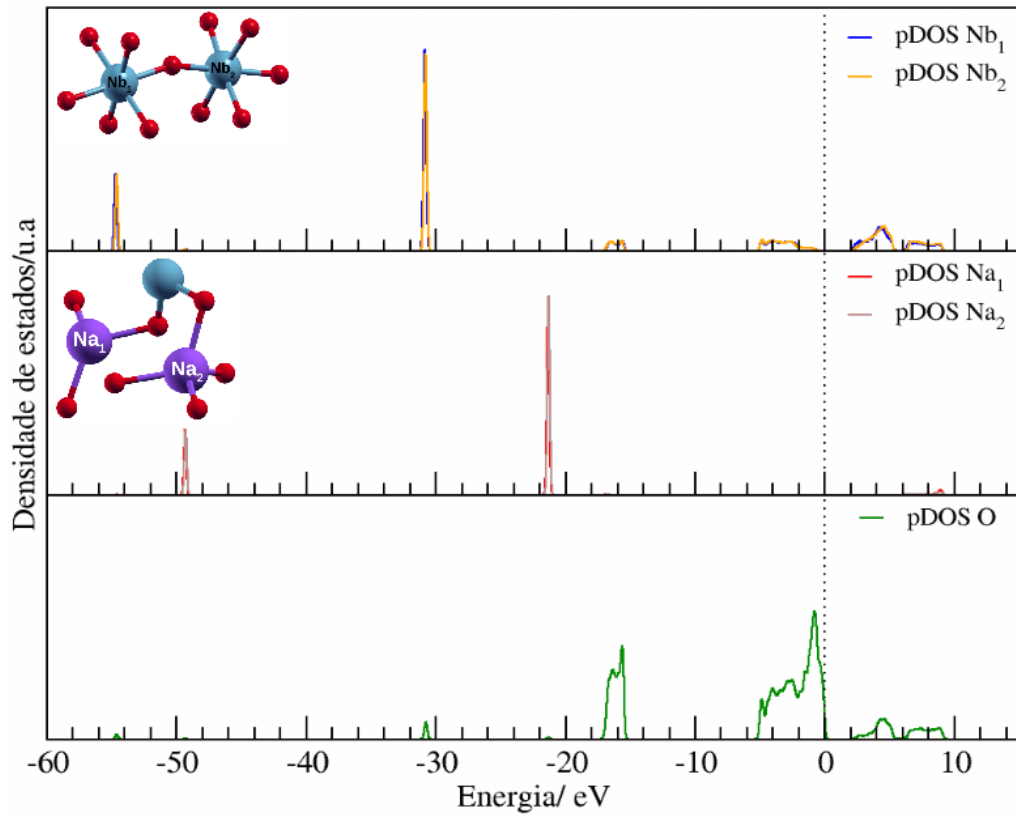
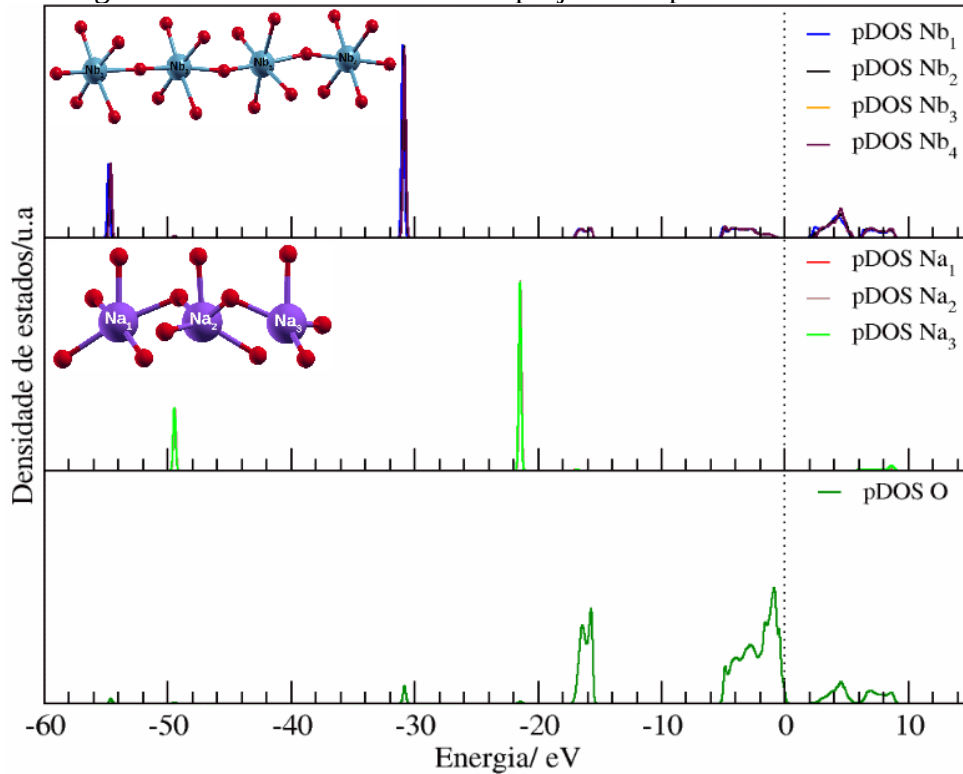


Figura 6.32: Densidade de estados projetada específicas na fase R.



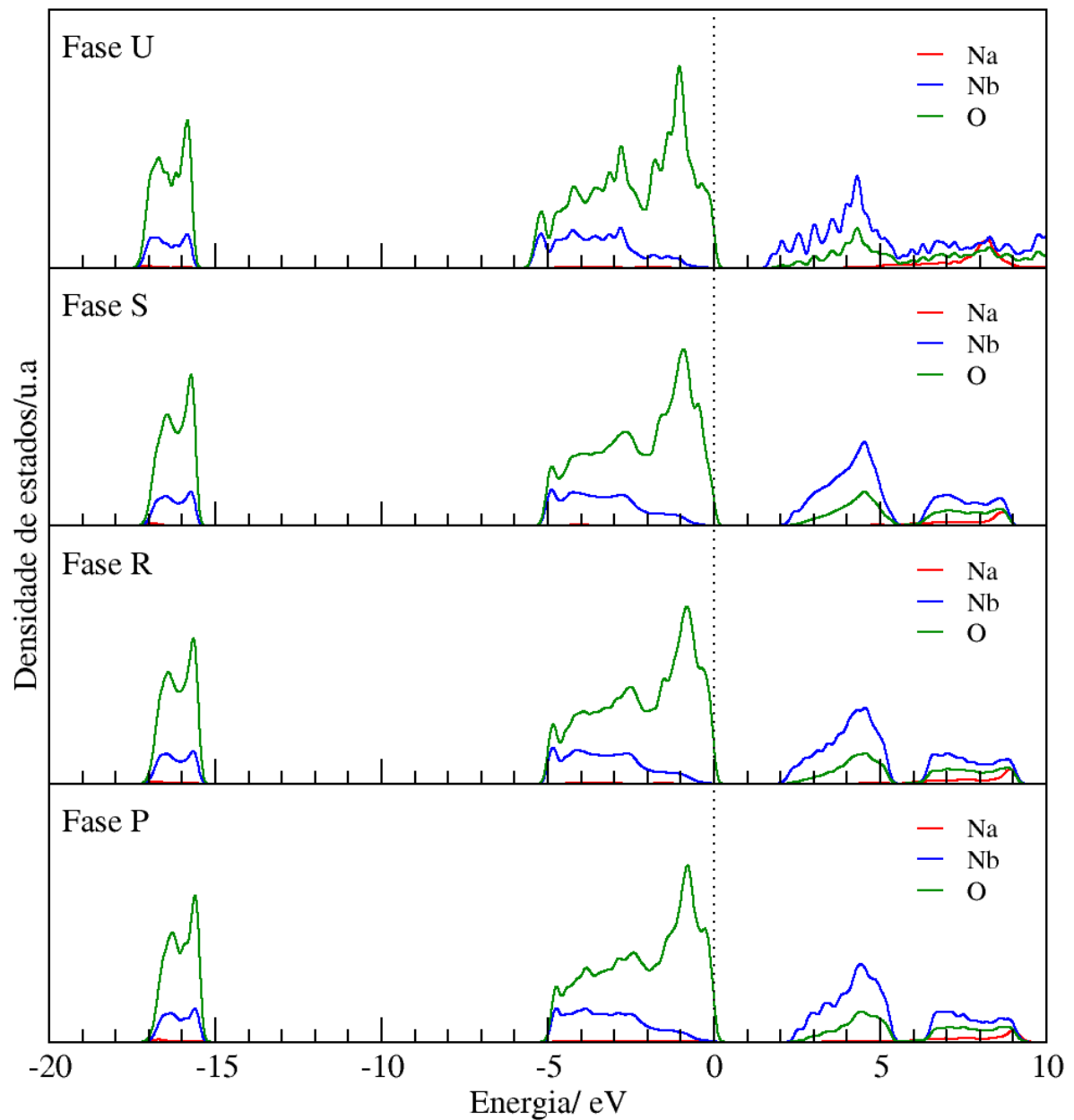
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.33: Densidade de estados projetada específicas na fase S.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.34: Densidade de estados projetada total das fases P, R, S e U.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

6.5.3 Cargas de Bader:

O cálculo das cargas de Bader foi realizado para cada tipo de átomo de cada fase, e os valores médios são apresentados na Tabela 5.2. Novamente, observa-se que não há diferenças significativas do mesmo elemento de uma fase para outra, sendo portanto o oxigênio com carga aproximadamente -1,2 ; nióbio carga + 2,7 e sódio carga +0,9. Nota-se

que, pelo método de cálculo adotado, as cargas não correspondem de fato ao NOX de um elemento, como podemos observar no átomo de nióbio (nox +5, carga +2,7).

Tabela 6.8: Cargas de Bader das fases do NaNbO_3 .

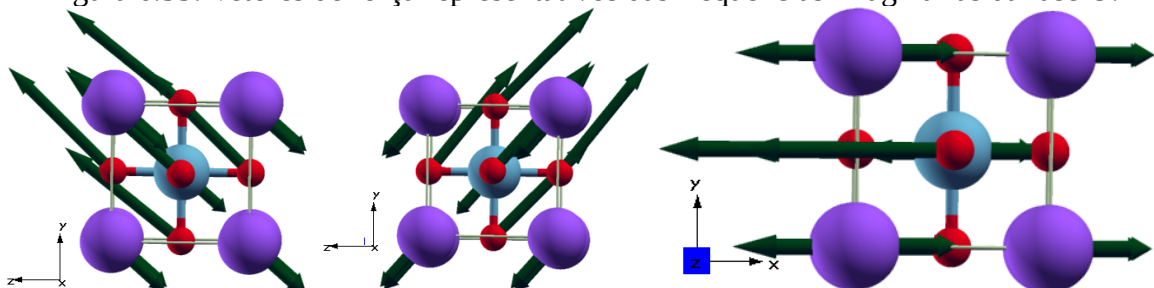
Fase	Carga de O	Carga de Nb	Carga de Na
P	-1,203	2,715	0,887
R	-1,208	2,731	0,887
S	-1,201	2,718	0,891
U	-1,202	2,701	0,905

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

6.6 ESTUDO DOS MODOS VIBACIONAIS:

Os modos vibracionais permite compreender as respectivas frequências atribuídas para cada fase do NaNbO_3 em questão. No processo do cálculo de fônon, realizado no ponto Γ , a primeira coisa a ser observada foi a presença de frequências imaginárias e os critérios para eliminá-los. No caso da fase U, foi encontrado frequências imaginárias equivalentes de $-180,0 \text{ cm}^{-1}$, cujo os vetores de força indicam o nióbio e o sódio se movendo em direções opostas ao do oxigênio (Figura 6.35). Os trabalhos de Mishra *et.al.* 2013 reportam essa frequência e explicam que tal movimento provoca um dipolo no material capaz de produzir ferroeletricidade.

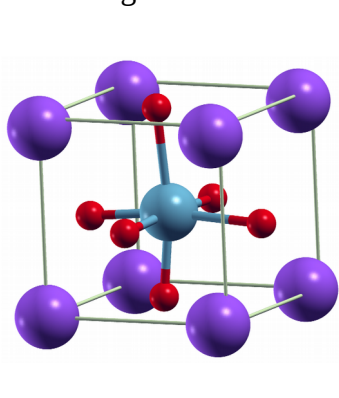
Figura 6.35: Vetores de força representativos das frequências imaginárias da fase U.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Mediante essas observações, realizou-se uma pequena modificação estrutural dentro da célula cúbica e com a otimização de geometria vemos a formação de um novo material a qual chamamos aqui de fase B. A otimização de geometria mostra erro relativo de parâmetros muito baixos, permanecendo como uma célula cúbica (Figura 6.36). A diferença principal da fase U e fase B se dá pela coordenação do nióbio levemente distorcida, observada pela mudança no comprimento das ligações químicas e dos ângulos (Figura 6.37), produzindo um novo difratograma de raios X simulado com desdobramento de picos (Figura 6.38) e novos valores de parâmetros magnéticos (Tabela 6.9). A energia eletrônica comparativa de ambas as estruturas (fase U = -179114,78 Kcal/mol e fase B = -179115,77 Kcal/mol) mostram a diferença muito pequena entre elas, a qual o cálculo não pode dizer com precisão qual é a mais estável em questão.

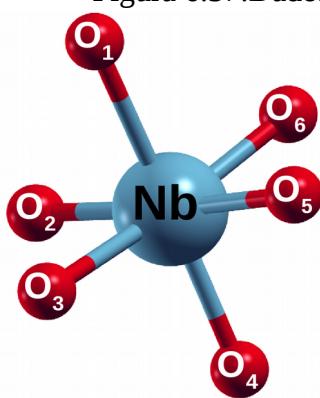
Figura 6.36: Simulação otimizada da fase B e seus parâmetros de rede.



Parâmetro	Experimental	Simulação otimizada	Erro Relativo / %
a	3,951	3,9895	0,982
b	3,951	3,9895	0,982
c	3,951	3,9895	0,982
α	90°	89,65°	0,388
β	90°	89,65°	0,388
γ	90°	89,65°	0,388

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

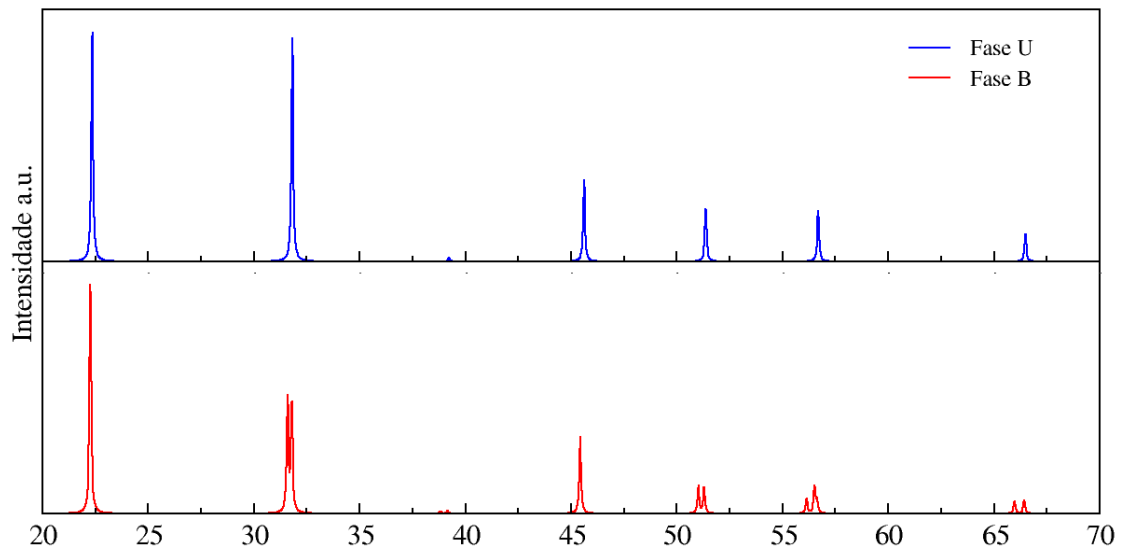
Figura 6.37: Dados estruturais do nióbio hexacoordenado da fase B.



Ligação	Valor	Ângulo	Valor
Nb-O ₁	2,108 Å	O ₁ -Nb-O ₂	82,6°
Nb-O ₂	2,108 Å	O ₂ -Nb-O ₃	82,6°
Nb-O ₃	2,108 Å	O ₃ -Nb-O ₄	89,8°
Nb-O ₄	1,898 Å	O ₄ -Nb-O ₅	97,0°
Nb-O ₅	1,898 Å	O ₅ -Nb-O ₆	97,0°
Nb-O ₆	1,898 Å	O ₆ -Nb-O ₁	89,8°

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.38: Difratoograma de raios X da fase U e fase B.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 6.9: Parâmetros magnéticos do núcleo ^{93}Nb e ^{23}Na da fase B.

Sítio	$\sigma_{isocalc}$	$\delta_{isocalc}$	Cq	η
^{93}Nb	-99,61	-1036,23	-17,189	0,000
^{23}Na	-592,36	-32,87	-0,180	0,000

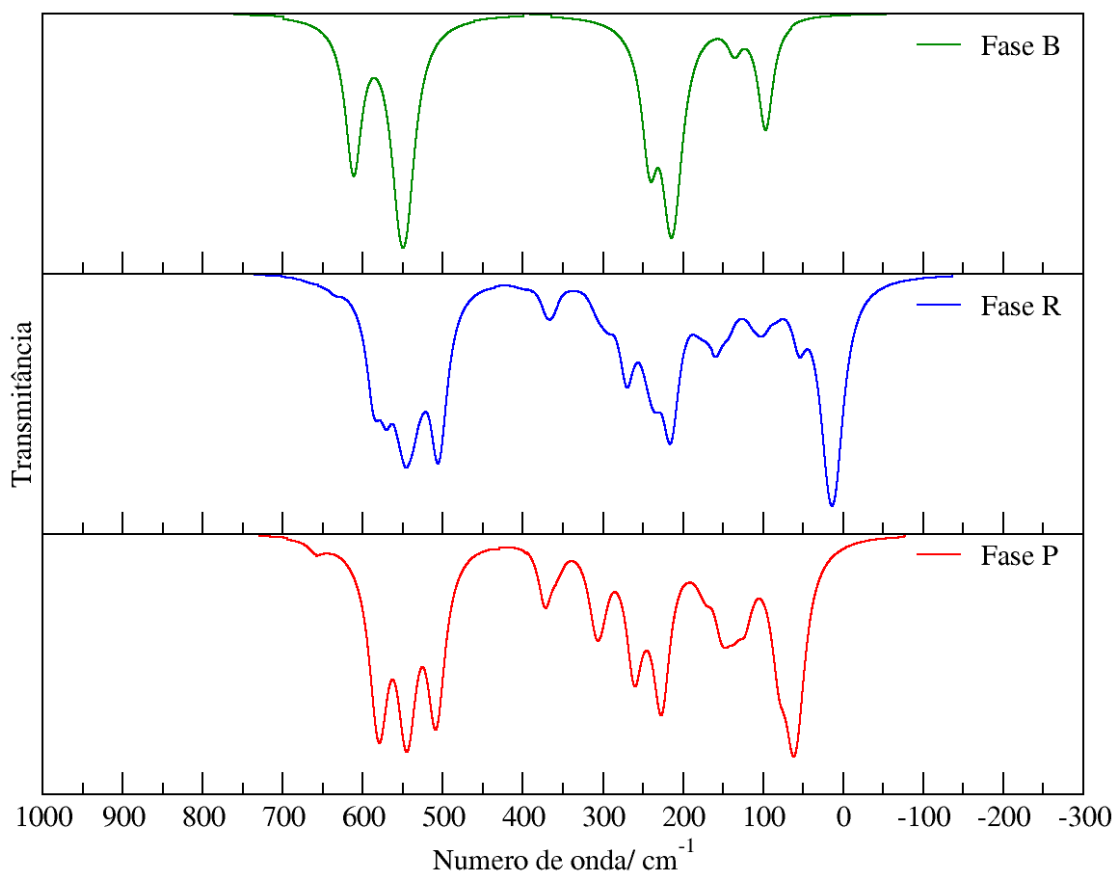
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Dessa forma, foi possível obter as frequências reais da fase P, R e B ativas na região do infravermelho (Figura 6.39). Analisando os vetores de força dos estiramentos de cada estrutura, podemos dividir os espectros em 3 partes: região de 0- 200 cm^{-1} , acoplamentos cujo as vibrações Na-O predominam; de 200-400 cm^{-1} , combinação das contribuições vibracionais das ligações Na-O e Nb-O de forma equivalente; e acima de 400 cm^{-1} em que a vibração das ligações Nb-O mais contribuem nos acoplamentos. Para a fase B, observamos um total de 6 bandas de absorção. As três bandas de maiores intensidades (96 cm^{-1} ; 214 cm^{-1} e 549 cm^{-1}) são referentes aos estiramentos antissimétricos, e as três bandas menos intensas (135 cm^{-1} , 240 cm^{-1} , 611 cm^{-1}) são os respectivos estiramentos simétricos.

Além disso, também foi possível fazer a comparação entre os espectros das fases ortorrômbicas, R e P. No espectro da fase R, observamos dois casos importantes: redução de intensidade de algumas bandas também existentes na fase P (579 cm^{-1} , 307 cm^{-1} e 260 cm^{-1}); e do surgimento de bandas melhor definidas (região abaixo de 200 cm^{-1}). Isso pode ser explicado

pelo aumento da célula unitária (maior número de átomos e ligações químicas) e as maiores distorções observadas na fase R nas coordenações de sódio e nióbio. A combinação desses dois fatores gera quantidades de modos vibracionais e acoplamentos diferentes a serem observados.

Figura 6.39: Espectro de absorção na região do infravermelho simulado para as fases P, R e B.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Para a fase S, sucessivos testes já foram realizados e ainda há valores não-reais, logo, os cálculos estão em andamento. Além disso, a análise experimental será abordada como próximas etapas do trabalho para complementar todas as comparações estruturais de DRX e RMNES já oferecidas até aqui.

6.7 ANÁLISE TERMODINÂMICA:

Para análise termodinâmica, comparamos primeiramente todas as contribuições das energias existentes em cada sistema que são as energias eletrônicas e energias do ponto zero (ZPE) relativas a 1 niobato em cada composto (Tabela 6.10). Também foram calculadas as entropias variando a temperatura de 10K a 1000K e os valores obtidos estavam na faixa de 0,0 kcal/K.mol a 0,037 kcal/K.mol, logo, tomou-se o valor médio delas.

Tabela 6.10: Energias eletrônicas, ZPE e entropias médias das fases do NaNbO_3 .

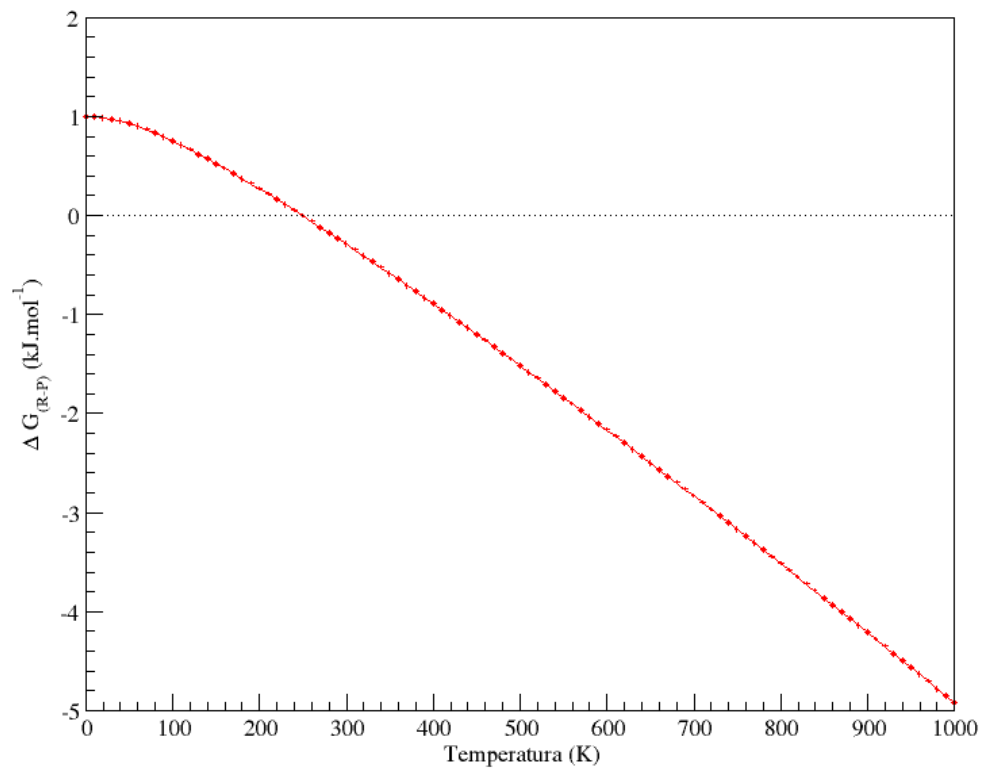
Fase	$E_{\text{eletrônico}}$ (1 niobato) (kcal/mol)	ZPE (1 niobato) (kcal/mol)	$S_{\text{médio}}$ (1 niobato) (kcal/mol.K)
P	-179117,246	6,658	0,0346
R	-179116,964	6,614	0,0361
B	-179115,768	4,787	0,0306
S	-179118,780	-	-

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Nota-se que as energias tabeladas das estruturas ortorrômbicas são menores do que a fase B proposta, a qual contém a maior energia total. No entanto, ao comparar a fase P da fase R e da fase S, as energias eletrônicas se diferem por menos de 2 kcal/mol e essa variação é pertinente ao erro do cálculo, visto que abaixo desse valor a DFT não tem precisão para diferenciar modelos teóricos. Dessa forma, a metodologia adotada não pode afirmar com segurança qual delas é mais estável.

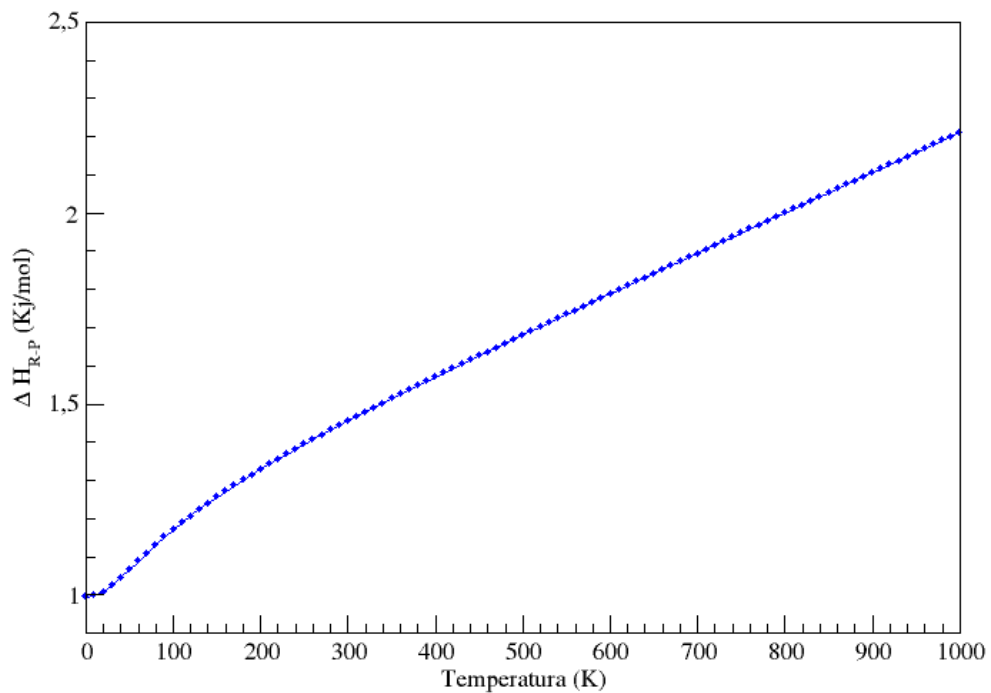
Com isso, a análise se procedeu na comparação das energias de Gibbs e de entalpia de 1 niobato de cada fase, tomando a sequência delas em função da temperatura, a dizer: 1) fase P para fase R ; 2) Fase R para Fase B. No primeiro caso os gráficos de ΔG (Figura 6.40) e ΔH (Figura 6.41) variam de 0 a 5 kJ/mol na ampla faixa de temperatura calculada, confirmando a imprecisão de dados para afirmar a estabilidade dessas fases. Além disso, pela energia livre de Gibbs, a temperatura no ponto zero de equilíbrio é de 215 K, um valor muito abaixo do esperado, tendo em vista que a fase R é reportada pelos trabalhos de Mishra *et.al.* 2011 com formação em 680K (Figura 1.5). Para a entalpia que se mostrou sempre endotérmica, o gráfico somente confirma que há constante absorção de energia, não deixando claro em quais valores de temperatura e ΔH há mudança de fase.

Figura 6.40: Diferença da energia livre de Gibbs representativa de 1 niobato da fase P para fase R, em função da temperatura.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

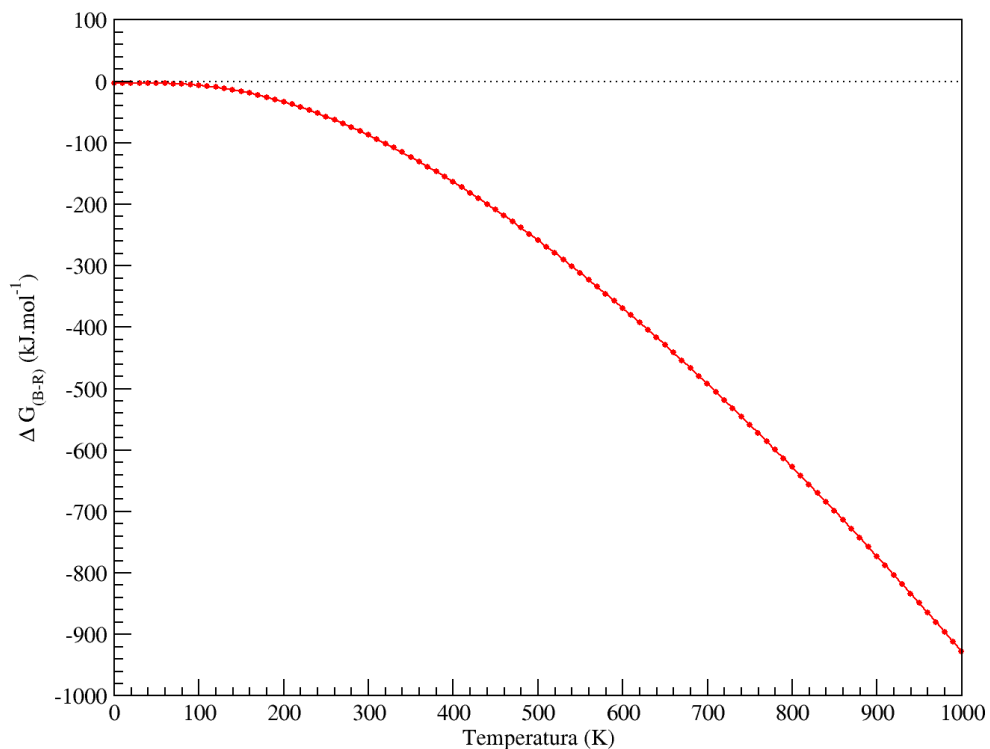
Figura 6.41: Diferença da entalpia representativa de 1 niobato da fase P para fase R, em função da temperatura.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

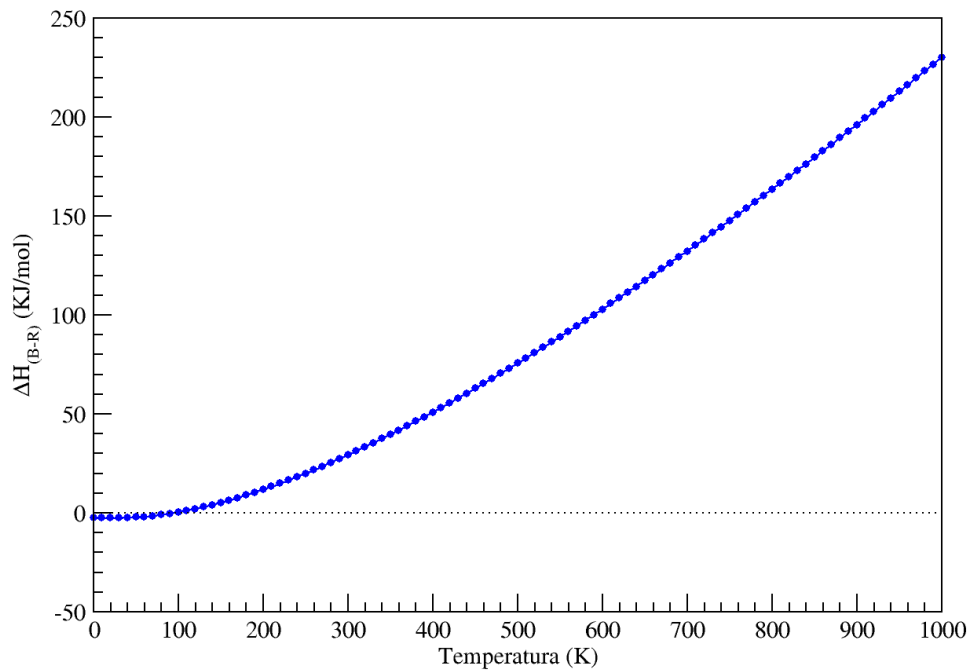
Para o segundo caso, já observamos escala de valores em ΔG grandes em variação da temperatura. Porém, o valor de Gibbs no equilíbrio é igual a 0 kJ/mol e diminui constantemente, logo, isso sugere que a fase B será sempre obtida nessa variação térmica. Tal interpretação se torna inconsistente pois era esperado que a fase R e B aparecessem em faixas de temperaturas específicas, isto é, $\Delta G < 0$ até determinada temperatura indicando fase R presente no sistema e $\Delta G > 0$ mostrando a faixa em que a fase B seria formada. Para o gráfico de ΔH , o processo se torna endotérmico a partir de 65 K, e este valor também demonstra algo não esperado pois essa mudança na entalpia se apresenta num valor de temperatura muito baixo, no qual nenhuma das fases tratadas nessa análise não estão presentes experimentalmente.

Figura 6.42: Diferença da energia livre de Gibbs representativa de 1 niobato da fase R para fase B, em função da temperatura.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.43: Diferença da entalpia representativa de 1 niobato da fase R para fase B, em função da temperatura.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Uma vez que variação de energia da Tabela 6.10 é pertinente ao erro do cálculo e que os gráficos de Gibbs e entalpia em ambos os processos não mostram concordância com os dados experimentais, vemos que a metodologia para a análise termodinâmica falhou em tentar descrever as mudanças de fase. Como a DFT não tem precisão para diferenciar modelos teóricos na faixa de valores encontrados e, portanto, não se pode afirmar com segurança qual a estabilidade das fases, será deixado como próximas etapas do trabalho uma melhoria nos cálculos para interpretação de dados termodinâmicos, bem como concluir o cálculo de fônons da fase S que não foi apresentada até então.

7 CONCLUSÕES

Para os resultados experimentais, a análise térmica mostraram desidratações abaixo de 150°C e posterior formação do niobato com o aumento de temperatura, atingindo sua máxima cristalinidade na presença dos picos exotérmicos. Ao mesmo tempo, quanto às estruturas simuladas, os modelos otimizados mostraram boa precisão de parâmetros comparados aos experimentais. Analisando todas as difrações de raios X das amostras tratadas termicamente, apenas amostras B1, C1, D1 e D2 mostraram melhores dados comparativos com as simulações dos difratogramas dos modelos otimizados. Dentre elas, os 3 melhores difratogramas são amostras tratadas na síntese via NaOH, sendo, portanto, a reação mais eficaz. Algumas amostras das sínteses utilizando o Na₂CO₃ apresenta menor grau de cristalinidade nos difratogramas, podendo ser melhorada. Não foi possível identificar o produto nas calcinações *in situ* a 200°C para nenhuma rota sintética. Para essas 4 amostras identificadas, as comparações tanto no DX levam à seguinte conclusão: B1 e C1 sugerem ser da fase S; D2 uma fase intermediária entre a R e a S; D1 um intermediário das fases P e R.

As análises de RMNES do núcleo de ²³Na mostraram distinção entre os sítios químicos de cada amostra de acordo com a deconvolução de sinais quadrupolares e diferenças de deslocamentos químicos, servindo, portanto, como uma sonda para identificação de polimorfismo. Os espectros de RMNES levam à mesma conclusão de DRX: B1 e C1 sugerem ser da fase S; D2 uma fase intermediária entre a R e a S; D1 um intermediário das fases P e R.

Cálculos dos parâmetros magnéticos conferem sensibilidade suficiente para distinção de sítios químicos dos núcleos de ⁹³Nb e ²³Na para todos os compostos. Observando o nióbio, os valores de deslocamentos químicos estão próximos com o encontrado na literatura para o metal hexacoordenado. A distinção desses sítios são identificados estruturalmente nas ligações químicas e ângulos, que conferem distorções geométricas em cada nióbio coordenado.

Para os sítios de sódio foram identificados estruturas tricoordenadas, tetracoordenadas e pentacoordenadas. Os valores das constantes quadrupolares são capazes de reproduzir um perfil de espectro similar aos obtidos experimentalmente nesse trabalho. Embora realizou-se tentativas de melhorias nos parâmetros, os deslocamentos químicos calculados não mostraram proximidades com os valores experimentais.

Pela estrutura de bandas, nota-se o comportamento decrescente de gap para a sequência das fases. Cálculos de pDOS mostram a densidade de estados dos átomos de mesmo elemento químico é constante, pois ela não é afetada pelas diferenças estruturais de uma fase para outra. Por consequência, a basicidade do oxigênio e a acidez do nióbio maior que a acidez do sódio não é alterada em nenhum dos casos. Além disso, independente do polimorfismo do niobato, as cargas de bader são: Na = +0,9; Nb = +2,7; O = -1,2 e elas não necessariamente são correspondem ao nox do átomo.

O cálculo de modos vibracionais permitiu identificar uma frequência imaginária na fase cúbica semelhante à reportada na literatura, e foi proposto, para eliminá-la, modificações estruturais com a elucidação de novo modelo, chamado aqui de fase B. Apesar dos parâmetros geométricos otimizados também terem boa concordância com os parâmetros experimentais da fase U, análises de DRX e RMNES mostram as diferenças estruturais em ambas as células unitárias pela distorção do sítio de nióbio. Foi possível identificar nos espectros de IV das fase P, R e B regiões de diferentes acoplamentos de modos vibracionais, e as diferenças observadas pela fase R para a P podem ser explicadas pelo aumento da célula unitária e as distorções estruturais. Para a fase S, sucessivos testes ainda estão em processamento para obter somente valores de modos reais. Pela análise termodinâmica concluímos que a fase B possui maior energia total. Porém, as variações de energia eletrônicas e ZPE de menos de 2 kcal/mol, não há como predizer pela DFT qual delas é a mais estável. Além disso, as variações de Gibbs e entalpia das duas etapas de análise de fases (P para R e R para B) não está de acordo com o previsto pela literatura experimental, confirmando que a metodologia da análise termodinâmica adotada não se mostrou eficiente para esses cálculos.

Como perspectivas futuras, as próximas etapas desse trabalho incluem os cálculos de demais fases propostas na literatura do NaNbO_3 , tais como as fases romboédricas e tetragonais. Também se espera análises estruturais e de RMNES e propriedades eletrônicas análise termodinâmica de todas as estruturas possíveis. Como complemento, sugere-se testar novas metodologias para cálculo das funções termodinâmicas.

No âmbito experimental, será realizado o teste de outras metodologias de sínteses do niobato com as caracterizações realizadas até então. Além disso, realizaremos a otimização da instalação do núcleo de ^{93}Nb no RMNES, para que também seja possível a análise comparativa de espectros semelhantes aos do núcleo de sódio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aflow-Automatic: FLOW for Materials Discovery - Disponível em: <http://aflowlib.org/>
Acesso em 23/05/2017 .

Alice Web Mercosul. Disponível em: <http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>. Acesso em 23/05/2017.

AGUIAR, M. R. M. P.; GEMAL, A. L.; SAN GIL, R. A. S. **Caracterização de Polimorfismo em Fármacos por Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido**, *Química Nova*, v. 22, 1999 n. 4, p. 553-564.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do estado Sólido**. ed. 1, São Paulo: Cengage Learning, 2011, capítulo 8, p. 141-163.

AZEVEDO, L. M. S. **Síntese do Niobato de Sódio a partir do óxido do nióbio e nióbio metálico**. *Dissertação para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais – Instituto Militar do Exército*, 2010.

BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules: a Quantum Theory**, *Oxford University Press*, USA, 1990.

BLÖCHL, Peter E.; **Projector augmented-wave method**, *Physical Review B*, 1994, p. 17953.

BUDD, K. D. *et.al.*; **Sol-Gel Processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, and PLZT thin films**, *British Ceramic Proceedings*. Inst of Ceramics, 1985.

CHARPENTIER, T. *et. al.*; **First-Principles Calculation of ¹⁷O, ²⁹Si, and ²³Na NMR Spectra of Sodium Silicate Crystals and Glasses**, *J. Phys. Chem. B*, v. 108, 2004, p. 4147-4161.

COHEN, R. E. **Origin of ferroelectricity in perovskite oxides**, *Nature* 358, 1992, pp. 136–138.

Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Disponível em: <http://www.cbmm.com.br/portug/index.html>. Acesso em 07/11/2017

CUNNINGHAM, L.; **Columbium (Niobium) and Tantalum**, *U.S Geological Survey Minerals Yearbook*, 2000.

DEAN, John Aurie; **Lange's handbook of chemistry**, 15° Ed., 1985.

DEY, S. K. *et.al.*; **Thin-film ferroelectrics of PZT of sol-gel processing**. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 1988, p. 80-81.

DUER, Melinda J., ed. **Solid state NMR spectroscopy: principles and applications**. Ed. John Wiley & Sons, 2008.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. *Sumário Mineral 2014* , 2015. Disponível em : <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014> . Acesso em 18/11/2016

FERNANDES, R.P.J.; **Nióbio**, *Sumário Mineral*, 2009. Disponível em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976 Acesso em 14/10/2015.

FU, D. *et.al.* **Ferroelectricity in Silver Perovskite Oxides**. *Ferroelectrics, Material Aspects*, 2011.

GIORGI, G.; YAMASHITA, K. **Organic–inorganic halide perovskites: an ambipolar class of materials with enhanced photovoltaic performances**, *J. Mater. Chem. A* 2015.

GLAZER, A. M. **The classification of tilted octahedra in perovskites**, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1972, p. 3384-3392.

GLAZER, A. M. **Simple ways of determining perovskite structures.** *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 1975, p. 756-762.

GRIFFITH, William P., and Peter JT Morris. **Charles Hatchett FRS (1765-1847), chemist and discoverer of niobium,** *Notes and Records of the Royal Society*, 2003, p. 299-316.

HANNA, J. V. *et.al.*, **A ^{93}Nb Solid-State NMR and Density Functional Theory Study of Four- and Six-Coordinate Niobate Systems,** *Chemistry-A European Journal*, 2010, p. 3222–3239.

HATCHETT, C.; **An analysis of a mineral substance from North America, containing a metal hitherto unknown,** *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1802, p. 49-66.

HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H.; **A Fast and Robust Algorithm for Bader Decomposition of Charge Density,** *Computational Materials Science*, v. 36, p. 254-260, 2006.

IONASHIRO, M., F. J. Caires, and D. J. C. Gomes. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial,** Ed São Paulo, 2005, pg 80.

JAFFE, Bernard. **Piezoelectric ceramics.** Vol. 3. Ed. Elsevier, 2012.

JARDIM, W. de J.; **Construção e avaliação de eletrodos de Nióbio/Óxido de Nióbio para determinações potenciométricas.** Tese de Doutorado em Química na Universidade de São Paulo, 1992.

JOHNSSON, Mats, and LEMMENS, P.; **Crystallography and chemistry of perovskites,** *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials*, 2007.

KE, TSUNG-YING, *et.al.*; **Sodium Niobate Nanowire and Its Piezoelectricity,** *The Journal of Physical Chemistry*, 2008, p. 8827-8831.

KNIGHT, W. D.; **Nuclear resonance shift in metals**, *Letters to the Editor*, 1949, p. 1259 – 1260.

KOLLER, H. *et. al.*; **^{23}Na NMR spectroscopy of solids: Interpretation of quadrupole interaction parameters and chemical shifts**, *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, v. 98, 1544-1551.

KUROIWA, Y. *et. al.*; **Evidence for Pb-O Covalency in Tetragonal PbTiO_3** , *Physical Review Letters*, 2001, v. 87, p 217601.

LAPINA, Olga B., *et al.* **^{93}Nb NMR chemical shift scale for niobia systems**, *Solid state nuclear magnetic resonance*, 2005, p. 204-224.

LEVITT, M. H.; **Spin Dynamics: basics of nuclear magnetic resonance**, 2^a Edição, John Wiley & Sons, 2002.

LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. Oxford university press, 1977.

MACKENZIE, R. C. **Nomenclature in thermal analysis, part IV**, *Thermochimica Acta*, 1979, p. 1-6.

MCQUARRIE, D.A., and John D. Simon. **Molecular thermodynamics**. Ed. Sausalito, CA: University Science Books, 1999.

MEGAW, H. D.; **Proceedings of the International Meeting on Ferroelectricity**, *Prague*, Vol. 1, 1966.

MEGAW, H. D.; **Proceedings of the European Meeting on Ferroelectricity**, SaarbriJcken, 1969.

MEHTA, A. *et. al.*; **Structural transitions in LiNbO_3 and NaNbO_3** , *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, v. 102, p. 213–225.

MISHRA, S. K., *et. al.* **Phase stability and structural temperature dependence in sodium niobate: A high-resolution powder neutron diffraction study**, *Physical Review B*, 2011 p. 134105.

MISHRA, K. K. *et. al.* **Brillouin spectroscopic study of central peak in NaNbO₃ single crystal**, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, v. 550, p. 514-518.

PALULOVSKIY, Evgeniy, *et. al.* **Theoretical and experimental insights into applicability of solid-state ⁹³Nb NMR in catalysis**, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, v. 15, p. 5115-5131.

PAYNE, M. C; *et.al.* **Iterative Minimization Techniques for ab initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients**, *Reviews of modern physics*, 1992, v. 64, p. 1045-1097.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A.; **Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems**, *Physical Review B.*, 1981, v. 23, p. 5048-5079.

PERIC, Berislav, *et. al.*; **Solid-state NMR/NQR and first-principles study of two niobium halide cluster compounds**, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2014, v. 59, p. 20-30.

PICKARD, C. J., *et.al.*; **All-Electron Magnetic Response with Pseudopotentials: NMR Chemical Shifts**, *Physical Review B*, 2001, v. 63, p. 245101, 2001.

SAITO, Yasuyoshi, *et. al.*; **High performance lead-free piezoelectric material**, *Nature*, 2004, p. 87-90.

SAITO, Yasuyoshi, *et. al.*; **Lead-free piezoceramics**, *Nature*, 2004, p. 84-87.

SILVEIRA, J. W.; **Competição no Mercado Internacional de Nióbio: Um Estudo Econométrico**. Dissertação de Economia da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2013.

SETYAWAN, Wahyu; *et. al.*; **High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools**, *Computational Materials Science*, 2010, v. 49, n. 2, p. 299-312.

SILVERSTEIN, R. M. *et. al.*; **Identificações espectrométrica de compostos orgânicos**. Editora Guanabara Koogan S. A., Rio de Janeiro, 1979.

SHROUT, Thomas R., ZHANG, Shujun J.; **Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?**, *Journal of Electroceramics*, 2007, v. 19.1, p. 113-126.

SMITH, J.L.; **Examination of American Minerals No. 6. Description of Columbic Acid Minerals from new localities in the United States, embracing a reclamation for the restoration of the name Columbium to the element now called Niobium**, *American Journals of Sciences and Arts*, 1877, v. 13, p. 359–369.

SOCORRO, C.; **Balanço Mineral Brasileiro**. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2001.

TILLEY, Richard JD. **Crystals and crystal structures**. Ed. John Wiley & Sons, 2006.

WILLIAMS, C.T. *et. al.*; **A re-examination of the type specimen of columbite from which columbium (niobium) was discovered 200 years ago'**, *Conference of X-Ray Optics & Microanalysis*, Vienna (2001), p. 50.

WOOLFSON, M. M.; **An Introduction to X-ray Crystallography**, 2^a Ed, Cambridge University Press, 1997.

YUZYUK, Yu I., *et al.*; **Modulated phases in NaNbO_3 : Raman scattering, synchrotron x-ray diffraction, and dielectric investigations**, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005 v. 17.33, p. 4977.