



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AEROESPACIAL

LETÍCIA DE SOUSA COSTA

POLIMORFISMO EM ÓXIDOS: Um Estudo de Primeiros Princípios das Fases Trigonal e Monoclínica do Al_2O_3 com foco em aplicações aeroespaciais.

São Luís - MA
2026

LETÍCIA DE SOUSA COSTA

POLIMORFISMO EM ÓXIDOS: Um Estudo de Primeiros Princípios das Fases Trigonal e Monoclínica do Al_2O_3 com foco em aplicações aeroespaciais.

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Aeroespacial – Rede Nordeste Aeroespacial (RNA).

Orientador: Prof. Dr. Fernando Marques de Oliveira Moucherek.

Coorientador: Prof. Dr. Edvan Moreira.

São Luís - MA

2026

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UEMA

Costa, Letícia de Sousa.

Polimorfismo em Óxidos: Um Estudo de Primeiros Princípios das Fases Trigonal e Monoclínica do Al_2O_3 / Letícia de Sousa Costa. - 2026.

120 f.

Orientador(a): Prof. Dr. Fernando Marques de Oliveira Moucherek.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Aeroespacial/CECEN, Universidade Estadual do Maranhão, São Luís - MA, 2026.

1. Óxido de Alumínio. 2. DFT. 3. Materiais e aeroespaciais.

I. Moucherek, Fernando Marques de Oliveira. II. Polimorfismo em Óxidos: Um Estudo de Primeiros Princípios das Fases Trigonal e Monoclínica do Al_2O_3 .

LETÍCIA DE SOUSA COSTA

POLIMORFISMO EM ÓXIDOS: Um Estudo de Primeiros Princípios das Fases Trigonal e Monoclínica do Al_2O_3 com foco em aplicações aeroespaciais.

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Aeroespacial – Rede Nordeste Aeroespacial (RNA).

Dissertação de Mestrado. São Luís - MA, 24 de Junho de 2026:

**Prof. Dr. Fernando Marques de
Oliveira Moucherek.**

Orientador
Universidade Estadual do Maranhão
(UEMA)

Prof. Dr. Márcio da Silva Tavares.

Examinador Interno
Universidade Estadual do Maranhão
(UEMA).

**Prof. Dr. Edson Jansen Pedrosa de
Miranda Júnior.**

Examinador Externo
Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Maranhão (IFMA).

*"Aos meus filhos, José e Joaquim, que hoje
contemplam a face de Deus."*

Agradecimentos

A Deus, fonte de toda sabedoria e fortaleza, agradeço imensamente pela oportunidade de chegar até aqui, sustentando-me em cada etapa desta caminhada, especialmente nos momentos de desafios e incertezas.

Ao Programa em Rede Aeroespacial e à Universidade Estadual do Maranhão (UEMA), minha instituição de origem, registro minha sincera gratidão pelo acolhimento e por me proporcionarem a possibilidade de crescimento acadêmico e pessoal.

De modo especial, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Moucherek, pela dedicação, paciência, orientação firme e cuidadosa, sempre com a sabedoria necessária para guiar este trabalho. Ao meu coorientador, Prof. Dr. Edvan Moreira, pela disponibilidade, incentivo e contribuições valiosas, que enriqueceram significativamente esta pesquisa. Estendo este agradecimento a todos os professores que, de alguma forma, contribuíram para minha formação e para a construção deste percurso. Sou profundamente grata ao meu esposo pelo apoio constante, compreensão nas horas de ausência e incentivo diário para que eu não desistisse diante das dificuldades. À minha família, pelo amor incondicional e por compreenderem minhas limitações de tempo, acolhendo com paciência minhas ausências.

Por fim, agradeço a este processo por todo o aprendizado, pelo autoconhecimento adquirido e pelas lições de superação. Este mestrado não foi apenas uma formação acadêmica, mas também uma escola de vida, que me proporcionou maturidade e confiança para seguir novos caminhos.

“Na simetria, contemplamos a harmonia profunda entre simplicidade e complexidade, que revela a beleza da ordem no mundo físico.”

(Hermann Weyl)

Resumo

Entre os óxidos cerâmicos, o óxido de alumínio (Al_2O_3) se destaca como um dos mais importantes para aplicações tecnológicas avançadas, especialmente no setor aeroespacial, em razão de sua elevada estabilidade térmica, resistência química, propriedades dielétricas e comportamento óptico favorável. Esse material possui um polimorfismo bastante rico, com diferentes fases cristalinas coexistindo ou se alterando conforme as condições termodinâmicas e cinéticas, o que leva a diferentes propriedades físicas. A fase trigonal ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, coríndon) é bem caracterizada e utilizada em aplicações severas, mas fases menos estudadas, como a monoclinica, carecem de investigações sistemáticas que relacionem a estrutura cristalina e as propriedades fundamentais. Neste trabalho, são investigadas, por métodos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementados no pacote computacional CASTEP usando diversas aproximações para os funcionais de troca e correlação, as fases trigonal e monoclinica do Al_2O_3 , as propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e termodinâmicas são estudadas, como constantes de rede, densidade de estados eletrônicos, funções dielétricas, espectros de absorção óptica, entalpia, entropia e energia livre, para entender como o polimorfismo influencia o comportamento físico do material. Os resultados evidenciam que a fase trigonal é a mais estável termodinamicamente em uma vasta gama de temperaturas, possui rigidez estrutural elevada e um comportamento óptico que é compatível com seu uso consolidado em sistemas de proteção térmica e em componentes estruturais. Por sua vez, a fase monoclinica exibe propriedades ópticas e dielétricas distintas, em função de sua menor simetria cristalina e complexidade vibracional, o que pode indicar um potencial emergente para aplicações em ambientes aeroespaciais, tais como revestimentos seletivos, componentes dielétricos, filtros ópticos e dispositivos que funcionam sob condições de intensa radiação e temperatura extrema. Deste modo, este trabalho avança o conhecimento acerca da interrelação entre a estrutura cristalina e as propriedades físicas do Al_2O_3 , oferecendo uma fundamentação teórica robusta que pode ser explorada em busca de novas aplicações no setor aeroespacial, sobretudo no que diz respeito à fase monoclinica, além de indicar caminhos frutíferos para futuras investigações nas áreas de propriedades mecânicas, vibracionais e validações experimentais. Além disso, uma análise cientométrica das publicações sobre Al_2O_3 , com base nas bases de dados Scopus e Web of Science, é realizada para traçar a evolução dos estudos, as tendências de pesquisa, os principais centros de investigação e as áreas em expansão de aplicação. O crescimento do interesse científico nas propriedades funcionais da alumina, evidenciado nesta análise, reforça a importância atual dos estudos dedicados ao polimorfismo e a fases menos exploradas.

Palavras-chave: óxido de alumínio, DFT, fase monoclinica, fase trigonal, materiais aeroespaciais.

Abstract

Among ceramic oxides, aluminum oxide (Al_2O_3) stands out as one of the most important materials for advanced technological applications, especially in the aerospace sector, due to its high thermal stability, chemical resistance, dielectric properties, and favorable optical behavior. This material exhibits a very rich polymorphism, with different crystalline phases coexisting or transforming depending on thermodynamic and kinetic conditions, which leads to distinct physical properties. The trigonal phase ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, corundum) is well characterized and widely used in severe applications; however, less-studied phases, such as the monoclinic one, still lack systematic investigations that relate crystal structure to fundamental properties. In this work, the trigonal and monoclinic phases of Al_2O_3 are investigated using first-principles methods based on Density Functional Theory (DFT), employing different exchange–correlation functional approximations. Structural, electronic, optical, and thermodynamic properties are analyzed, including lattice parameters, electronic density of states, dielectric functions, optical absorption spectra, enthalpy, entropy, and free energy, in order to understand how polymorphism influences the physical behavior of the material. The results show that the trigonal phase is thermodynamically the most stable over a wide temperature range, exhibits high structural rigidity, and presents optical behavior consistent with its established use in thermal protection systems and structural components. In contrast, the monoclinic phase displays distinct optical and dielectric properties due to its lower crystal symmetry and greater vibrational complexity, which suggests emerging potential for applications in aerospace environments, such as selective coatings, dielectric components, optical filters, and devices operating under intense radiation and extreme temperature conditions. In addition, a scientometric analysis of publications on Al_2O_3 is carried out based on the Scopus and Web of Science databases to map the evolution of studies, research trends, leading research centers, and expanding application areas. The growth of scientific interest in the functional properties of alumina, evidenced by this analysis, reinforces the current relevance of studies devoted to polymorphism and to less-explored phases. Thus, this work advances the understanding of the interrelationship between crystal structure and the physical properties of Al_2O_3 , providing a robust theoretical foundation that can be exploited in the search for new aerospace applications, particularly with regard to the monoclinic phase, while also indicating promising directions for future investigations involving mechanical and vibrational properties and experimental validation.

Keywords: Aluminum oxide, DFT, monoclinic phase, trigonal phase, aerospace materials.

Lista de ilustrações

Figura 1 –	Etapas para pesquisa “<i>mapping study</i>”.	17
Figura 2 –	Estrutura do mapa sistemático.	18
Figura 3 –	Gráfico 1 – Número de documentos por ano sobre Al_2O_3 do Scopus + WoS (Elsevier).	23
Figura 4 –	Gráfico 2 – Percentual de documentos por área temática sobre Al_2O_3 do Scopus + WoS (Elsevier).	25
Figura 5 –	Gráfico 3 – Número de documentos por autor sobre Al_2O_3 do Scopus + WoS (Elsevier).	27
Figura 6 –	Gráfico 4 – Número de documentos por ano e fonte de publicação sobre Al_2O_3 do Scopus + WoS (Elsevier).	28
Figura 7 –	Gráfico 5 – Número de documentos por país sobre Al_2O_3 do Scopus + WoS (Elsevier).	30
Figura 8 –	Gráfico 6 – Número de publicações por ano sobre Al_2O_3 do Web of Science.	30
Figura 9 –	Gráfico 7 – Número de publicações por autor sobre Al_2O_3 do Web of Science.	31
Figura 10 –	Gráfico 8 – Número de publicações por áreas sobre Al_2O_3 do Web of Science.	32
Figura 11 –	Gráfico 9 – Número de publicações por tipo sobre Al_2O_3 do Web of Science.	32
Figura 12 –	Gráfico 10 – Número de publicações por país sobre Al_2O_3 do Web of Science.	33
Figura 13 –	Gráfico 11 – Número de publicações por ano sobre Al_2O_3 da NASA.	34
Figura 14 –	Gráfico 12 – Percentual de publicações por área sobre Al_2O_3 da NASA.	34
Figura 15 –	Gráfico 13 – Número de publicações por autor sobre Al_2O_3 da NASA.	35
Figura 16 –	Gráfico 14 – Número de publicações por tipo sobre Al_2O_3 da NASA.	36
Figura 17 –	Gráfico 15 – Número de publicações por fonte sobre Al_2O_3 da NASA.	36
Figura 18 –	Mapa de visualização das redes bibliométricas amplo.	39
Figura 19 –	Mapas de visualização de redes bibliométricas com foco na nuvem mais significativa de países.	40
Figura 20 –	Dimensões dos interstícios do tipo octaédrico e tetraédrico.	43
Figura 21 –	Interstícios octaédricos.	43
Figura 22 –	Demonstração do polimorfismo no Al_2O_3 .	44
Figura 23 –	As 14 redes de Bravais.	46
Figura 24 –	Rede Hexagonal.	47

Figura 25 – Rede Trigonal.	47
Figura 26 – Estrutura cristalina do Al_2O_3 na forma trigonal.	73
Figura 27 – Demonstração do sistema trigonal como do subsistema do sistema hexagonal.	74
Figura 28 – Estrutura cristalina do Al_2O_3 na forma Monoclínica.	75
Figura 29 – Gráfico 16 – Estrutura das bandas eletrônicas da fase trigonal Al_2O_3	78
Figura 30 – Gráfico 17 – Estrutura de bandas eletrônicas da fase monoclínica do Al_2O_3	79
Figura 31 – Gráfico 18 – Distribuição eletrônica na fase trigonal.	80
Figura 32 – Gráfico 19 – Distribuição eletrônica na fase monoclínica.	83
Figura 33 – Gráfico 20 – Gráfico do comportamento das funções dielétricas da fase trigonal.	87
Figura 34 – Figura 19 – Faixas do espectro eletromagnético em eletrovolts (imagem gerada por ia copilot).	89
Figura 35 – Gráfico 21 – Comportamento das funções dielétricas da fase monoclínica.	90
Figura 36 – Gráfico 21 – Absorção na fase trigonal.	93
Figura 37 – Gráfico 23 – Absorção na fase monoclínica.	95
Figura 38 – Gráfico 24 – Entalpia (a) e T x entropia (b) do Al_2O_3	97
Figura 39 – Gráfico 25 – Energia livre e Capacidade térmica do Al_2O_3	99

Lista de tabelas

Tabela 1 – Dados por ano coletados dia 07/06/25.	23
Tabela 2 – Dados coletados da Plataforma Scopus + WoS (Elsevier) dia 07/06/25	24
Tabela 3 – Dados por autor coletados dia 07/06/25.	26
Tabela 4 – Dados por fonte coletados dia 07/06/25.	27
Tabela 5 – Dados por país coletados dia 07/06/25.	29
Tabela 6 – Parâmetros de rede da fase Trigonal do Al_2O_3 obtidos por diferentes métodos.	73
Tabela 7 – Parâmetros de rede da fase Monoclínica do Al_2O_3	76
Tabela 8 – Comparação entre as fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	78

Sumário

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	Motivação da Pesquisa	11
1.2	Objetivos	12
1.2.1	Objetivo Geral	12
1.2.2	Objetivos Específicos	12
1.3	Perguntas da Pesquisa	12
1.4	Justificativas e Contextualização	13
1.5	Estrutura do Documento	14
1.5.1	Principais Contribuições	14
2	ESTADO DA ARTE	16
2.1	Questões da pesquisa	16
2.1.1	Métodos de coleta de dados	20
2.1.1.1	Crerios de filtragem	21
2.2	Respostas das Questões de Pesquisa	22
2.2.1	Perguntas Gerais - PG's	22
2.2.2	Perguntas Específicas - PE's	37
2.2.3	Perguntas Situacionais - PS's	38
2.3	Redes bibliométricas	39
2.4	Lacuna de pesquisa	41
3	REFERENCIAL TEÓRICO	42
3.1	Polimorfismo	42
3.1.1	Polimorfismo em Óxidos	42
3.1.2	Polimorfismo no Al ₂ O ₃	43
3.2	Fundamentos Estruturais	45
3.2.1	Estrutura Cristalina	48
3.3	Importantes propriedades térmicas dos óxidos	49
3.4	Comparação com óxidos correlatos (ZrO₂, HfO₂, SiO₂)	50
4	METODOLOGIA	52
4.1	Caracterização do estudo	52
4.2	Aspectos Iniciais da Pesquisa	52
4.2.1	Fundamentos físicos do CASTEP	52
4.3	Teoria do Funcional da Densidade	53
4.4	Aproximação de Born-Oppenheimer	53

4.4.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	54
4.4.2	Equações de Kohn-Sham	55
4.5	Teoria de Hartree	59
4.6	Hartree-Fock	60
4.7	Correlação eletrônica	62
4.8	Teoria do Funcional da densidade – DFT	63
4.9	LDA	63
4.10	GGA	64
4.10.1	Implementação Numérica no CASTEP	64
4.11	Aplicações Práticas e Capacidades do CASTEP	65
4.11.1	Construção do Modelo Cristalino	66
4.11.2	Parâmetros de Cálculo	67
4.11.3	Otimização da Geometria	68
4.11.4	Cálculo das Propriedades	69
4.12	Considerações Finais sobre o Processo de Modelagem	71
5	RESULTADOS	72
5.1	Estrutura Cristalina	72
5.1.1	Estrutura cristalina na fase trigonal	72
5.1.2	Estrutura cristalina na fase monoclinica	75
5.2	Estrutura de Bandas	78
5.2.1	Estrutura das bandas da fase trigonal do Al_2O_3	78
5.2.2	Estrutura das bandas da fase monoclinica do Al_2O_3	79
5.3	Densidade de Estados Eletrônicos	80
5.3.1	Densidade de estados na fase trigonal	80
5.3.2	Densidade de estados na fase monoclinica	82
5.4	Propriedades Ópticas	86
5.4.1	Comportamento dielétrico	86
5.4.2	Absorção óptica	92
5.4.3	Propriedades Termodinâmicas	96
6	CONCLUSÃO	101
6.1	Relações com a questão de pesquisa	105
6.2	Contribuições para o campo	106
6.3	Direções para pesquisas futuras	107
	Bibliografia	108

1 Introdução

O óxido de alumínio (Al_2O_3), também conhecido como alumina, é um material amplamente utilizado na fabricação de componentes para aeronaves, satélites e espaçonaves. No setor aeroespacial, suas principais aplicações incluem isolamento térmico e elétrico, tornando-o essencial em painéis de controle, sistemas de comunicação e componentes eletrônicos. Sua elevada resistência dielétrica e capacidade de suportar altas temperaturas fazem dele um material altamente vantajoso para essas aplicações nessa área [1].

Além disso, o Al_2O_3 é utilizado em revestimentos de fuselagem e asas, na forma de ligas de alumínio contendo esse composto. Essas ligas são frequentemente empregadas para recobrir fuselagens, asas e estabilizadores de aeronaves devido à sua leveza, resistência à corrosão e durabilidade [2]. Quando incorporado a materiais compósitos, o Al_2O_3 também é empregado em partes estruturais, como painéis de fuselagem, longarinas de reforço e estruturas auxiliares das asas [3]. Adicionalmente, sua aplicação se estende aos sistemas de propulsão de satélites, onde catalisadores à base de Al_2O_3 , como os Ir-Ru/ Al_2O_3 , são utilizados em micropropulsores [4].

Uma das aplicações mais notáveis do Al_2O_3 ocorreu na missão Parker Solar Probe, que permitiu que uma sonda se aproximasse do Sol como nunca antes. Esse projeto representou um grande desafio tecnológico e demandou mais de 60 anos de desenvolvimento por uma equipe de pesquisadores do Laboratório de Física Aplicada da Johns Hopkins, em Laurel, Maryland [5]. Lançada em 12 de agosto de 2018, a sonda incorporou um escudo térmico altamente eficiente, capaz de suportar temperaturas de até 1.400 K (1.127 °C) quando exposto diretamente ao Sol, enquanto mantinha seu interior a aproximadamente 29°C, preservando os equipamentos de mapeamento [6, 7, 8]. Esse feito foi possível graças a um escudo térmico desenvolvido ao longo de uma década.

Esse escudo térmico era composto por uma estrutura de carbono-carbono em suas extremidades [5] e um revestimento externo feito à base de óxido de alumínio branco brilhante. Esse revestimento, semelhante a uma cerâmica por sua porosidade e fragilidade, foi projetado para suportar as intensas variações térmicas da missão sem comprometer sua integridade estrutural [9].

Vale ressaltar que o Al_2O_3 possui diferentes formas cristalinas, sendo a forma mais estável a fase trigonal, chamada de coríndon; em contrapartida, há outras formas, como a monoclinica, que são interessantes por suas propriedades especiais com o índice de refração diferenciado. As diferentes fases desse composto impactam diretamente em suas propriedades. Essas alterações na estrutura do material afetam diretamente características essenciais, como a configuração das bandas eletrônicas, a distribuição dos

estados eletrônicos, a resposta dielétrica que varia com a frequência e os modos vibracionais relacionados à estrutura cristalina [10].

Por isso a importância de conhecer e estudar essas diferenças. A compreensão da ligação entre a estrutura cristalina e as propriedades eletrônicas e ópticas é essencial para prever como um material se comporta em aplicações tecnológicas, pois alterações na simetria cristalina e na forma como os átomos se organizam podem afetar bastante a disposição dos estados eletrônicos e a reação do sistema à luz.

Outro ponto importante a ser citado é referente à análise cientométrica recente, que mostra crescente interesse acadêmico no estudo do Al_2O_3 , aparecendo como um dos óxidos de maior publicação na literatura científica atualmente, especialmente nas áreas de propriedades eletrônicas, ópticas e aplicações em condições extremas, com um aumento significativo no número de publicações. No entanto, é evidente que a maioria dos estudos se concentra apenas na fase trigonal, deixando outras fases cristalinas, como a monoclinica, pouco exploradas.

Esta disparidade não só denota um interesse crescente pelo assunto, mas também evidencia uma lacuna científica importante: investigar minuciosamente como o polimorfismo afeta o comportamento eletrônico e óptico do Al_2O_3 . Sendo assim, preencher as lacunas dos dados cientométricos com as propriedades esperadas fornece uma motivação natural para o presente estudo, uma vez que diferentes arranjos atômicos podem gerar respostas ópticas e térmicas contrastantes, com impacto direto no desempenho de revestimentos e sensores em ambientes aeroespaciais.

Em resumo, o Al_2O_3 é um material versátil e amplamente utilizado em diversas áreas da indústria, não se limitando ao setor aeroespacial [11]. Seu uso se estende a aplicações como abrasivos para polimento, revestimentos cerâmicos, isolantes elétricos, materiais de enchimento para polímeros e outros. Suas propriedades de dureza e durabilidade o tornam um recurso valioso para a engenharia e para uma ampla gama de aplicações industriais. Dessa forma, este estudo busca contribuir para a ampliação do conhecimento sobre a aplicabilidade desse material, especialmente em contextos que demandam alta resistência térmica [12].

Assim sendo, diante do cenário, torna fundamental uma investigação sistemática das diferentes fases cristalinas do Al_2O_3 . Analisaram-se comparativamente as fases trigonal e monoclinica por meio de cálculos de primeiros princípios, a fim de compreender como o polimorfismo influencia propriedades estruturais, ópticas e termodinâmicas do material, contribuindo para ampliar o entendimento e orientar futuras aplicações tecnológicas.

1.1 Motivação da Pesquisa

Como já visto, a exploração espacial impõe desafios significativos aos materiais empregados na construção de satélites, sondas, telescópios e veículos espaciais. A ausência de atmosfera expõe esses componentes a condições severas, como irradiação solar intensa, vácuo, radiação cósmica, impactos de micrometeoritos e variações térmicas extremas [2]. Essas adversidades não apenas restringem a seleção de materiais, como também demandam soluções inovadoras que assegurem desempenho, segurança e longevidade a essas estruturas.

Nesse contexto, o estudo aprofundado de materiais torna-se essencial para aprimorar sua eficiência, durabilidade e sustentabilidade, além de permitir a redução de custos e impulsionar a inovação tecnológica. Sob essa perspectiva, o óxido de alumínio (Al_2O_3) destaca-se como um material promissor em virtude de suas propriedades térmicas, dielétricas e mecânicas [1]. Por ser uma cerâmica amplamente utilizada na indústria, sua elevada resistência a temperaturas extremas e sua estabilidade estrutural tornam-no um candidato ideal para diversas aplicações aeroespaciais.

Para avançar na compreensão de suas propriedades, este trabalho utiliza simulações computacionais de primeiros princípios, capazes de analisar o comportamento do material em nível atômico e superar limitações práticas e altos custos de ensaios experimentais. Nesse sentido, destaca-se a utilização do software CASTEP, um pacote computacional robusto, baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que viabiliza cálculos de estrutura de bandas, propriedades vibracionais (como espectros Raman), características ópticas e parâmetros termodinâmicos, dentre outros, com elevado grau de precisão [13]. Esses recursos fornecem informações fundamentais para correlacionar as propriedades do Al_2O_3 com suas aplicações tecnológicas de forma consistente.

Ao empregar o CASTEP, este estudo adota uma abordagem moderna, validada e amplamente reconhecida na comunidade científica, o que torna possível explorar de forma sistemática o polimorfismo do Al_2O_3 , com ênfase nas fases trigonal (α -coríndon) e monoclinica (θ - Al_2O_3). Como será evidenciado no Capítulo 4, ainda existe uma lacuna relevante na literatura quanto à modelagem computacional comparativa dessas fases específicas. Embora diversos estudos de referência publicados em periódicos de alto impacto, como "Ceramics International", "Journal of Material Sciences & Engineering", "Materials Science and Technology" e "Physical Review Journals", abordem a fase α - Al_2O_3 (coríndon), o que a consolida como a forma mais investigada do composto, enquanto a fase monoclinica permanece relativamente pouco explorada, configurando uma oportunidade estratégica para avanço científico [14].

Assim, este trabalho propõe-se a contribuir de forma significativa para a expansão do domínio técnico-científico sobre o Al_2O_3 , oferecendo subsídios numéricos e teóricos para o desenvolvimento de materiais cerâmicos de alta performance voltados a aplicações em

sistemas e tecnologias aeroespaciais. O detalhamento da modelagem computacional, do domínio do problema e das configurações específicas do CASTEP adotadas nesta pesquisa será apresentado no Capítulo 4 - Aspectos iniciais da pesquisa.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta dissertação é analisar e comparar as propriedades estruturais, ópticas e termodinâmicas do óxido de alumínio (Al_2O_3) nas fases trigonal (α -coríndon) e monoclinica (θ - Al_2O_3), utilizando como metodologia a Teoria do Funcional da Densidade e as aproximações LDA (Local Density Approximation) e GGA (Generalized Gradient Approximation) para a construção dos funcionais, entendendo como o polimorfismo afeta suas aplicações aeroespaciais.

1.2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, temos:

- Demonstrar os parâmetros estruturais das fases trigonal e monoclinica.
- Calcular e discutir parâmetros ópticos relevantes, como índice de refração e absorção.
- Avaliar propriedades termodinâmicas (energia livre, entalpia, entropia e capacidade calorífica) em ambas as fases.
- Identificar as principais diferenças estruturais e funcionais entre as fases trigonal e monoclinica e como afetam suas aplicações no setor aeroespacial.

1.3 Perguntas da Pesquisa

O contexto da pesquisa foi embasado nas questões apresentadas abaixo, que se busca responder ao longo do trabalho e que serviram de guia para a elaboração do texto da dissertação:

- Quais são as principais diferenças estruturais entre as fases trigonal e monoclinica do Al_2O_3 ?
- Como essas diferenças estruturais influenciam as propriedades eletrônicas e ópticas do material?
- Qual das fases apresenta maior estabilidade termodinâmica segundo os cálculos de primeiros princípios?

1.4 Justificativas e Contextualização

Os óxidos cerâmicos têm uso em componentes eletrônicos de sistemas embarcados, isolamento térmico, janelas ópticas de safira, revestimentos de proteção contra radiação e sensores de precisão extrema, indicando o papel estratégico deste material em missões onde a confiabilidade e a robustez são essenciais [3].

Um outro aspecto que amplia o interesse científico e tecnológico pelo Al_2O_3 é o fenômeno do polimorfismo, pois esses diferentes arranjos cristalinos em materiais cerâmicos podem ter um impacto significativo em suas propriedades. Um exemplo desse tipo de comportamento observado entre os óxidos acontece com o ZrO_2 , em que a transição entre polimorfos se relaciona diretamente com seu desempenho como revestimento cerâmico [15]; ou no HfO_2 , onde as variações estruturais que afetam a constante dielétrica levam ao desenvolvimento de dispositivos high-k (materiais isolantes com uma constante dielétrica (k) que supera em muito a do dióxido de silício) [choi2011]; outro exemplo é o próprio SiO_2 , cujos aerogéis são resultantes de certas configurações e mostram-se excepcionais para isolamento térmico em veículos aeroespaciais [14].

Nesse sentido, o estudo com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) fornece uma visão detalhada sobre mecanismos que seriam complicados ou onerosos de se observar experimentalmente. No que diz respeito ao polimorfismo do Al_2O_3 , a DFT permite não apenas comparar a estabilidade relativa entre diferentes fases e prever espectros vibracionais (tanto Raman quanto infravermelhos), mas também calcular constantes dielétricas, examinar respostas ópticas anisotrópicas e estimar propriedades térmicas que variam com a temperatura. O que seria de extrema valia para a comparação de forma abrangente das diferenças entre as fases trigonal e monoclinica, confirmando como mudanças na estrutura podem influenciar o comportamento físico do material.

Apesar de a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ser amplamente abordada na literatura e na indústria, falta um entendimento mais aprofundado do comparativo entre seus polimorfos, especialmente os que utilizam metodologias de primeiros princípios, que analisam de maneira sistemática e simultânea as propriedades ópticas e termodinâmicas das fases trigonal e monoclinica como evidenciado no [Capítulo 2](#). Essa falta na literatura impossibilita a escolha e a otimização de fases para funções específicas em contextos reais da engenharia aeroespacial, em que cada detalhe na estrutura pode resultar em maior eficiência energética, resistência térmica ou confiabilidade operacional.

Diante disso, o papel crucial do Al_2O_3 em tecnologias aeroespaciais emergentes, somado à necessidade de uma compreensão aprofundada de seu polimorfismo, torna este estudo absolutamente necessário. Pois, investigando as propriedades estruturais, ópticas e termodinâmicas das fases trigonal e monoclinica por meio de cálculos DFT, atingiu-se o objetivo de preencher uma lacuna científica e oferecer subsídios para o desenvolvimento

de novos materiais e dispositivos que operem de forma otimizada em condições extremas, contribuindo para o avanço da engenharia aeroespacial e da ciência dos materiais.

1.5 Estrutura do Documento

Todo o trabalho está estruturado da seguinte forma:

- **Capítulo 1:** Apresenta a motivação do estudo, seus objetivos e as contribuições da pesquisa. Contextualiza e valida a importância do estudo do composto escolhido e a importância do seu uso para a indústria por meio da análise de suas propriedades. Descreve também como se deu a estruturação da pesquisa, enfatizando o modelo de estudo proposto e as limitações das simulações encontradas na literatura.
- **Capítulo 2:** Desenvolve uma revisão sistemática como panorama para identificar pesquisas sobre aplicações do material proposto. Esse processo foi dividido em etapas de formulação de questões, definição de métodos e critérios de inclusão/exclusão. As questões são organizadas em Perguntas Gerais (PG), Específicas (PE) e Situacionais (PS). O resultado é a coleta e análise de novas informações que reduzem a incerteza de uma pesquisa independente.
- **Capítulo 3:** Aborda os fundamentos físicos da pesquisa como explanação sobre as principais propriedades a serem apresentadas: propriedades físicas, propriedades ópticas, propriedades térmicas e comparação com óxidos correlatos (ZrO_2 , HfO_2 , SiO_2);
- **Capítulo 4:** Expõe a metodologia baseada na DFT, os critérios de modelagem, os métodos computacionais utilizados para simular as propriedades esperadas, os parâmetros para a obtenção de dados.
- **Capítulo 5:** Discute e apresenta os resultados das simulações das fases trigonal e monoclinica do Al_2O_3 , com os parâmetros estruturais, a densidade de estados (DOS), propriedades ópticas e propriedades termodinâmicas de cada fase.
- **Capítulo 6:** Finaliza com as principais conclusões do estudo, acrescentando a comparação entre elas e suas devidas aplicações no setor aeroespacial, incluindo a expansão para aplicações emergentes e aplicações futuras.

1.5.1 Principais Contribuições

Submissão de artigo científico derivado dos resultados desta dissertação em periódico especializado.

Apresentação dos resultados no III Congresso Aeroespacial Brasileiro, por meio do trabalho “Electronic, Optical, Vibrational, and Thermodynamic Properties of Al_2O_3 : A Computational Approach for Aerospace Applications”.

Divulgação de resultados parciais na II Mostra de Pós-Graduação da UEMA, com o trabalho “Estudo DFT das Propriedades Ópticas da Fase Alfa da Alumina ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) para Aplicações Aeroespaciais”.

Participação em eventos científicos relevantes, incluindo SpaceWeek Nordeste 2024, ICAIC e IMMSEM.

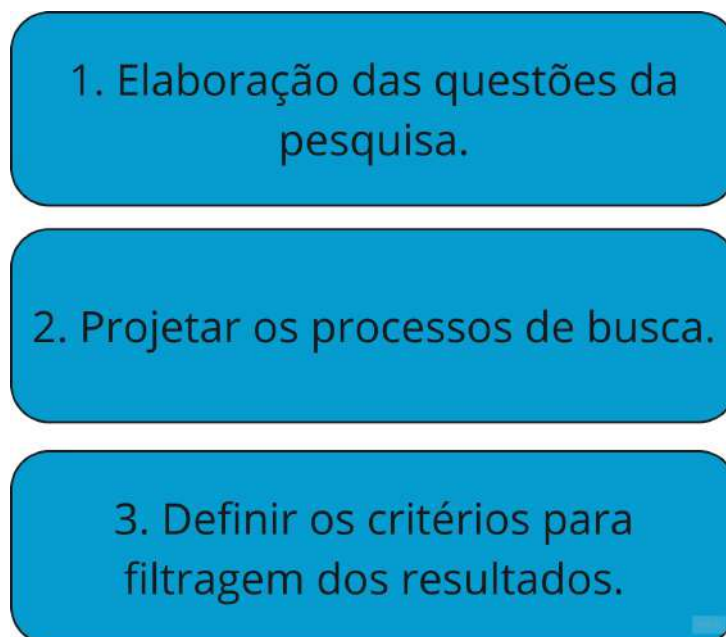
2 ESTADO DA ARTE

Neste capítulo, forneceu-se uma visão geral da perspectiva atual dos estudos de simulações de Óxido de Alumínio (Al_2O_3), com foco em suas propriedades estruturais, ópticas e termodinâmicas. As pesquisas selecionadas utilizam métodos matemáticos para analisar e investigar a estrutura eletrônica de sistemas para muitos corpos, o que permite a análise das propriedades de distribuição da densidade eletrônica, amplamente usada pela academia, indústria e universidades para explorar tópicos nos níveis atômico e eletrônico, que é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – Density Functional Theory).

O processo de observação e análise é fundamental para incorporar ideias-chave e avanços atuais na literatura, com o objetivo de reduzir o viés e aumentar a força das conclusões. Portanto, este capítulo busca identificar e descrever os diversos modelos que dão suporte ao desenvolvimento da pesquisa, enfatizando a contribuição das simulações já apresentadas à comunidade para a compreensão do Al_2O_3 e suas potenciais aplicações tecnológicas.

2.1 Questões da pesquisa

Esta pesquisa partiu da ideia de *mapping study* ou estudo de mapeamento, que é muito utilizada em pesquisas para organizar e classificar documentos de uma determinada área. Segundo Cooper (2016) [11], a *mapping study* é um método sistemático que coleta, analisa e organiza dados de diversas fontes (por exemplo, documentos, livros e outras comunicações) para identificar padrões, tendências e lacunas no conhecimento existente [16]. Diferencia-se por focar não apenas no resultado final, mas em todo o caminho que levou ao processo de análise, mapeando a publicação por título, autor, ano e método. Tal metodologia segue as seguintes etapas definidas na Figura 1.

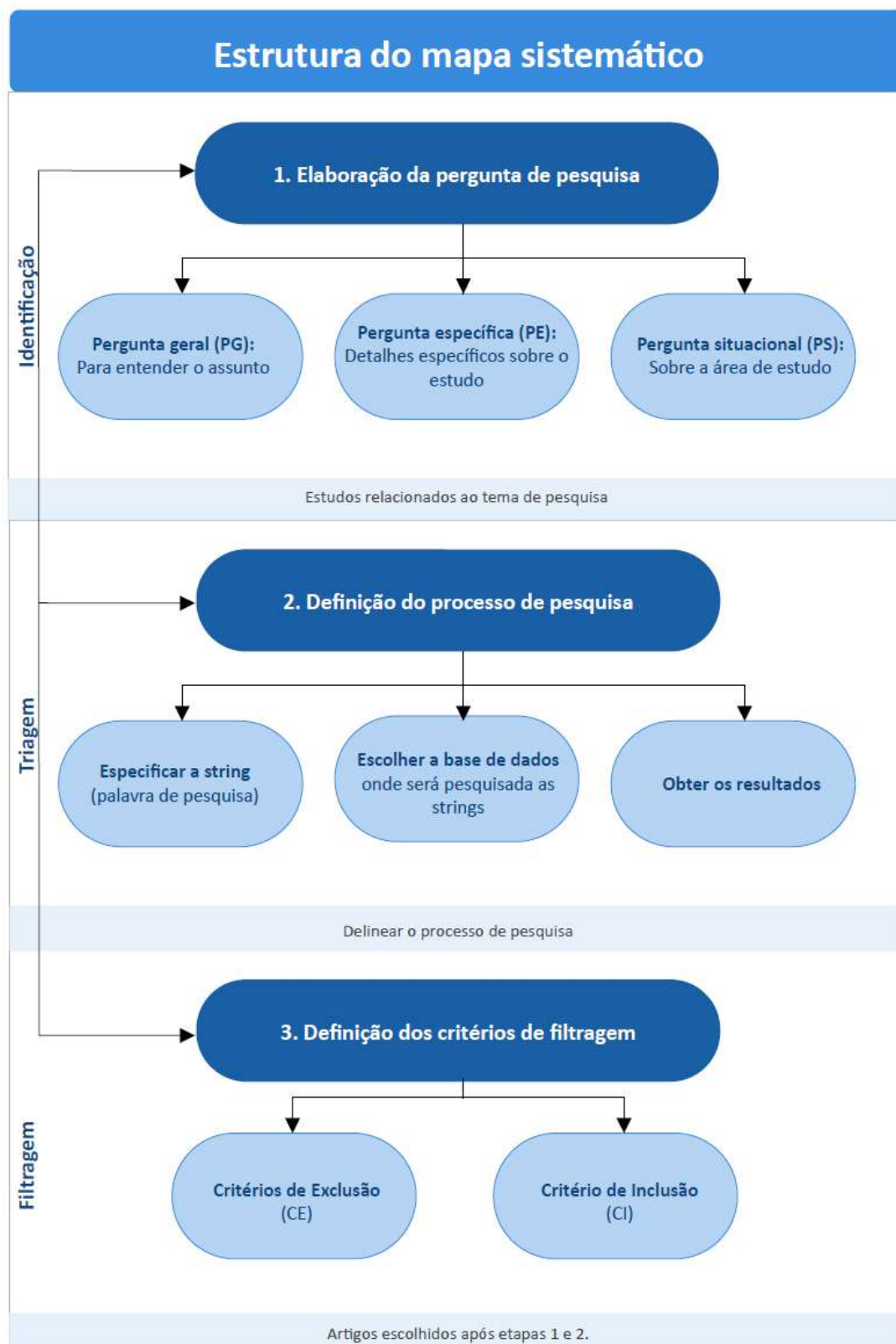
Figura 1 – Etapas para pesquisa “*mapping study*”.

Fonte: Elaborado pela autora, adaptado de [16].

Nessa etapa, elaboraram-se as questões da pesquisa e a busca de estudos que melhor se assemelham aos objetivos propostos. O processo de planejamento consiste em três etapas principais: identificação, seleção (triagem) e inclusão e exclusão (filtragem) de estudos relevantes à pesquisa [3]. A preparação e análise de estudos anteriores é muito importante para garantir que se tenha um bom entendimento da literatura científica relacionada ao tema. O processo começa com a definição de uma questão de pesquisa. Para Al_2O_3 , as principais questões dizem respeito à sua estrutura e abordagem computacional, seguidas pela teoria da densidade, parâmetros computacionalmente eficientes e lacunas na literatura quanto às suas potenciais aplicações no espaço. Definiu-se assim então a organização das questões de estudo: duas questões gerais (GP), duas questões específicas (PE) e duas questões estatísticas ou situacionais (PS) [11].

O mapa abaixo, Figura 2, modificado de SANTANA [3], retrata o esquema do fluxo de pesquisa ou, como chamado pelo autor, "Estrutura do mapa sistemático".

Figura 2 – Estrutura do mapa sistemático.



Fonte: Elaborado pela autora, adaptado de [17].

De forma clara, a questão geral (PG) da pesquisa tem por finalidade fundamentar o trabalho captando estudos publicados anteriormente, identificar quais são os trabalhos

semelhantes e avaliar os métodos usados para comparar as propriedades eletrônicas, estruturais, dentre outros. Essa etapa tem suma importância para embasar o estudo em questão. Já o objetivo da PE é explorar, com base no método DFT, as propriedades eletrônicas, estruturais e ópticas do material e suas aplicações aeroespaciais. Em última análise, o objetivo da PS é obter estatísticas sobre o desenvolvimento do método de pesquisa proposto, tais como as principais bases onde foram encontradas e as quantidades e locais das publicações. Essas questões estão listadas na Tabela 1 e foram elaboradas para examinar tendências emergentes na área que agreguem valor ao tipo de pesquisa.

Quadro 1 – Elaboração das perguntas de pesquisa PG, PE e PS.

Referência	Questões
Pergunta Geral (PG)	PG1: Qual a quantidade de trabalhos publicados tem como tema Al_2O_3 nos últimos 5 anos? PG2: Do resultado de PG1, quais abordam o DFT (Density Functional Theory) como metodologia computacional de análise?
Pergunta Específica (PE)	PE1: Do resultado de PG2, quais artigos apresentam resultados sobre as propriedades do Al_2O_3 em sua fase trigonal? PE2: Do resultado de PG2, quais artigos apresentam resultados sobre as propriedades do Al_2O_3 em sua fase monoclinica? PE3: Existem estudos comparativos que analisam simultaneamente as fases trigonal e monoclinica do Al_2O_3 ?
Pergunta Situacional (PS)	PS1: Em quais bases de dados, periódicos e países se concentram as publicações sobre o estudo do Al_2O_3 ? PS2: Qual tem sido a evolução anual das publicações relacionadas ao estudo do Al_2O_3 entre 2020 e 2025 para o setor de Engenharia Aeroespacial?

Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado de [17].

Além disso, o Quadro 2 oferece um panorama estruturado das fontes de dados essenciais empregadas no estudo, destacando os periódicos mais influentes em cada acervo. O que aprimora a solidez da análise bibliográfica, pois engloba indexadores de grande prestígio, a exemplo de Scopus, Web of Science e NASA ADS. Essa amplitude explicita o cuidado em estabelecer uma base teórica robusta, apta a embasar a análise sugerida.

Quadro 2 – Bases de dados da indexadora da pesquisa.

Repositórios	Principais jornais ou revistas
Scopus + WoS (Elsevier)	1. Ceramics International 2. Journal of the European Ceramic Society 3. Journal of the American Ceramic Society
Web of Science (WoS – Clarivate Analytics)	1. Journal of Materials Science 2. Journal of Applied Physics (AIP)
NASA ADS (Astrophysics Data System)	1. Journal of Materials Science 2. Journal of the American Ceramic Society 3. Aerospace Science and Technology

Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado de [16].

Nas bases que indexam periódicos científicos, como a Scopus, Web of Science e Nasa ADS, é possível buscar documentos usando vários campos de indexação, sendo que o título do artigo é um dos mais utilizados. Esse tipo de pesquisa é muito útil quando queremos encontrar um trabalho específico ou limitar os resultados a publicações que tratem diretamente do termo que estamos buscando.

O mecanismo de busca trabalha com os metadados que foram indexados antes de cada publicação. Esses metadados incluem o título, os autores, suas instituições, o resumo, as palavras-chave, o nome do periódico e o ano em que foi publicada a pesquisa. Ao escolher o campo “Título do Artigo”, a pesquisa se limita apenas ao título dos documentos, o que assegura uma maior precisão. Para isso, é possível usar os operadores booleanos, como AND, OR e NOT, colocando as expressões exatas entre aspas e utilizando símbolos de truncamento, como o asterisco “*”, que ajudam na busca.

Por exemplo, ao pesquisar " Al_2O_3 ", encontram-se apenas os artigos que têm exatamente essa palavra no título. Por outro lado, ao buscar " Al_2O_3 AND propriedades", você consegue acessar documentos que incluem várias versões do termo principal junto com a palavra "propriedades". Depois da etapa inicial, a base possibilita a aplicação de filtros extras, como o ano de publicação, tipo de documento, área de estudo, nome do periódico ou idioma, para qualificar ainda mais os resultados.

Essa abordagem garante a pesquisa com leque maior de informações sobre a literatura procurada e ao pesquisador, acesso não só ao artigo que ele procura, mas também a informações importantes, como o número de citações que o artigo recebeu e a importância da revista em que foi publicado. Esses aspectos são fundamentais para uma análise crítica da publicação.

2.1.1 Métodos de coleta de dados

Aqui introduziu-se o conceito de cienciometria, que, segundo Peter Schulz [18] é: "Buscar, medir e analisar a produção científica por meio de indicadores quantitativos, com

o objetivo de identificar padrões, tendências e o impacto da pesquisa". Para auxiliar esse processo, utilizamos os chamados Critérios de filtragem.

2.1.1.1 Critérios de filtragem

Os critérios de filtragem constituem uma etapa metodológica essencial em análises cienciométricas, pois definem os parâmetros de inclusão e exclusão dos documentos que compõem o corpo do estudo. Estabelecer tais critérios tem por finalidade garantir que o conjunto de publicações analisadas seja representativo, consistente com o escopo da pesquisa.

Dentre os principais critérios empregados, temos os temporais, que delimitam o período de análise com vistas a identificar a evolução das publicações em intervalos específicos; os linguísticos, que priorizam determinados idiomas, por sua predominância na comunicação científica internacional; de conteúdo, baseados em palavras-chave e "strings de busca" auxiliadas pelos operadores booleanos, estreitam ou ampliam a pesquisa de acordo com o alinhamento ao objeto investigado;

Outro critério são os tipológicos, que selecionam o tipo de documento, como artigos, revisões ou outros; de área de conhecimento, que restringem a busca a áreas vinculadas ao tema, como *Physics and Astronomy*, *Materials Science* e *Aerospace Engineering*; e o de base de dados, que dizem respeito à escolha das fontes de indexação utilizadas, a exemplo de Scopus, Web of Science, IEEE Xplore e ScienceDirect.

Para assegurar precisão e clareza na revisão, o Quadro 3 detalha os padrões de aceitação e rejeição empregados na escolha dos estudos. Os critérios de inclusão restringem o campo da análise a documentos atualizados (2020-2025) que investigam o óxido de alumínio (Al_2O_3) em campos como Física, Ciência dos Materiais e Engenharia, enfatizando simulações fundamentadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e usos aeroespaciais.

Por outro lado, as regras de exclusão visam remover estudos que fogem do período definido, que não empregam a abordagem DFT, que examinam fases diferentes das trigonal e monoclinica, ou que discutem o Al_2O_3 em cenários sem ligação com o ramo aeroespacial. Assim, o quadro demonstra o esforço para criar uma base de dados coerente e adequada aos intentos da pesquisa, reforçando a precisão e a importância dos achados alcançados.

Quadro 3 – Critérios de inclusão e exclusão.

Critério de Inclusão	Critério de Exclusão
CI1: O estudo deve contemplar a análise do composto óxido de alumínio (Al_2O_3) e estar publicado no período compreendido entre os anos de 2020 a 2025, vinculado às áreas de Física, Ciência dos Materiais e Engenharia.	CE1: Estudos publicados antes de 2020, artigos, teses e dissertações anteriores à data estabelecida, ou que não contenham em seu título principal menção ao composto estudado e não estejam vinculados às áreas afins ao estudo proposto.
CI2: O estudo deve abordar a temática do cálculo para a "Density Functional Theory".	CE2: Estudos que não abordam o formalismo DFT.
CI3: Trabalhos que utilizem simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para prever as propriedades do Al_2O_3 ? nas fases trigonal e monoclinica.	CE3: Estudos que não utilizaram as fases trigonal e monoclinica do Al_2O_3 ?
CI4: Estudos que comparem as propriedades do Al_2O_3 com outros materiais usados em aplicações aeroespaciais.	CE4: Trabalhos que analisam Al_2O_3 apenas para aplicações biomédicas, eletrônicas ou outras áreas não relacionadas ao setor aeroespacial.

Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado de [16].

2.2 Respostas das Questões de Pesquisa

2.2.1 Perguntas Gerais - PG's

As questões de pesquisa são essenciais para o planejamento de qualquer estudo científico, pois ajudam a definir claramente os objetivos a serem alcançados e a delimitar o escopo da análise. Estabelecer as perguntas centrais é fundamental para organizar a revisão sistemática. No estudo, as perguntas a serem respondidas durante esta etapa inicial são:

PG1: Qual a quantidade de trabalhos publicados tem como tema Al_2O_3 nos últimos 5 anos?

Em pesquisa na base “Lista de bases e coleções”, pelo título exato (Al_2O_3) ou (Dialuminium trioxide) ou (Aluminium oxide) ou (Coríndon) ou (Alumina), apenas artigos e papéis de conferência dos anos de 2020 a 2025 nas áreas de “Ciência dos materiais”, “Engenharia”, “Física e Astronomia”, encontramos:

• **Para o repositório Scopus + WoS (Elsevier) e os critérios CI1 E CE1, em dados por ano, temos:** 27.165 documentos.

O conjunto de dados da Tabela 1 foi consolidado após a aplicação dos critérios de filtragem CI1 e CE1, que excluía publicações anteriores a 2020 e artigos, teses e

dissertações que não mencionassem explicitamente o composto Al_2O_3 em seus títulos principais ou que não estivessem relacionados às áreas pertinentes à investigação proposta.

Tabela 1 – Dados por ano coletados dia 07/06/25.

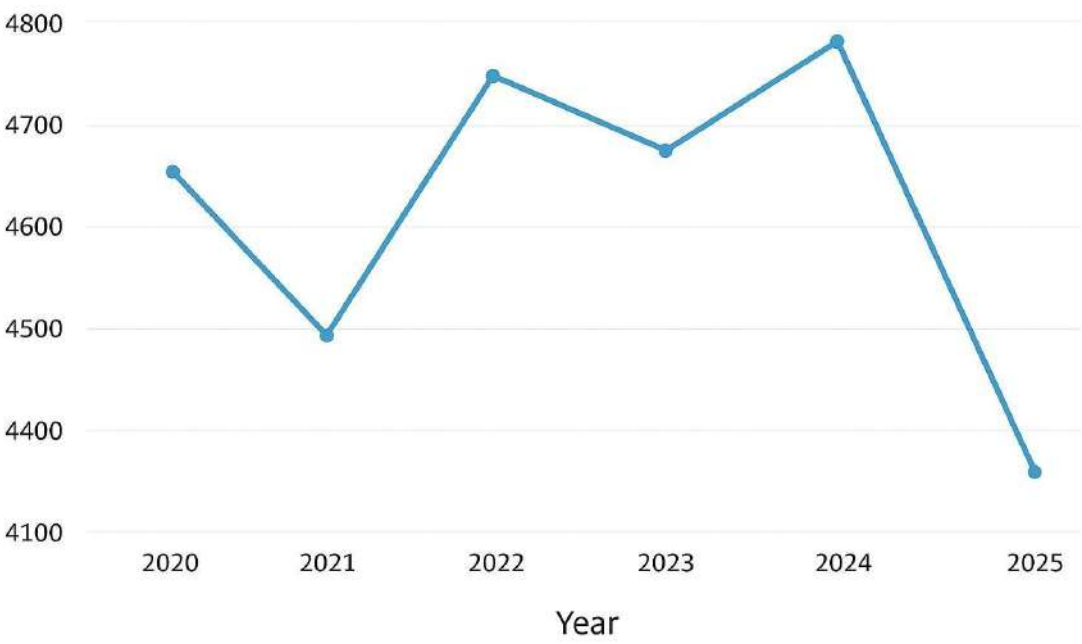
Ano↓	Documentos↑
2025	4165
2024	4755
2023	4611
2021	4342
2020	4580

Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

A análise anual mostra um volume significativo e bastante estável de publicações durante o período em questão, especialmente nos anos de 2023 e 2024, que se destacaram pelos maiores números de documentos. Esse comportamento reflete um interesse científico persistente e crescente pelo Al_2O_3 .

Já no gráfico 1 temos a trajetória ano a ano da quantidade de artigos sobre óxido de alumínio (Al_2O_3) catalogados nas plataformas Scopus e Web of Science (Elsevier) de 2020 a 2025.

Gráfico 1 – Número de documentos por ano sobre Al_2O_3 do Scopus + WoS (Elsevier).



Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

Dados por área temática:

Na Tabela 2, temos a distribuição por área temática das 27.165 publicações referentes ao composto óxido de alumínio, obtidas nos repositórios Scopus (Elsevier) + WoS (Elsevier), com os filtros estabelecidos.

Tabela 2 – Dados coletados da Plataforma Scopus + WoS (Elsevier) dia 07/06/25

Área temática↓	Documentos
Ciência dos Materiais	15 532
Engenharia	8 963
Física e Astronomia	8 371
Engenharia Química	7 833
Química	7 311
Energia	2 685
Ciência da Computação	2 248
Bioquímica, Genética e Biologia Molecular	837
Área temática	754

Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

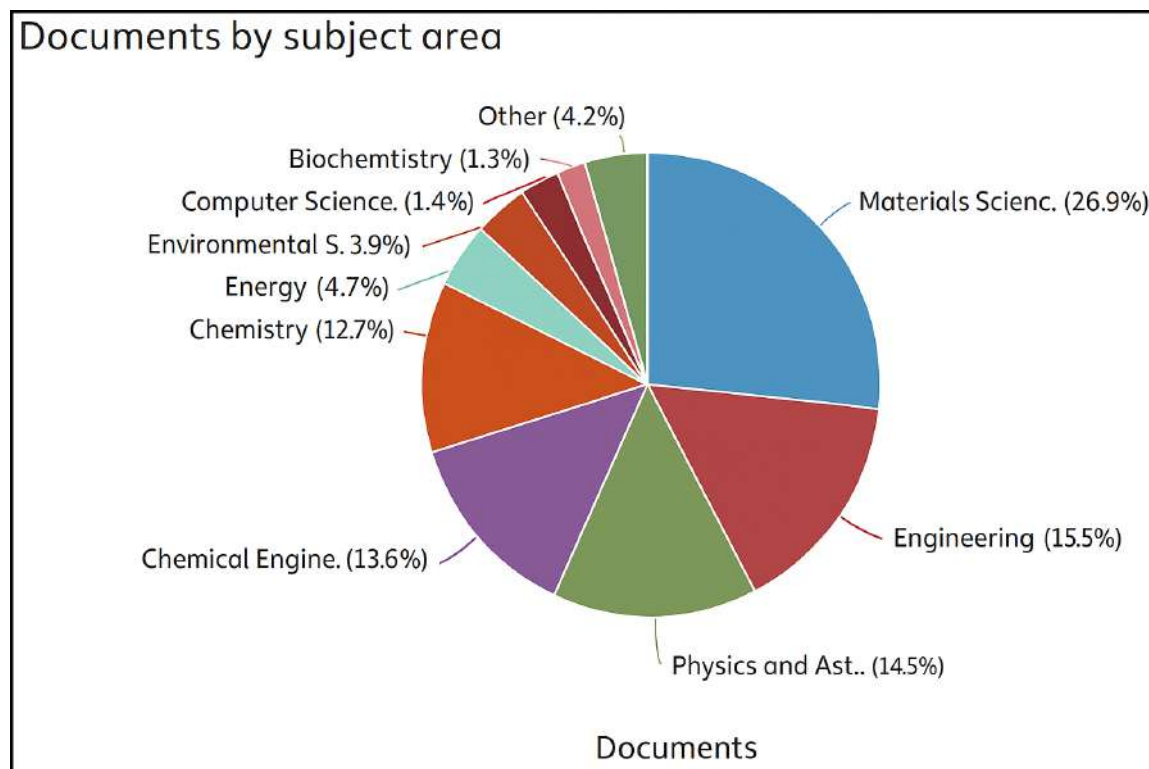
Percebe-se que a Ciência dos Materiais é a área com o maior número de publicações, somando 15.532 documentos, o que demonstra o papel central dessa área na investigação. Na sequência, aparecem as disciplinas de Engenharia (8.963 documentos) e Física e Astronomia (8.371 documentos), o que evidencia a importância do composto tanto em contextos tecnológicos quanto em pesquisas fundamentais que se baseiam na física do estado sólido e em abordagens computacionais. A Engenharia Química (7.833 documentos) e a Química (7.311 documentos) também são áreas de destaque, mostrando que o público se interessa por questões relacionadas à síntese, reatividade, estabilidade química e modelagem molecular do material.

Além disso, há uma quantidade considerável de documentos nas áreas de Energia (2.685 publicações) e Ciência da Computação (2.248 publicações), o que destaca o caráter interdisciplinar das investigações que envolvem o Al_2O_3 , em particular na criação de materiais funcionais e no uso de sofisticados métodos computacionais. Menos documentados estão Bioquímica, Genética e Biologia Molecular (837 documentos) e outros temas (754 documentos), sugerindo aplicações mais específicas ou ainda em desenvolvimento. No geral, a distribuição de temas confirma que a investigação está fortemente enraizada nas áreas de Física, Ciência dos Materiais e Engenharia, o que está em linha com o escopo e os objetivos desta pesquisa.

No Gráfico 2, temos como os artigos científicos sobre óxido de alumínio (Al_2O_3) se espalham pelas diversas áreas do saber, de acordo com o registro nas bases de dados Scopus e Web of Science (Elsevier). Notoriamente, a área de Ciência dos Materiais concentra o maior número de pesquisas (26,9%), seguida de perto por Engenharia (15,5%) e Física e Astrofísica (14,5%), o que atesta a importância do Al_2O_3 como um material-chave nesses campos.

Outras áreas também mostram um bom volume de trabalhos, como Engenharia Química (13,6%) e Química (12,7%), evidenciando a natureza multidisciplinar das investigações. Áreas adicionais, como Energia, Ciências Ambientais, Ciência da Computação e Bioquímica, aparecem com menor frequência, mas confirmam o vasto leque de utilizações do composto. Essa análise demonstra que o Al_2O_3 desperta interesse em muitos ramos da ciência, com maior ênfase naquelas áreas focadas no progresso de materiais de ponta e nas aplicações tecnológicas, com destaque para o setor aeroespacial.

Gráfico 2 – Percentual de documentos por área temática sobre Al_2O_3 do Scopus + WoS (Elsevier).



Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

Dados por Autor:

A Tabela 3 a seguir, por autor, exhibe os pesquisadores que mais publicaram sobre o composto óxido de alumínio de acordo com os filtros já mencionados. O autor Aneziris, C.G. ocupa a primeira posição, com 65 documentos, o que demonstra uma contribuição contínua

e sólida para o desenvolvimento do conhecimento científico sobre o Al_2O_3 , especialmente em relação à ciência dos materiais e suas aplicações tecnológicas de ponta.

Tabela 3 – Dados por autor coletados dia 07/06/25.

Autor↓	Documentos
Aneziris, CG	65
Li, Y.	55
Ding, D.	42
Huang, A.	42
Li, Y.	42
Xiao, G.	41
Gu, H.	40
Liu, C.	39

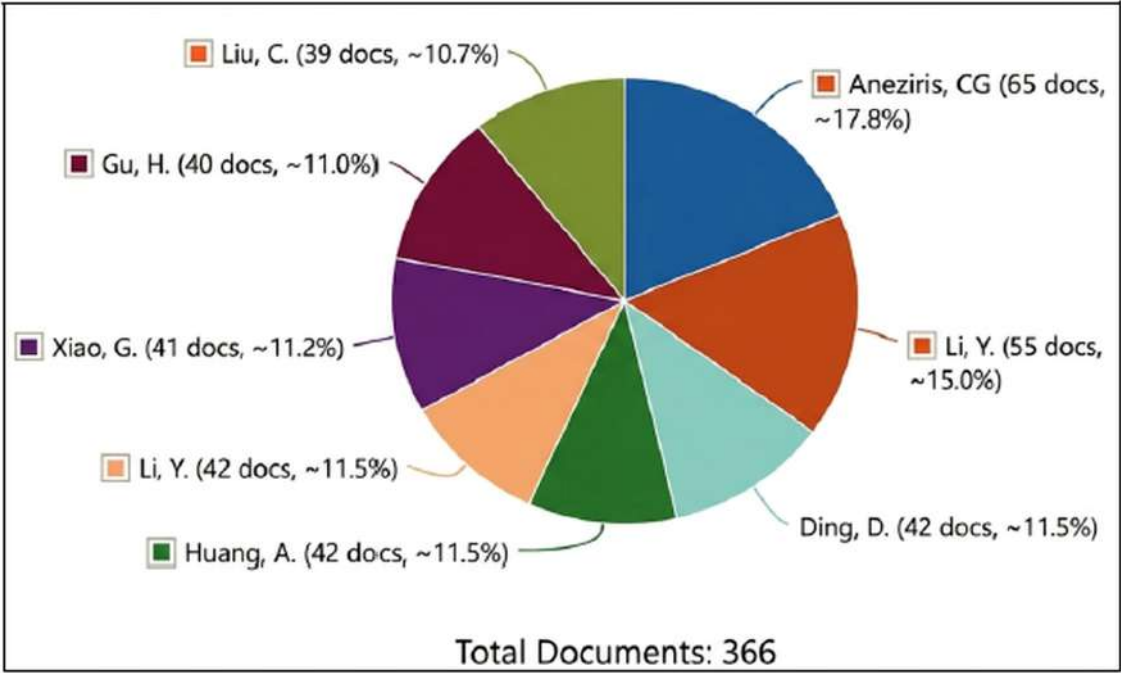
Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

Em seguida, outros autores se destacam, como Li, Y. (55 publicações), Ding, D. e Huang, A. (ambos com 42 publicações), além de Xiao, G., Gu, H. e Liu, C., que também têm um considerável volume de trabalhos. A frequência de autores com sobrenomes asiáticos, em particular chineses, indica a significativa contribuição de grupos de pesquisa situados na Ásia, que se firmou como um dos principais centros de produção científica nas áreas de física do estado sólido, ciência dos materiais e simulações computacionais.

Isso sugere a presença de núcleos de pesquisa consolidados que têm sido responsáveis por fomentar tanto os avanços teóricos quanto os aplicados no estudo do composto em questão. Esse padrão é típico de campos científicos que já atingiram um nível de maturidade, onde grupos especializados lideram investigações de maior relevância, muitas vezes em parceria com outras instituições ou em colaborações internacionais. Portanto, o levantamento por autor evidencia a importância e a continuidade das investigações acerca do Al_2O_3 nas temáticas que se coadunam com o escopo desta dissertação.

No gráfico 3, vemos essa distribuição em porcentagens da produção de artigos científicos entre os autores.

Gráfico 3 – Número de documentos por autor sobre Al₂O₃ do Scopus + WoS (Elsevier).



Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

Dados por Fonte de publicação:

Na Tabela 4, por fonte, são indicados os periódicos e anais que publicaram o maior número de documentos sobre o composto óxido de alumínio, de acordo com as informações obtidas no repositório mencionado, entre 2020 e 2025.

Tabela 4 – Dados por fonte coletados dia 07/06/25.

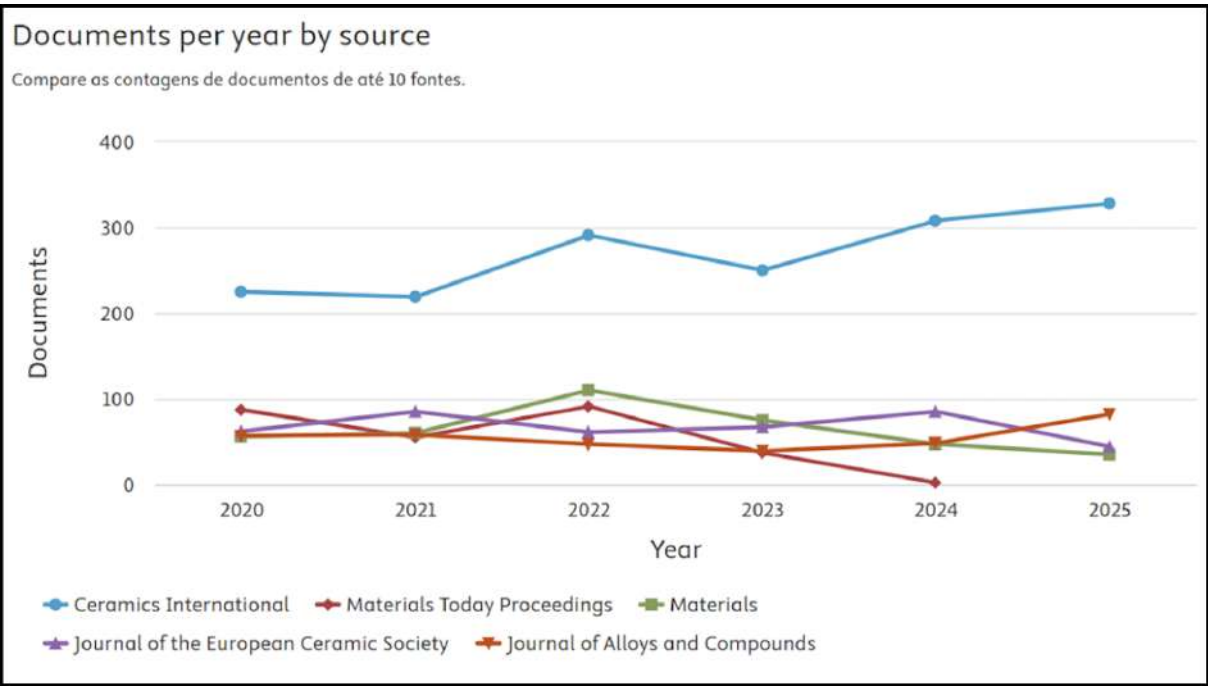
Fonte↓	Documentos↑
Cerâmica Internacional	1621
Revista da Sociedade Europeia de Cerâmica	404
Materiais	383
Revista de Ligas e Compostos	331
Anais do Materials Today	272
Combustível	268
Revista de Engenharia Química	264
Anais da Conferência Aip	259

Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

O periódico Cerâmica Internacional detém o maior número de publicações (1.621 documentos), o que sublinha sua importância na comunicação de pesquisas sobre cerâmicas avançadas e materiais funcionais. Além disso, a Revista da Sociedade Europeia de Cerâmica se destaca com 404 documentos, seguida pelo periódico Materiais, que possui 383 documentos, ambos sublinhando a importância da ciência dos materiais e da física aplicada na investigação. Os periódicos e anais especializados em engenharia, química e ciência aplicada, como a Revista de Ligas e Compostos, Materials Today Proceedings e os Anais da Conferência AIP, mostram como as investigações têm um caráter interdisciplinar e como o tema se firmou em publicações de importância internacional reconhecida na comunidade científica.

No Gráfico 4, vemos um comparativo da quantidade de artigos que saíram em diversas publicações indexadas entre 2020 e 2025. A revista Ceramics International destaca-se, mantendo o maior número de publicações durante todo o período analisado, com um aumento constante e notável, principalmente a partir de 2022.

Gráfico 4 – Número de documentos por ano e fonte de publicação sobre Al₂O₃ do Scopus + WoS (Elsevier).



Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

Dados por País:

Tabela 5 – Dados por país coletados dia 07/06/25.

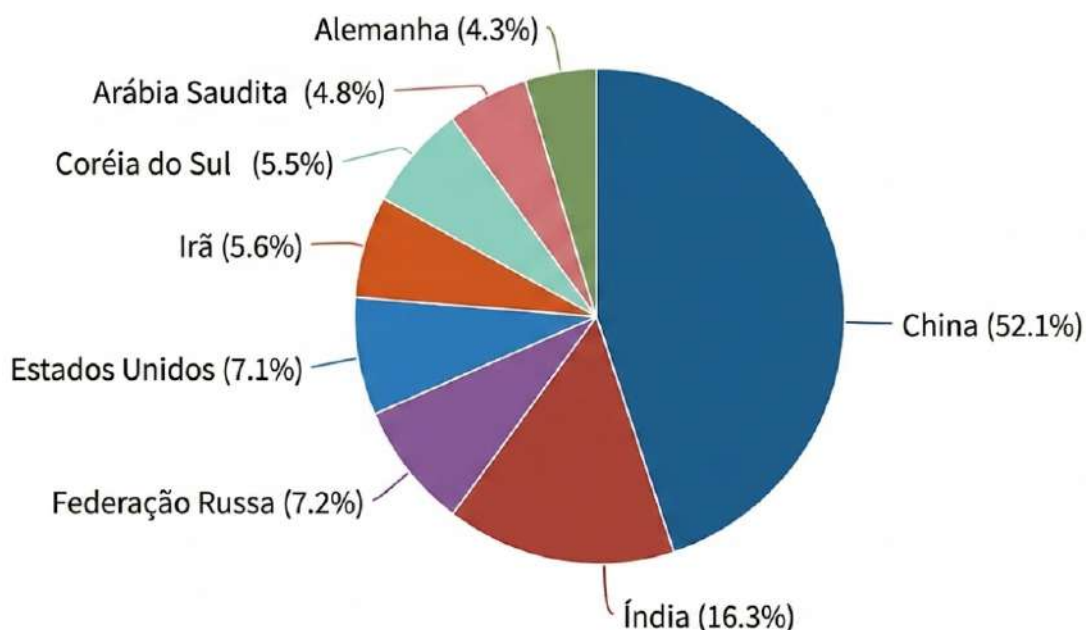
País/Território↑	Documentos
	10736
China	
	3359
Índia	
	1493
Federação Russa	
	1466
Estados Unidos	
	1158
Irã	
	1138
Coreia do Sul	
	987
Arábia Saudita	
	877
Alemanha	

Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

Fica evidente o destaque da China de maneira significativa na produção científica sobre o Al_2O_3 , com 10.736 documentos, ressaltando sua posição crucial no avanço das pesquisas nas áreas de ciência dos materiais, física do estado sólido e aplicações tecnológicas. Depois vêm a Índia (3.359 documentos), a Rússia (1.493 documentos) e os EUA (1.466 documentos), o que sugere a existência de polos consolidados de pesquisa que se distribuem entre a Ásia, a Europa Oriental e a América do Norte. Também há contribuição significativa de países como Irã, Coreia do Sul, Arábia Saudita e Alemanha, o que evidencia o caráter global e competitivo das pesquisas.

A distribuição geográfica aqui apresentada ressalta a internacionalização do assunto e o foco das investigações em nações que investem significativamente em ciência, tecnologia e inovação, alinhando-se ao propósito desta dissertação.

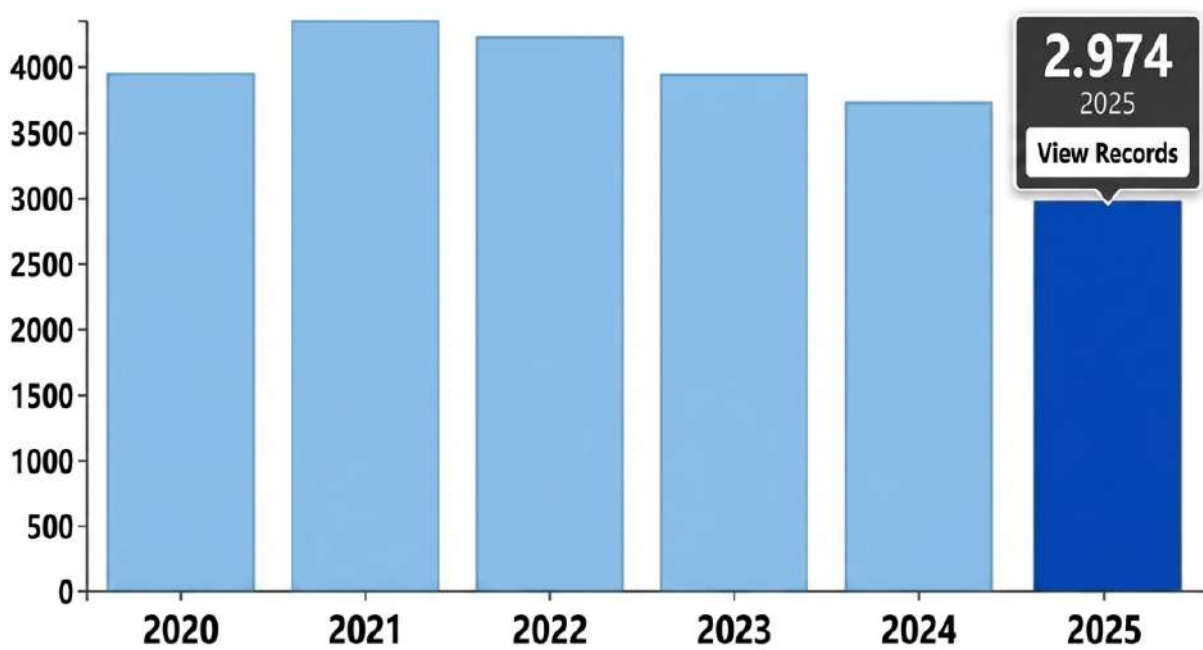
Apresentada visualmente, a proporção de estudos em cada nação demonstra o domínio chinês, que responde por mais da metade do total (52,1%). Logo após, nota-se a relevância da Índia (16,3%), enquanto Rússia (7,2%), Estados Unidos (7,1%), Irã (5,6%) e Coreia do Sul (5,5%) exibem contribuições medianas. Arábia Saudita (4,8%) e Alemanha (4,3%) finalizam o quadro com taxas inferiores.

Gráfico 5 – Número de documentos por país sobre Al_2O_3 do Scopus + WoS (Elsevier).

Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

• Para o repositório Web of Science (WoS – Clarivate Analytics) e os critérios CI1 E CE1, temos:

No Gráfico 6, vemos a quantidade de produção por ano no repositório Web of Science (WoS – Clarivate Analytics).

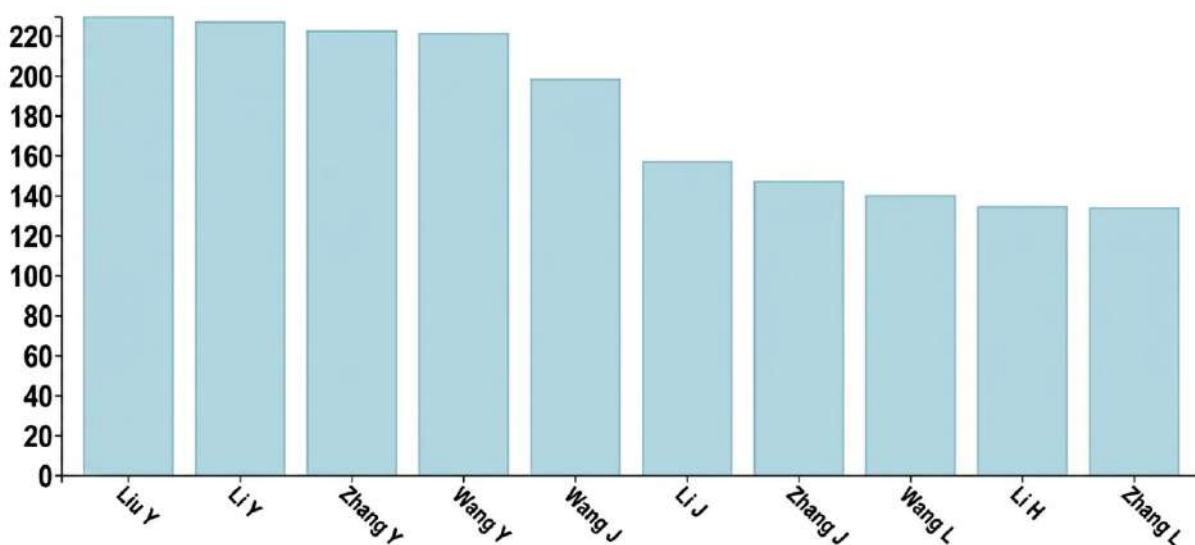
Gráfico 6 – Número de publicações por ano sobre Al_2O_3 do Web of Science.

Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

Um ponto importante que o gráfico acima ilustra é a evolução anual do número de publicações, apontando uma produção científica constante durante o período em análise (2020–2025), com algumas variações entre os anos e a preservação de um número significativo de publicações, concordando com os dados anteriormente apresentados, de acordo com os critérios metodológicos já estabelecidos.

Já o gráfico 7 exibe a distribuição do número de publicações por autor no repositório Web of Science.

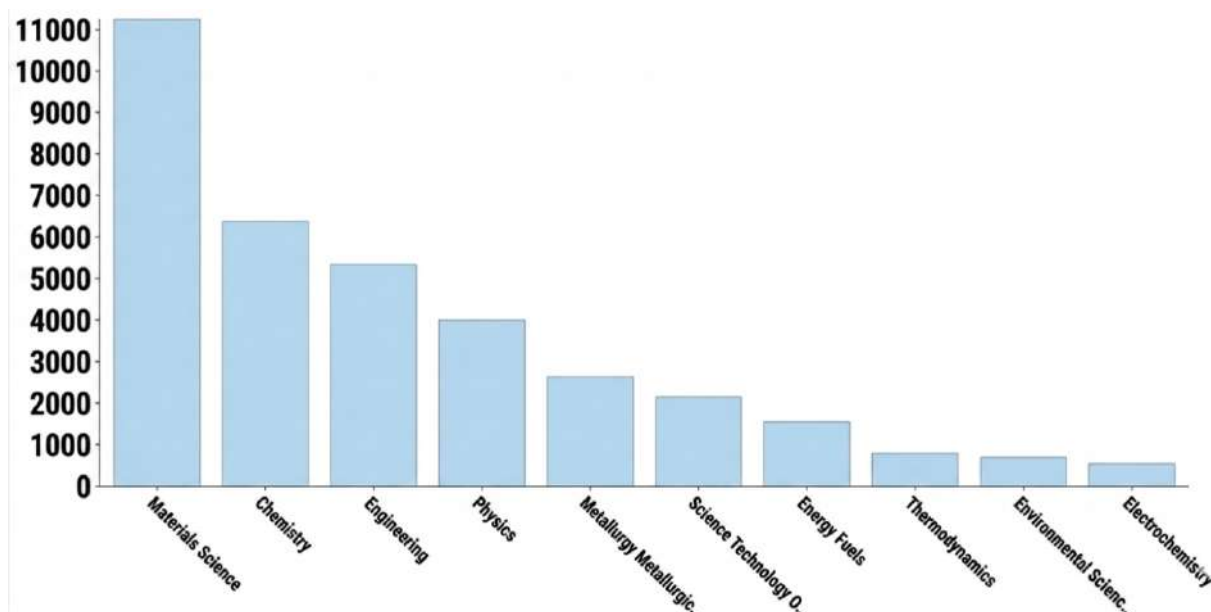
Gráfico 7 – Número de publicações por autor sobre Al_2O_3 do Web of Science.



Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

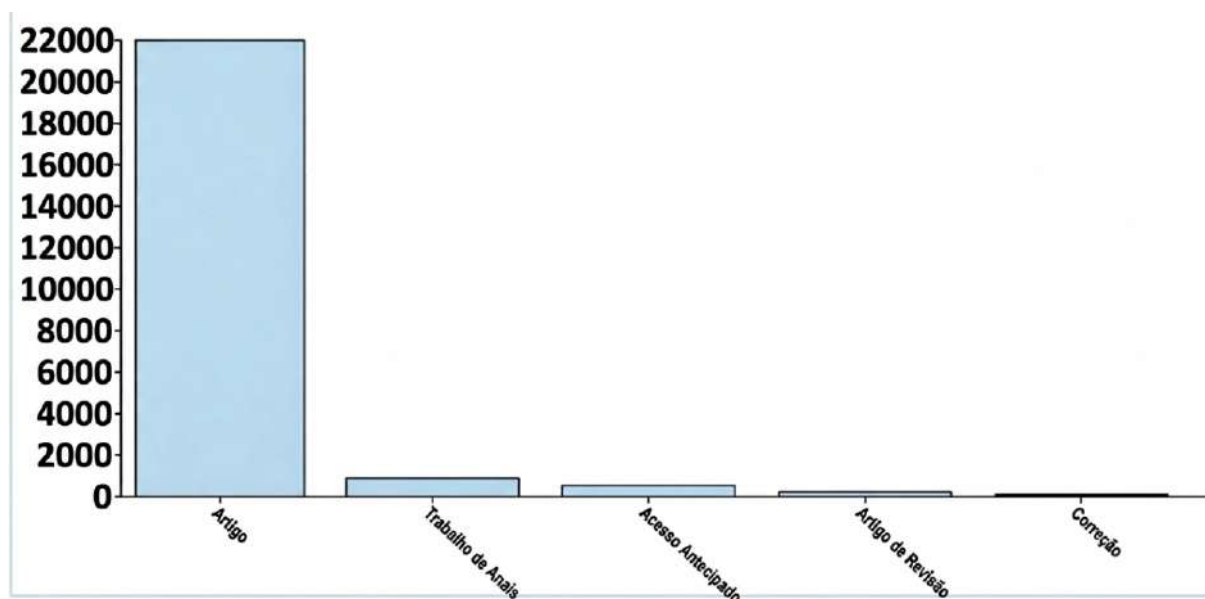
Evidencia-se que a maior parte da produção científica sobre o composto, conforme os critérios metodológicos estabelecidos, está nas mãos de pesquisadores chineses, como LiY, já citado na coleta de dados da base anterior.

Na sequência, o gráfico 8 de publicação por área do repositório Web of Science reafirma a primazia da Ciência dos Materiais no que tange às publicações sobre o composto Al_2O_3 , o que sublinha o papel central dessa área na investigação das propriedades, modelagem e aplicações do material.

Gráfico 8 – Número de publicações por áreas sobre Al_2O_3 do Web of Science.

Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

No Gráfico 9 abaixo, observa-se que a maior parte da produção está concentrada em artigos científicos, o que caracteriza o tipo de documento mais comum no repositório Web of Science, evidenciando que as publicações sobre o composto se concentram, na sua maioria, em publicações revisadas por pares, seguindo os critérios metodológicos já definidos para o período de análise.

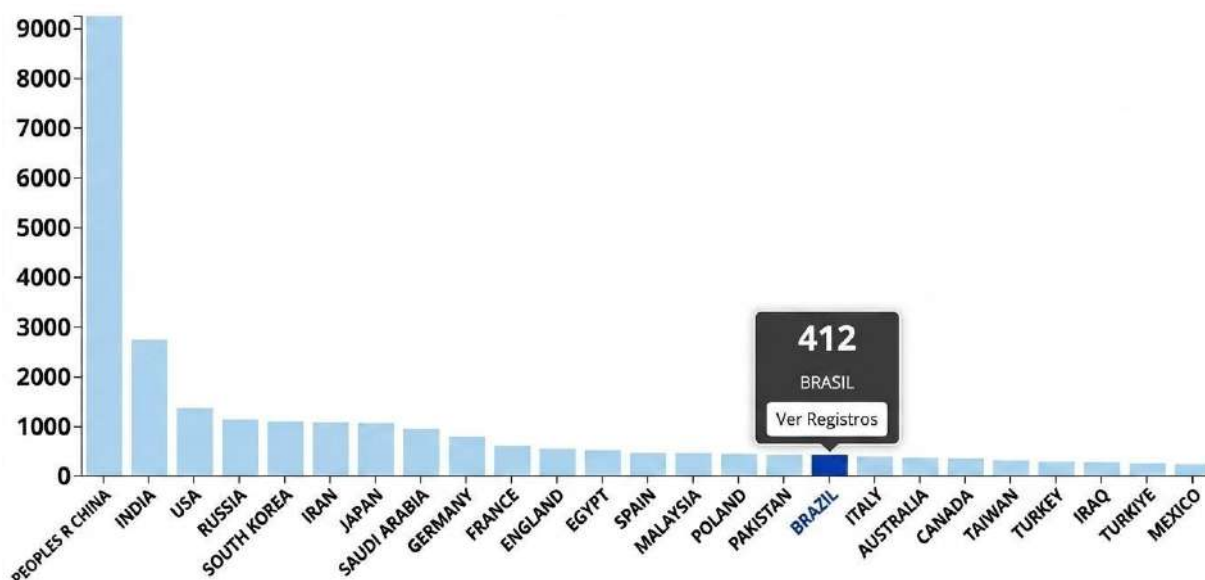
Gráfico 9 – Número de publicações por tipo sobre Al_2O_3 do Web of Science.

Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

Na abordagem por país, gráfico 10, notamos que no repositório Web of Science

evidencia que a maior parte das publicações a respeito do Al_2O_3 está realmente na China, conforme dados anteriores. Nessa base de dados foi possível também verificar a posição do Brasil com relação a estudos do composto em questão, onde ele aparece na 17.^a posição, com 412 publicações, o que denota uma contribuição significativa, ainda que proporcionalmente menor.

Gráfico 10 – Número de publicações por país sobre Al_2O_3 do Web of Science.

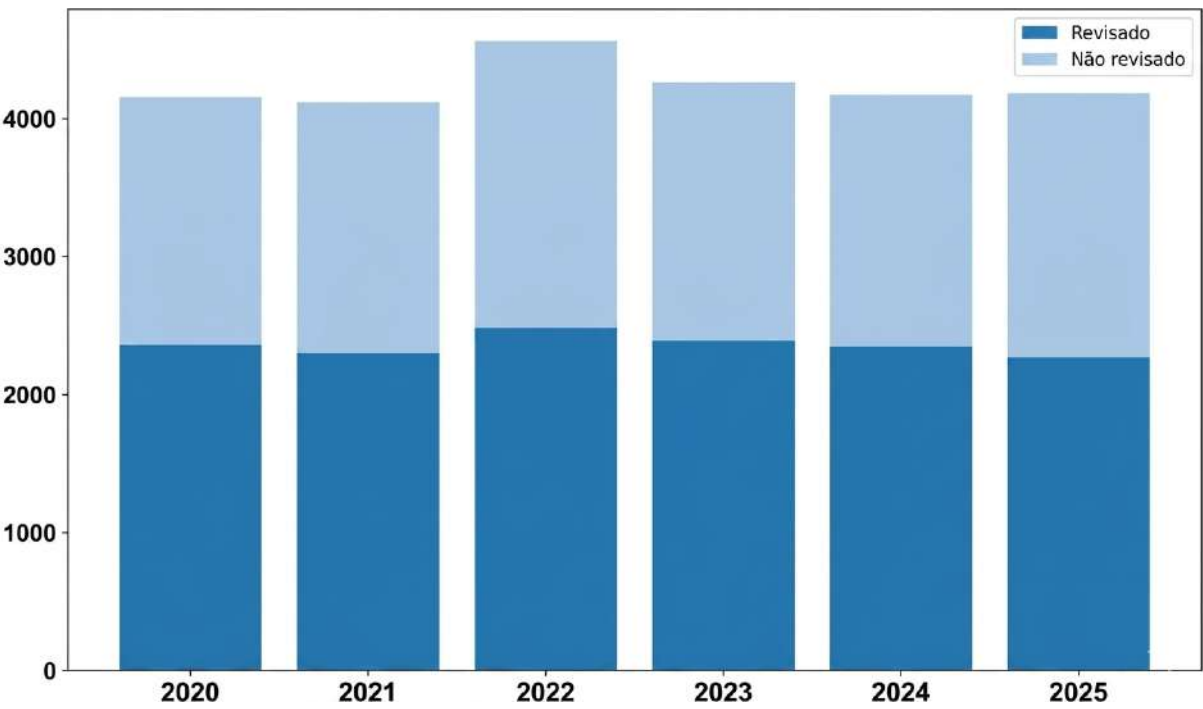


Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

- Para o repositório SAO/NASA Astrophysics Data System (ADS) e os critérios CI1 E CE1, temos:

Na plataforma em questão, publicou-se uma média de cerca de 4.200 trabalhos por ano sobre o tema, sendo que aproximadamente metade deles passou pelo processo de revisão por pares, o que evidencia um interesse científico constante e de qualidade na área.

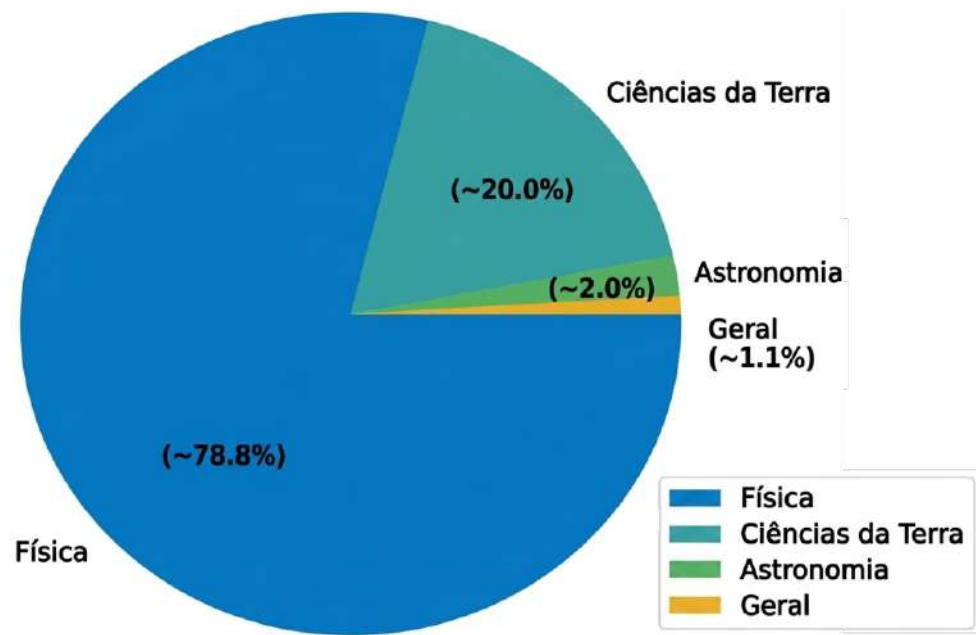
Gráfico 11 – Número de publicações por ano sobre Al₂O₃ da NASA.



Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

Observando o Gráfico 12, identifica-se que a maior parte das publicações sobre o assunto na base da NASA se encontra na área da Física, totalizando cerca de 14.000 trabalhos, enquanto as Ciências da Terra possuem em torno de 3.500 publicações, o que demonstra o intenso interesse e domínio da pesquisa envolvendo Al₂O₃ por parte da comunidade científica física.

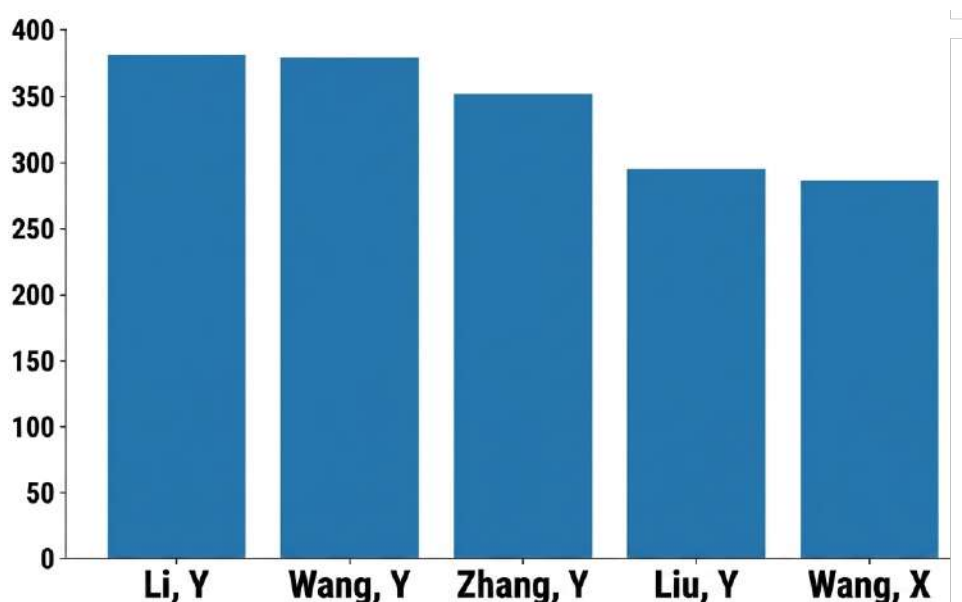
Gráfico 12 – Percentual de publicações por área sobre Al₂O₃ da NASA.



Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

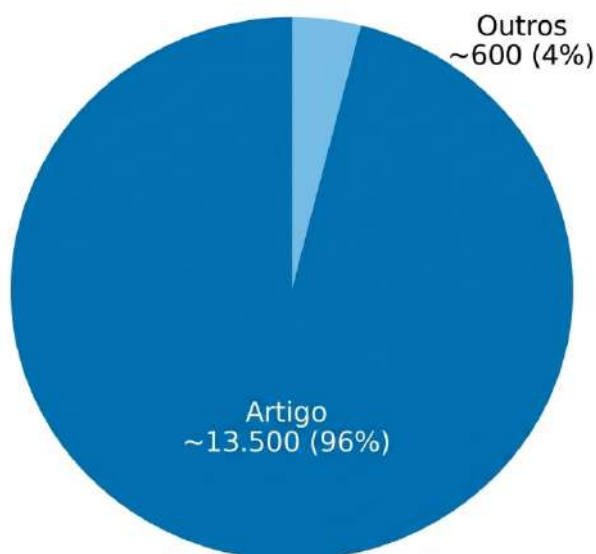
No Gráfico 13, os autores que mais publicaram sobre o tema continuam sendo Li, Y. e Wang, Y., ambos com aproximadamente 380 artigos, seguidos por Zhang, Y., Liu, Y. e Wang, X., o que demonstra que uma quantidade significativa de estudos sobre o tema, mesmo em bancos como o da NASA ADS, é liderada por pesquisadores da China.

Gráfico 13 – Número de publicações por autor sobre Al_2O_3 da NASA.



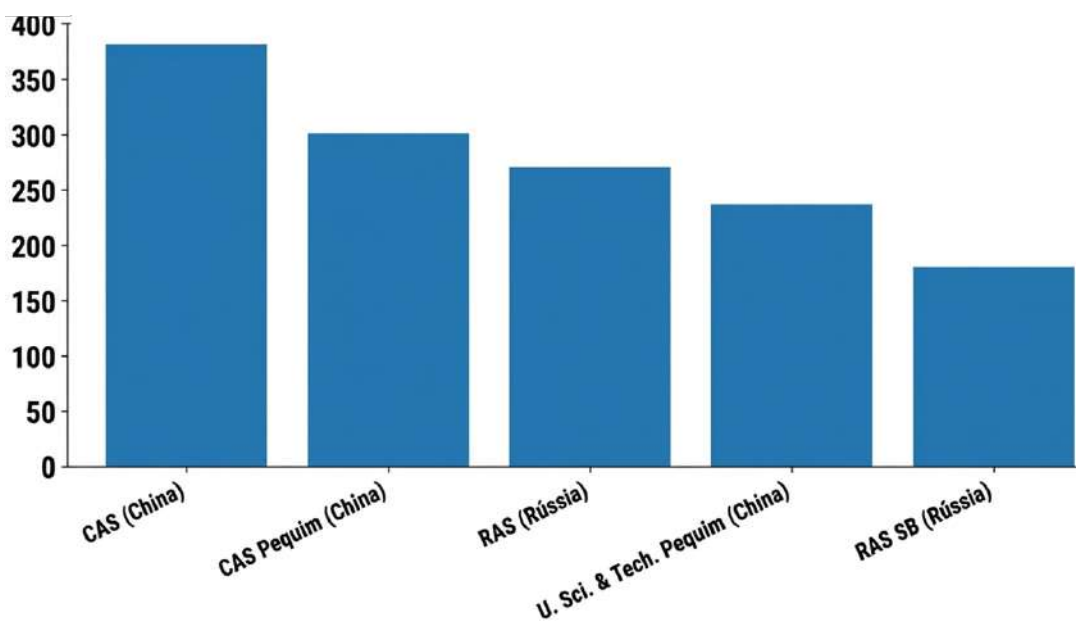
Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

No gráfico 14 abaixo, é apresentada a distribuição por tipo de publicação, evidenciando que a grande maioria dos documentos publicados sobre o tema em questão são artigos científicos, com mais de 13 mil registros, enquanto outras categorias aparecem de maneira muito menos frequente, com menos de mil publicações. Isto evidencia como o assunto está fortemente consolidado, em termos acadêmicos e científicos, nas principais bases de dados.

Gráfico 14 – Número de publicações por tipo sobre Al_2O_3 da NASA.

Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

As publicações estão distribuídas entre várias instituições, sendo que a Chinese Academy of Sciences (CAS) ocupa a posição de maior contribuição de estudos sobre o tema, como podemos perceber no gráfico 15, seguida por outras instituições da China e da Rússia, o que sublinha a predominância desses países nas investigações que envolvem o composto em questão.

Gráfico 15 – Número de publicações por fonte sobre Al_2O_3 da NASA.

Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de [19].

PG2: Do resultado de PG1, quais abordam o DFT (Density Functional Theory) como metodologia computacional de análise?

Foram feitas buscas nas bases Scopus (Elsevier), Web of Science (Clarivate Analytics) e NASA ADS para estimar o número de publicações nos últimos cinco anos (2020–2025) que tratam do óxido de alumínio (Al_2O_3) e empregam a metodologia computacional chamada Density Functional Theory (DFT). Os dados revelam cerca de 1.100 documentos no Scopus, 950 no Web of Science e 300 no NASA ADS, levando em conta todos os tipos de publicações indexadas. Foram realizadas buscas utilizando combinações de palavras-chave associadas ao Al_2O_3 e à DFT, aplicando filtros de ano para o intervalo em questão, e os números apresentados correspondem ao total individual de cada base, sem eliminação de duplicados.

2.2.2 Perguntas Específicas - PE's

PE1 - Do resultado de PG2, quais artigos apresentam resultados sobre as propriedades do Al_2O_3 em sua fase trigonal?

Do conjunto de publicações levantado na PG2, que diz respeito aos estudos do composto Al_2O_3 que usam a metodologia da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) como ferramenta computacional entre 2020 e 2025, foi feita uma filtragem adicional para localizar, de forma mais precisa, os trabalhos que se concentram nas propriedades do material na fase trigonal, que é a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (estrutura coríndon). O filtro adicional foi "AND ((alpha-Al2O3) OR ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) OR (corundum) OR (alpha alumina))". Ao final foram encontrados 38 artigos na base Scopus, 24 artigos na base Web of Science e 56 artigos na base NASA ADS que reportam resultados diretamente relacionados ao $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

PE2 - Do resultado de PG2, quais artigos apresentam resultados sobre as propriedades do Al_2O_3 em sua fase monoclinica?

Realizou-se, então, a busca visando à identificação de estudos que apresentassem resultados especificamente relacionados às propriedades do Al_2O_3 em sua fase monoclinica, associada à $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, levando em conta apenas abordagens computacionais que se baseiam na Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Para tanto, foi empregado o operador booleano AND ((theta-Al2O3) OR ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) OR (monoclinic)) nas bases de dados. Os dados encontrados mostraram que nenhuma das bases consultadas possui artigos que se dediquem exclusivamente à investigação apenas na fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ usando DFT no intervalo de tempo considerado. No entanto, há trabalhos de caráter experimental que se dedicam à caracterização dessa fase.

PE3 - Existem estudos comparativos que analisam simultaneamente as fases trigonal e monoclinica do Al_2O_3 ?

Do conjunto de publicações levantado na PG2, buscou-se especificamente, por meio de estudos comparativos, identificar aqueles que analisavam tanto as fases trigonal ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) quanto monoclinica ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) do óxido de alumínio. Foram encontrados 7 artigos na base Scopus, 2 na Web of Science e 5 na NASA ADS que discutem múltiplas fases do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, conforme os resultados obtidos. Entretanto, observou-se que essas pesquisas estão, em sua maioria, ligadas a investigações de caráter experimental, a análises que envolvem misturas de fases cristalinas ou a estudos de dopagem do material, nos quais várias fases coexistem. Computacionalmente, é evidente que os poucos estudos que aplicam DFT se focam na investigação de sistemas multifásicos ou dopados, sem que haja trabalhos que comparem de maneira direta, sistemática e exclusiva as fases trigonal e monoclinica do Al_2O_3 utilizando apenas DFT. Isso evidencia uma falta de pesquisa na literatura computacional, o que sugere que investigações comparativas mais aprofundadas entre essas fases cristalinas usando métodos *ab initio* podem ser possíveis.

2.2.3 Perguntas Situacionais - PS's

PS1 - Em quais bases de dados, periódicos e países se concentram as publicações sobre o estudo do Al_2O_3 ?

Segundo os dados, a maior parte da literatura sobre o óxido de alumínio é publicada nas bases de dados Scopus (Elsevier) e Web of Science (Clarivate Analytics), que reúnem as principais publicações sobre o assunto, além do NASA ADS, que é mais utilizado para artigos que tratam de física e simulações computacionais. Os periódicos em questão, como *Ceramics International*, *Journal of the European Ceramic Society*, *Materials* e *Journal of Alloys and Compounds*, evidenciam a relevância do estudo na área internacional. A distribuição geográfica das publicações se concentra em países como China, Índia, Estados Unidos, Federação Russa e Coreia do Sul, sendo a China o país que mais se destaca, resultado de significativos investimentos em pesquisa, desenvolvimento tecnológico e aplicações avançadas do Al_2O_3 .

PS2 - Qual tem sido a evolução anual das publicações relacionadas ao estudo do Al_2O_3 entre 2020 e 2025 para o setor de Engenharia Aeroespacial?

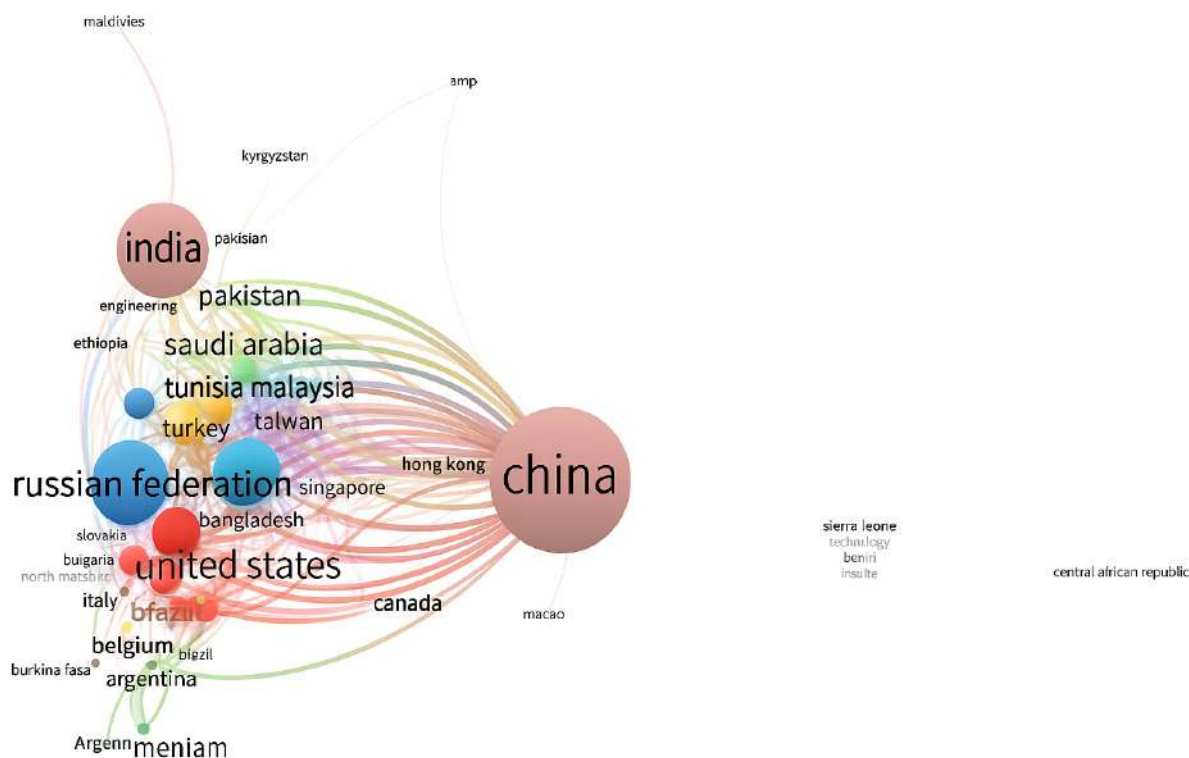
Entre 2020 e 2022, houve um aumento acumulado estimado de 10% a 15% nas publicações sobre o Al_2O_3 no contexto da Engenharia Aeroespacial, evidenciando a crescente ênfase nas investigações de materiais cerâmicos avançados para funções estruturais e de proteção térmica. Depois, de 2022 a 2023, nota-se uma leve diminuição, cerca de 5%, que é seguida por uma estabilização de 2023 a 2024, com uma variação de menos

de $\pm 2\%$, o que sugere que o tema está se consolidando. No ano de 2025, os dados indicam uma leve diminuição adicional, entre 3% e 5%, mas sem sugerir uma tendência de queda estrutural. De modo geral, entre 2020 e 2025, observa-se uma produção científica estável, com oscilações anuais pequenas e um contínuo interesse estratégico pelo Al_2O_3 em aplicações aeroespaciais, particularmente em relação ao desempenho térmico, durabilidade e modelagem computacional fundamentada na DFT (Teoria do Funcional de Densidade).

2.3 Redes bibliométricas

Para melhor demonstrar a situação atual sobre os estudos referentes ao composto Al_2O_3 . Construímos um mapa (Figura 19) que ilustra a colaboração internacional entre países, resultante da coleta de dados bibliográficos das bases referenciadas anteriormente no trabalho e que foram então analisados com o software VOSviewer (um software para construção de visualização de redes bibliométricas) [20]. Para a sua confecção, os registros são filtrados de acordo com os critérios metodológicos definidos. Exportados para o VOSviewer e, em seguida, importados para o software, no qual foi realizada a análise de coautoria por país.

Figura 18 – Mapa de visualização das redes bibliométricas amplo.



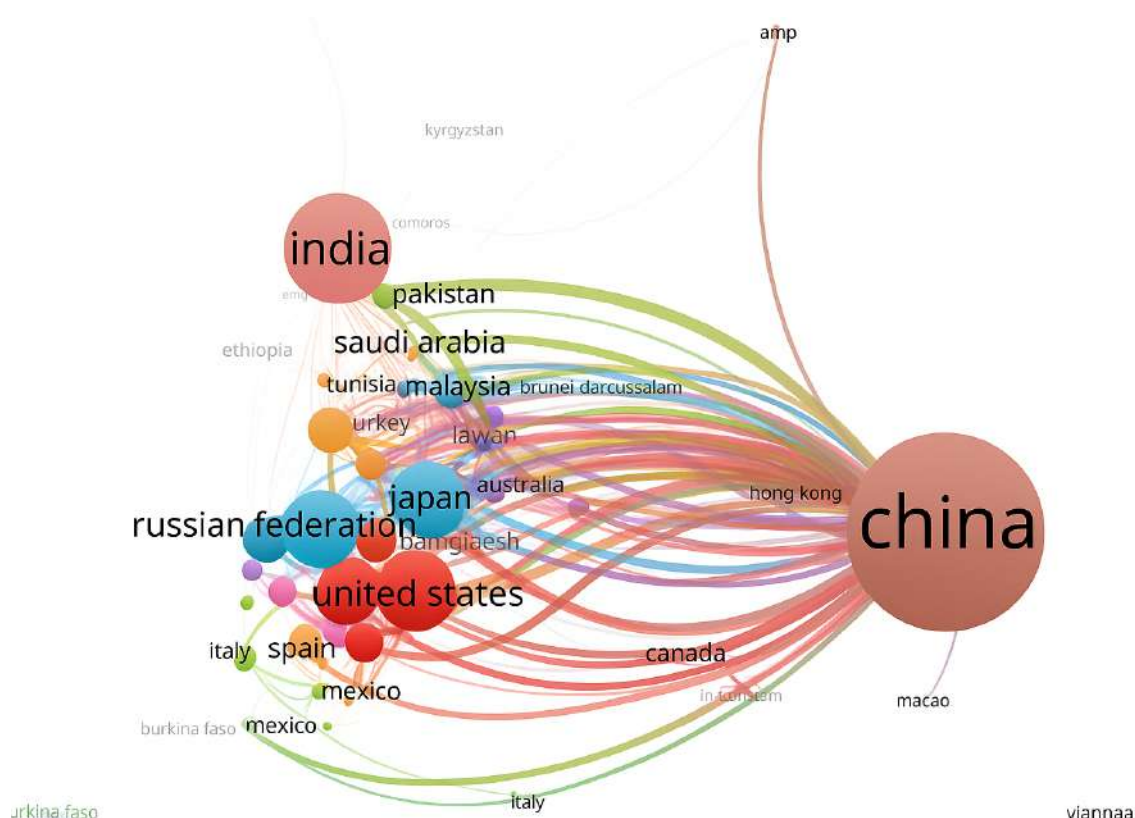
Fonte: Elaborado pela própria autora.

Em gráficos produzidos pelo VOSviewer, os nós simbolizam autores, palavras-chave

ou publicações, e o tamanho de cada nó reflete sua frequência ou importância na rede estudada. Os vínculos entre os nós, denominados arestas (edges), representam relações de coocorrência ou colaboração, e sua espessura indica a intensidade dessa relação: quanto mais grossa a linha, mais forte o vínculo. Os elementos se organizam automaticamente em clusters (agrupamentos), que são marcados por diferentes cores, cada um agrupando nós que possuem ligações mais fortes entre eles do que com nós de outros grupos, ressaltando afinidades temáticas, colaborativas ou metodológicas. Com isso, o gráfico facilita uma percepção clara e imediata das mais relevantes estruturas de inter-relação em um domínio da pesquisa, evidenciando núcleos temáticos, tendências que estão surgindo e eventuais lacunas investigativas.

Com base nos dados bibliográficos enviados ao VOSviewer, a imagem coletada mostra a evidência de que a China se destaca como o principal centro internacional da rede, com o maior número de publicações e de ligações a outros países, tendo uma posição claramente dominante. As ligações mais escuras ligam a China aos Estados Unidos, à Índia, à Rússia, ao Japão, à Arábia Saudita, ao Paquistão, à Malásia e ao Canadá, sinalizando parcerias científicas bastante consolidadas, densas e frequentes. Essa tendência demonstra que a produção científica chinesa em Al_2O_3 não é apenas volumosa, mas também está fortemente conectada a redes de pesquisa internacionais.

Figura 19 – Mapas de visualização de redes bibliométricas com foco na nuvem mais significativa de países.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Os EUA e a Rússia estão posicionados como polos secundários importantes, apresentando intermediários, nós de tamanho e várias conexões com a China e outros países europeus e asiáticos, como Itália, Espanha, México, Japão e Bangladesh. Em grande parte, a Índia também apresenta um nó muito grande e bem interligado com nações do Oriente Médio e do Sul da Ásia, como a Arábia Saudita, o Paquistão e a Tunísia, indicando um cluster regional bastante definido. Na Malásia, na Turquia, no Japão e em Taiwan, entre outros, esses países intermediários na rede conectam grandes centros de produção científica a grupos menores na região.

Os países emergentes, como Etiópia, Brunei Darussalam, Macau, Vietnã e Burkina Faso, estão representados por nós menores e com menos conexões, o que revela que sua participação na rede se dá principalmente por meio de colaborações com os países centrais. O mapa, então, não apenas retrata a quantidade de produção científica por país, mas também as colaborações em uma hierarquia, com centros dominantes, clusters regionais, países intermediários e atores periféricos, evidenciando como se dá a movimentação e a organização do conhecimento da internacionalização sobre o Al_2O_3 no intervalo em questão.

2.4 Lacuna de pesquisa

Com a análise cientométrica acima, observa-se que, apesar de o estudo do Al_2O_3 ter sido objeto de amplo estudo no que diz respeito às suas propriedades estruturais, térmicas e químicas, ainda há uma lacuna significativa na investigação de como o polimorfismo, em especial a comparação entre as fases trigonal (α) e monoclinica (θ ou outras menos estáveis), afeta suas propriedades eletrônicas e ópticas. A fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (coríndon) é amplamente utilizada em aplicações industriais e aeroespaciais, incluindo revestimentos térmicos, elementos estruturais e dielétricos. Entretanto, a monoclinica, que é uma fase menos comum, ainda não foi objeto de estudos sistemáticos, embora tenha um potencial tecnológico significativo, por ser uma fase menos estável.

O estudo cientométrico desse capítulo, fundamentado em bases de dados reais como o Scopus, Web of Science e NASA, ilustra como as publicações sobre esse composto estão se expandindo rapidamente, especialmente nos campos dos materiais, cerâmicas avançadas e dielétricos ópticos. O levantamento dos principais centros, autores e tópicos emergentes indica uma tendência internacional em busca de novos polimorfos e suas propriedades, o que evidencia a atualidade e a importância desta pesquisa.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Polimorfismo

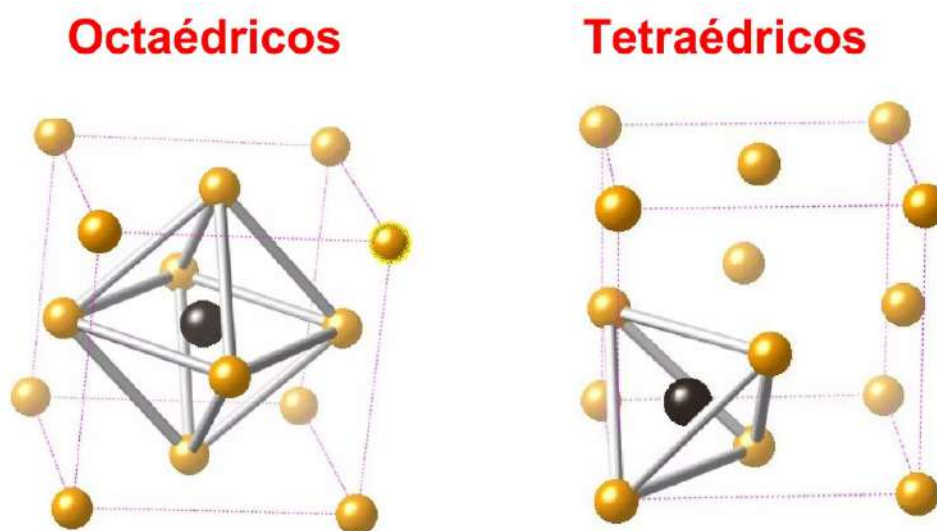
Polimorfismo é a habilidade de um mesmo composto químico se organizar em diferentes estruturas cristalinas [21], ou seja, capacidade de uma substância cristalizar em várias formas estáveis ou metaestáveis, como no caso do Al_2O_3 . Esses arranjos, conhecidos como polimorfos, têm a mesma fórmula química, mas estruturas cristalinas diferentes, levando a propriedades físicas, químicas e termodinâmicas que variam [22, 23]. No que diz respeito a materiais cerâmicos, essa particularidade assume uma importância ainda maior, pois pequenas modificações na estrutura podem impactar significativamente as propriedades ópticas, vibracionais, dielétricas e térmicas. Assim, o polimorfismo é uma chave para decifrar como a estrutura atômica afeta o comportamento de materiais [24, 23].

Em polimorfismo, a fase que se observa não é determinada apenas pela estabilidade termodinâmica, mas também pelas condições de formação, como temperatura, velocidade de aquecimento, pressão e ambiente químico. A transformação entre polimorfos quase sempre requer reorganização da rede, o que pode ser lento e gerar fases intermediárias [21].

3.1.1 Polimorfismo em Óxidos

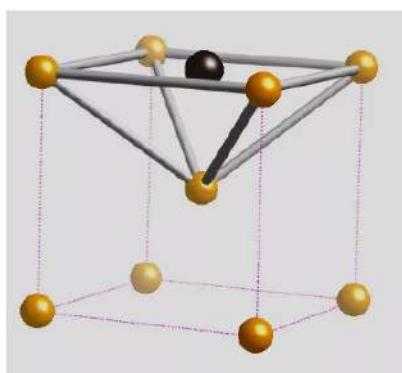
Devido à diversidade de geometrias que os cátions metálicos podem assumir ao se ligarem ao oxigênio, óxidos metálicos apresentam tendência ao polimorfismo [25]. Os cátions, conforme as condições de síntese, podem assumir diferentes configurações em sítios octaédricos e tetraédricos (ver Figura 20 e 21), resultando em várias fases. Alguns exemplos desse tipo seriam os polimorfos do ZrO_2 que apresenta fases monoclinica, tetragonal e cúbica, utilizado para base de revestimentos TBC (Thermal Barrier Coatings), revestimentos de barreira térmica, utilizado devido às mudanças volumétricas e estabilidade em alta temperatura [26]; o HfO_2 polimorfo de elevado ponto de fusão, empregado como material de alta constante dielétrica (high-k) na eletrônica [25]; o SiO_2 que ocorre como quartzo, tridimita, cristobalita e também como aerogéis amorfs, que são vitais para aplicações térmicas e aeroespaciais [27].

Figura 20 – Dimensões dos interstícios do tipo octaédrico e tetraédrico.



Fonte: Retirado de [28].

Figura 21 – Interstícios octaédricos.



Fonte: Retirado de [28].

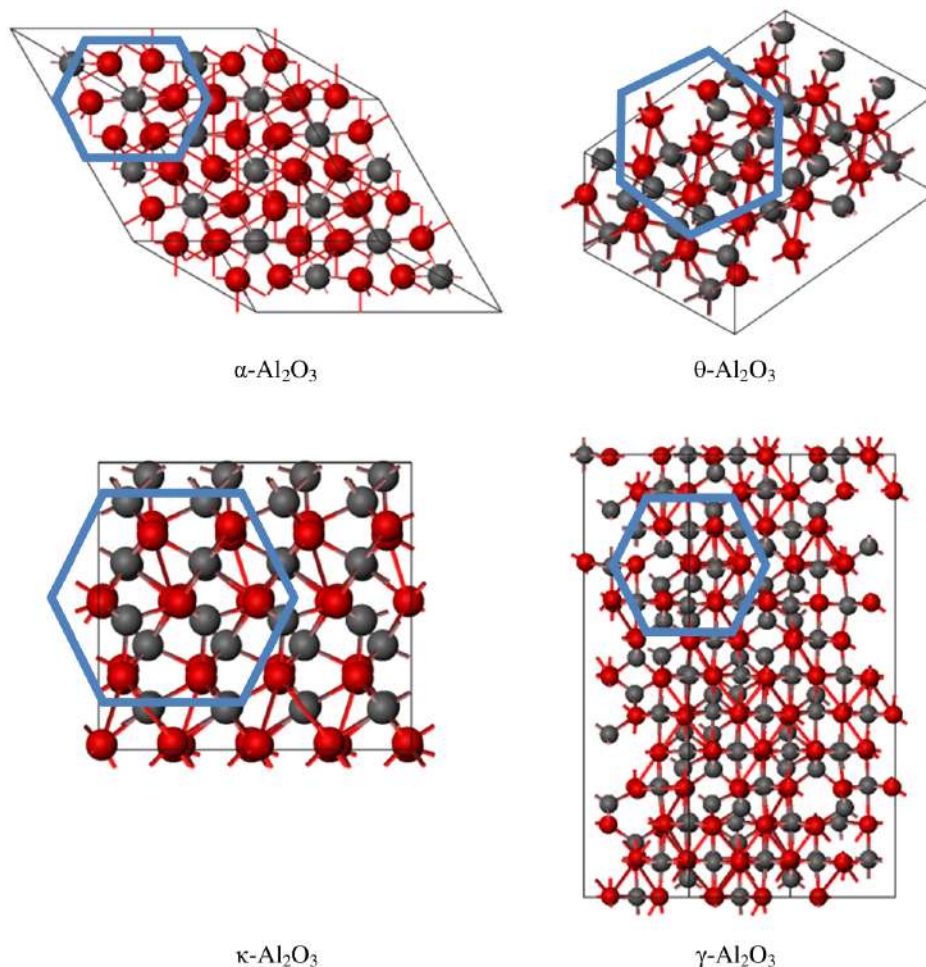
A variedade de formas nesses óxidos é resultado da reconfiguração das unidades estruturais e da luta entre a ordem e a desordem na estrutura [29].

3.1.2 Polimorfismo no Al_2O_3

O Al_2O_3 possui um dos sistemas polimórficos mais complexos e estudados entre os óxidos cerâmicos, originando várias fases cristalinas que podem coexistir ou se transformar com base na temperatura, pressão e umidade [30, 31]. A sequência típica de transformação das aluminas de transição é

$$\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \kappa \rightarrow \alpha, \quad (3.1)$$

como é amplamente discutido na literatura clássica das aluminas de transição [32, 33] e observado na figura 22, abaixo:

Figura 22 – Demonstração do polimorfismo no Al_2O_3 .

Fonte: Retirado de [34].

A fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (coríndon) é a forma mais estável do ponto de vista termodinâmico e a mais densa, tendo uma estrutura muito ordenada do tipo trigonal [30], como indicado também pelos dados posteriormente apresentados na Figura 26 deste trabalho.

O Al_2O_3 apresenta diferentes fases cristalinas; no entanto, as fases γ , δ , θ , κ são metaestáveis, ou seja, elas se formam primeiro. Ademais, essas fases demandam menos mobilidade dos íons para que se organizem, por isso surgem em condições de cinética mais rápida [30, 31].

O polimorfismo do Al_2O_3 pode ser compreendido como resultado da competição entre fatores energéticos, entrópicos e cinéticos. Como exemplo de energia, cita-se, para o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que tem maior estabilidade energética entre as fases do Al_2O_3 , pois possui a menor energia livre [31]; em entropia, observamos que as fases γ , δ , θ e κ apresentam maior desordem estrutural, o que as torna mais propensas a se formarem em temperaturas mais baixas [30] e, por fim, para cinética, para que as fases se convertam em α , é necessário um longo tempo de difusão de íons Al^{3+} e O^{2-} ; aquecimentos rápidos ou insuficientes deixam as fases de transição intactas [33].

Essas etapas manifestam-se, em sua maioria, durante a desidratação de precursores hidratados, como a boehmita (γ -AlOOH, um oxi-hidróxido de alumínio), a gibsite [Al(OH)₃, polimorfo estável do hidróxido de alumínio presente em bauxitas] e a bayerita [Al(OH)₃, polimorfo menos estável do hidróxido de alumínio], que, ao perder H₂O de forma gradual, provocam rearranjos na rede cristalina [30]. Quanto mais elevada a temperatura, mais intensa a reorganização estrutural e menos entropia, até que se atinge a estrutura altamente compacta da α -Al₂O₃.

Cada polimorfo do Al₂O₃ apresenta uma organização única, o que resulta em variações na densidade, no volume da célula unitária e nas propriedades físicas [31]: durante as transições, Al³⁺ instala-se em posições tetraédricas e octaédricas (Figura 22); na fase α , o Al³⁺ adota uma coordenação octaédrica rigorosa, resultando em mais rigidez e estabilidade.

As distintas características das fases polimórficas afetam propriedades como a densidade e volume da célula unitária; modos de vibração (fônons), espectros Raman/IR, propriedades ópticas, dielétricas e resistência ao calor.

A fase α -Al₂O₃ forma cristais na estrutura coríndon, que pertence ao grupo espacial $R\bar{3}c$. Nessa estrutura, os átomos de alumínio ocupam posições octaédricas, sendo coordenados por seis átomos de oxigênio, formando unidades AlO₆ levemente distorcidas. Os átomos de oxigênio se organizam em uma rede hexagonal compacta, onde apenas dois terços dos sítios octaédricos são ocupados pelos íons Al³⁺. Essa estrutura resulta em uma forte atração entre os íons de alumínio Al³⁺ e oxigênio O²⁻, dando ao material uma grande carga iônica e uma estrutura muito estável.

Por esse motivo, o polimorfismo do Al₂O₃ é vital para a indústria aeroespacial, uma vez que cada fase tem uma aplicação específica, desde catalisadores (γ -Al₂O₃) até camadas de proteção intermediárias (θ -Al₂O₃) e a proteção térmica extrema fornecida pela fase α -Al₂O₃.

3.2 Fundamentos Estruturais

Os sólidos cristalinos distinguem-se pela organização de seus átomos, íons ou moléculas, que se encontram dispostos de forma periódica e ordenada no espaço. A regularidade é um aspecto crucial da física do estado sólido, o que torna viável caracterizar o cristal utilizando a noção de rede cristalina, que consiste em um arranjo tridimensional e regular de pontos, cujas localizações correspondem às posições possíveis das unidades estruturais do sólido [30, 31].

Matematicamente, uma rede cristalina é caracterizada pelos vetores de translação [1]:

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (3.2)$$

em que n_1, n_2, n_3 são números inteiros, e $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ são os vetores primitivos da rede, que é o menor conjunto possível para representar a periodicidade capaz de gerar toda a rede por translação.

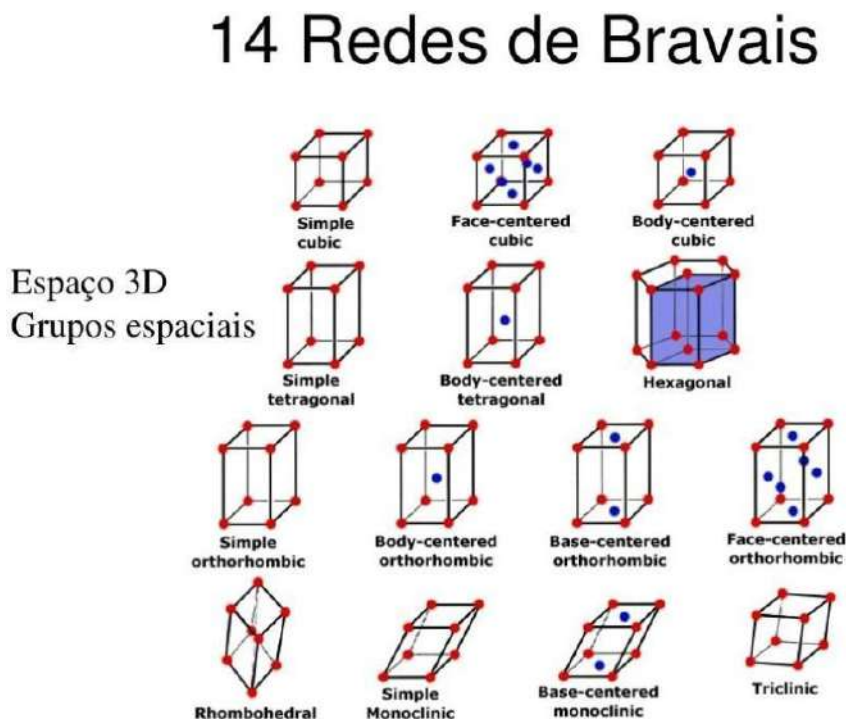
Ao longo de todas as direções cristalográficas, a célula unitária se repete periodicamente, formando o cristal completo. Essa célula é a menor fração que inclui todas as informações estruturais do material [31].

A rede matemática, quando unida a um motivo (basis) + o conjunto de átomos que se repete em cada ponto da rede = resulta na estrutura cristalina completa:

$$\text{Cristal} = \text{Rede de Bravais} + \text{Motivo (basis)}. \quad (3.3)$$

Segundo a classificação proveniente dos princípios de simetria espacial, existem somente 14 redes de Bravais tridimensionais (Figura 23), que se distribuem em sete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, hexagonal, trigonal, monoclinico e triclínico [30, 31]. A simetria da rede não é apenas uma característica geométrica; ela rege fenômenos essenciais, incluindo anisotropia mecânica, modos vibracionais, comportamento eletrônico e respostas ópticas.

Figura 23 – As 14 redes de Bravais.

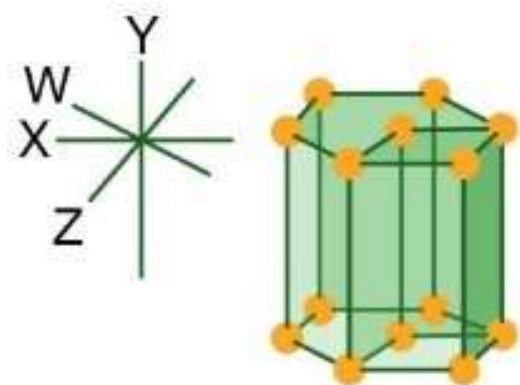


Fonte: Retirado de [35].

“Torna-se evidente nos materiais cerâmicos, nos quais o Al_2O_3 se insere, que a estrutura cristalina está intimamente relacionada às suas propriedades. A energia de ligação, a estabilidade termodinâmica e o comportamento vibracional da rede são funções das ligações iônicas e covalentes, dos arranjos de coordenação e das distâncias interatômicas [30, 31]. Portanto, para decifrar o polimorfismo em óxidos e suas implicações físicas, é crucial entender os princípios estruturais que o fundamentam.

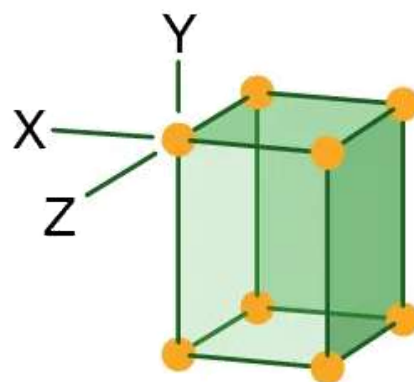
No caso do óxido de alumínio, a fase α (Al_2O_3 , coríndon) é trigonal (Figuras 22 e 25) e possui uma estrutura que se assemelha ao empacotamento hexagonal (Figura 24), onde os íons Al^{3+} preenchem dois terços das cavidades octaédricas entre os ânions O^{2-} . Essa configuração bastante compacta resulta em uma estabilidade considerável da fase α , o que se traduz em suas propriedades vibracionais, ópticas e térmicas [30, 31]. Diferentemente de outras fases polimórficas, como a monoclinica, que mostra distorções mais significativas nos poliedros, o que leva a mudanças nas frequências fonônicas, no índice de refração e na energia total da estrutura.

Figura 24 – Rede Hexagonal.



Fonte: Retirado de [36].

Figura 25 – Rede Trigonal.



Fonte: Retirado de [36].

Esse entendimento das redes cristalinas é, portanto, o alicerce teórico essencial para a aplicação de métodos computacionais de primeiros princípios. Onde os procedimentos funcionam com base em estruturas periódicas e dependem de uma descrição precisa da célula unitária, das simetrias e das posições dos átomos. Para abordar as fases trigonal e monoclinica do Al_2O_3 , é crucial entender os conceitos de periodicidade, simetria e redes de Bravais, conforme discutido por Kittel.

Com isso, neste capítulo, oferece-se a base estrutural sob a qual toda a investigação posterior se edifica, mostrando como variações cristalinas impactam diretamente nas características do material, o que é indispensável para se avaliar o polimorfismo e suas consequências no âmbito tecnológico.

3.2.1 Estrutura Cristalina

A forma trigonal do Al_2O_3 é a mais estável em termos termodinâmicos entre as várias fases do óxido em altas temperaturas. Sua estrutura cristalina pode ser entendida como um arranjo característico dos óxidos iônicos, onde íons de maior tamanho (O^{2-}) se organizam em um empacotamento compacto e íons menores (Al^{3+}) preenchem algumas lacunas. No coríndon, os ânions oxigênio formam uma rede hexagonal compacta distorcida (hcp) (Figuras 22 e 24), o que resulta em uma sequência ordenada de vacâncias que define a simetria da fase trigonal [31].

Essa organização resulta em uma estrutura em que cada átomo de alumínio está ligado a seis átomos de oxigênio, formando octaedros que são um pouco distorcidos. Por outro lado, os íons de oxigênio mantêm uma coordenação mais alta, que é característica de arranjos densos. A célula unitária obtida pertence ao grupo espacial $\bar{\text{R}}3\text{c}$ e os parâmetros de rede evidenciam um empacotamento compacto, que é o responsável pelas anisotropias observadas no material, que iremos abordar no [Capítulo 5 - Resultados obtidos](#). Conforme afirmam em seus trabalhos Callister e Rethwisch, tais estruturas são caracterizadas por uma grande resistência mecânica, um alto ponto de fusão e uma baixa difusividade iônica, o que é essencial para que a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ possua uma estabilidade térmica tão excelente como a descrita [30].

A distribuição de vacâncias, aliada à intensa ligação iônica entre Al e O, resulta em uma rigidez estrutural significativa e compressibilidade baixa no coríndon, o que é importante para sua aplicação em condições severas. Esses arranjos cristalinos também afetam as propriedades ópticas e vibracionais, já que a disposição dos sítios octaédricos e o empacotamento dos oxigênios controlam o comportamento dos modos fonônicos e a largura do gap eletrônico. Portanto, a organização cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a base de sua notável estabilidade físico-química, o que, por sua vez, justifica sua utilização em revestimentos cerâmicos, substratos eletrônicos e em aplicações no setor aeroespacial que exigem altos padrões de desempenho.

Estruturas cristalinas anisotrópicas

Quando se fala em materiais cristalinos anisotrópicos, significa que as características físicas, tais como expansão térmica, condutividade, módulo elástico ou resposta dielétrica, podem diferir dependendo da direção em que incidem dentro do cristal. Isso é consequência direta da organização atômica tridimensional do sólido [31]. Em materiais de estrutura simétrica, como as redes cúbicas, as propriedades do material são geralmente isotrópicas; por outro lado, em sistemas que apresentam simetria trigonal ou monoclinica, como no caso estudado, a falta de equivalência em direções resulta, de maneira lógica, em anisotropia. A fase trigonal ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), por exemplo, apresenta um empacotamento compacto e camadas de coordenação que não são uniformes ao longo de um de seus eixos. Assim, observa-se

que a simetria do material provoca variações evidentes entre as propriedades que são paralelas e as que são perpendiculares a esse eixo, o que leva a impactos da simetria em suas propriedades.

Outro ponto, além da anisotropia estrutural, é a alteração em sua estabilidade termodinâmica, característica fundamental para determinar sua utilização em condições extremas.

O Al_2O_3 na fase α é tido como o mais estável do ponto de vista termodinâmico, uma vez que possui a menor energia interna entre os polimorfos e uma rede de alta ordem. Mesmo fases com menor simetria, como as formas monoclinicas ou transicionais, tendem a ser metaestáveis, convertendo-se em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ quando expostas a temperaturas elevadas, como cita o Callister quando menciona as transformações de fase e a estabilidade de cerâmicas oxidantes [30].

Termicamente, o Al_2O_3 possui baixa difusividade térmica em algumas direções e uma notável estabilidade química. Conforme ambos os autores citados anteriormente elucidam [30, 31], as ligações fortes estão associadas a altos pontos de fusão e a uma notável resistência à degradação térmica.

Portanto, a estabilidade termodinâmica de Al_2O_3 , aliada a uma anisotropia cuidadosamente controlada, resulta em um material que se adapta bem a ambientes aeroespaciais, onde os gradientes térmicos e as tensões mecânicas mudam bastante, dependendo da orientação do componente ou revestimento, o que vamos comprovar em nossos resultados mais adiante [30, 31].

3.3 Importantes propriedades térmicas dos óxidos

Em materiais cerâmicos, particularmente nos óxidos, possuem comportamentos térmicos típicos, que são uma consequência direta da sua estrutura cristalina e do tipo de ligações químicas presentes. As propriedades térmicas essenciais, como capacidade térmica, expansão térmica e condutividade térmica, são, majoritariamente, consequências das vibrações da rede cristalina, que podem ser descritas por fônons (quantizações das vibrações da rede cristalina) [31]. Conforme a temperatura se eleva, uma maior quantidade de modos vibracionais é ativada, o que eleva a energia interna do sólido e define sua capacidade de armazenar calor.

A capacidade térmica, por exemplo, é a medida de quanta energia é necessária para aumentar a temperatura de um material. Nos óxidos, esse valor tende a ser alto, o que requer uma quantidade significativa de energia para promover a excitação dos modos vibracionais. A expansão térmica é, por sua vez, uma consequência da assimetria do potencial interatômico. Quando a temperatura se eleva, os átomos se afastam em

suas posições médias, levando o material a se expandir. As cerâmicas possuem, em geral, coeficientes de expansão térmica típicos que são menores do que os dos metais, em virtude da rigidez das ligações [30, 31].

A condutividade térmica, capacidade de conduzir calor, em cerâmicas é controlada principalmente pelas vibrações da rede cristalina, ou seja, pelos fônons, o que é uma propriedade crucial nesses cristais. Fônons transportam calor por meio das vibrações coletivas da rede [31]. No entanto, no caso de óxidos cerâmicos, imperfeições na estrutura, ligações robustas e as diferentes massas atômicas fazem com que esses fônons se dispersem, resultando em uma menor condutividade térmica. Essa propriedade torna muitos óxidos excelentes isolantes térmicos, e essa característica é utilizada em tecnologias que necessitam de barreiras contra o calor.

Em geral, as propriedades térmicas dos óxidos estão intimamente ligadas à força e à direcionalidade das ligações, bem como ao seu comportamento vibracional na rede. Conhecer essas propriedades é antecipar como diversos materiais se comportarão em situações de alta temperatura, choque térmico ou gradientes térmicos acentuados.

3.4 Comparação com óxidos correlatos (ZrO_2 , HfO_2 , SiO_2)

Óxidos correlatos são aqueles que, apesar de não possuírem a mesma composição química, apresentam semelhanças estruturais, eletrônicas ou funcionais, como o óxido em questão. Esses óxidos (ZrO_2 , HfO_2 e SiO_2) são cruciais para comparações significativas, uma vez que se comportam de maneira similar em questões de polimorfismo, estabilidade térmica, propriedades ópticas e aplicações em tecnologia.

Como já mencionado, os óxidos formam uma classe de materiais que são, em grande parte, estáveis do ponto de vista térmico e estruturalmente robustos, além de apresentarem uma variedade de propriedades eletrônicas e ópticas, o que os torna extremamente importantes em várias aplicações. Mudanças na estrutura cristalina, no tipo de ligação ou na massa atômica levam a diferenças significativas nas propriedades físicas, mesmo entre óxidos que, à primeira vista, parecem similares [30, 31]. Óxidos correlatos, como SiO_2 , ZrO_2 e HfO_2 ajudam a posicionar o Al_2O_3 dentro de uma família de óxidos que têm gerado considerável interesse científico e industrial.

O SiO_2 (dióxido de silício) especialmente nas formas quartzo e vidro de sílica, é conhecido por sua notável transparência óptica, estabilidade química e condutividade térmica extremamente baixa. As diversas formas polimórficas do SiO_2 possuem distintos arranjos dos tetraedros Si-O, o que altera as características vibracionais e ópticas do material [30]. No contexto aeroespacial, o SiO_2 é essencial na fabricação de aerogéis de sílica, materiais ultraporosos com condutividade térmica extremamente baixa, empregados como isolantes térmicos em sondas planetárias, veículos de reentrada e revestimentos criogênicos.

Graças à sua leveza e à sua resistência ao calor, ele é especialmente interessante para missões em que a relação entre peso e desempenho é fundamental. A baixa densidade e a estrutura amorfa ajudaram esses materiais a se espalharem na engenharia térmica extrema [31].

Com sua excelente resistência a altas temperaturas, tenacidade superior a outras cerâmicas e um polimorfismo complicado, a ZrO_2 (zircônia) é amplamente estudada. A transformação martensítica entre as fases tetragonal, monoclinica e cúbica fornece à zircônia uma combinação sem paralelo de estabilidade térmica e resistência mecânica [30]. Esse aspecto é utilizado em Thermal Barrier Coatings (TBCs), revestimentos cerâmicos aplicados em turbinas de aviões e motores de foguetes, preservando ligas metálicas que são submetidas a elevadas temperaturas. A baixa condutividade térmica da zircônia se deve à dispersão eficaz de fônons em sua estrutura, principalmente quando estabilizada com ítria (YSZ), tornando-a uma barreira térmica de referência na indústria aeroespacial [31].

Por outro lado, o HfO_2 (óxido de háfnio) é notável por sua alta constante dielétrica, amplo gap de energia e notável estabilidade térmica. Na literatura, expôs-se a respeito da estrutura eletrônica e da resposta dielétrica do HfO_2 que é frequentemente classificado como um material de alta constante dielétrica, sendo fundamental em dispositivos de microeletrônica de última geração [31]. No setor aeroespacial, onde se buscam materiais que possuam alta permissividade dielétrica e resistência à radiação para aplicações em sensores, janelas ópticas específicas e proteção eletromagnética, suas características também são de grande interesse. O HfO_2 também é promissor para novas barreiras térmicas, pois tem uma condutividade térmica inferior à do YSZ e resiste bem ao ataque de partículas fundidas, o que o torna um forte candidato para substituir ou complementar a zircônia em condições ainda mais severas.

Os compostos SiO_2 , ZrO_2 e HfO_2 , quando considerados em conjunto, mostram como o polimorfismo afeta suas propriedades [31]. Se comparados ao Al_2O_3 , que é notoriamente duro, termicamente estável e transparente em faixas do espectro (como conclui-se no Capítulo 5), cada óxido correlato traz características únicas que ampliam suas possibilidades de aplicação. Dessa maneira, conhecer essas distinções é crucial para a escolha racional dos materiais e para o avanço de novas tecnologias.

4 METODOLOGIA

4.1 Caracterização do estudo

Essa seção irá abordar as principais técnicas e parâmetros empregados nos cálculos executados, bem como os critérios adotados para garantir a confiabilidade dos resultados.

As simulações foram realizadas com o software CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package), amplamente utilizado em cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density functional theory).

4.2 Aspectos Iniciais da Pesquisa

4.2.1 Fundamentos físicos do CASTEP

Inicialmente se deseja descobrir como um material se comporta, como conduz eletricidade, como interage com a luz, dentre outros aspectos importantes para determinação de suas propriedades. Por muitos anos, a única e melhor forma de observar era fabricar o material e medir em laboratório, o que muitas vezes poderia ser caro e sofria as demoras na obtenção dos resultados. Em nosso caso, usamos uma forma de “laboratório computacional” para prever essas propriedades de forma virtual e com maior confiabilidade, a partir das leis da física quântica vigentes. Esse local onde nossas observações e análises são feitas é o CASTEP [37].

CASTEP é uma plataforma computacional que tem o potencial de calcular as propriedades dos materiais “do zero” (em latim, *ab initio*) [37] o que significa que não depende de “ajustes nos dados”, como em laboratório, pois usa diretamente as leis da mecânica quântica para prever o comportamento dos elétrons e dos átomos num sólido cristalino [38].

Como mencionado no capítulo anterior, cristais são sólidos em que átomos, moléculas ou íons estão organizados de maneira tão bem estruturada que criam um padrão que se repete nas três dimensões do espaço [30]. Essa estrutura de cristais é conhecida como rede cristalina, e por ela é possível determinar as características físicas e químicas dos cristais [1]. Para reproduzir essa estrutura, ou pelo menos a menor parte dela, o computador usa condições periódicas, que são como “pequenas peças” ou “caixinhas” conectadas, chamadas de célula unitária. Tal célula contém, em geral, poucos átomos, e são elas que se encaixam para a construção dos materiais, como se conhece [31]. Daí basta imaginar essas células se repetindo no espaço infinitamente [30].

Retomando a ideia sobre o CASTEP, como já citado, ele utiliza cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A ideia central do método DFT é olhar para a densidade de elétrons. Pois, no nível quântico, tudo é governado por elétrons e núcleos atômicos. Resolver exatamente a equação de todos os elétrons juntos é impossível para materiais reais; por isso, a solução prática usada no CASTEP é o uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

A densidade eletrônica seria como um “mapa de calor” que mostra onde os elétrons estarão em maior probabilidade dentro do material. A DFT mostra que, conhecendo esse “mapa”, se consegue prever a energia e as principais propriedades desse material. Porque, ao invés de lidar com todos os elétrons interagindo de uma só vez (o movimento dos muitos elétrons interagindo entre si), usa-se uma ferramenta matemática (o método de Kohn–Sham) [38] que transforma o problema complicado em vários pequenos problemas mais simples, com elétrons “independentes” se movendo em um potencial efetivo, ou seja, no potencial real [31].

Esse potencial é o campo no qual os elétrons “independentes” se movem, simulando os efeitos das interações entre todos os elétrons reais; ele depende justamente do mapa de densidade, por isso o cálculo precisa ser autoconsistente. Ele deve ir e voltar até tudo dar certo e o potencial e a densidade estarem de acordo.

4.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory – DFT) constitui uma das abordagens mais utilizadas para o estudo de sistemas eletrônicos em estado fundamental, sendo amplamente aplicada na investigação de propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de materiais. Diferentemente dos métodos baseados na função de onda, como o método de Hartree-Fock, a DFT fundamenta-se na densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ como variável central do problema [39, 40].

A principal vantagem dessa abordagem reside na redução significativa da complexidade do problema quântico de muitos corpos, uma vez que a densidade eletrônica depende apenas de três coordenadas espaciais, ao contrário da função de onda, que depende de $3N$ variáveis para um sistema de N elétrons [41].

4.4 Aproximação de Born-Oppenheimer

As abordagens para esse modelo podem se dividir em métodos teóricos clássicos ou quânticos. Utilizamos o modelo quântico para uma descrição mais detalhada da estrutura eletrônica e das ligações entre moléculas.

O método quântico baseia-se na teoria de orbitais moleculares, que pode ser abordada de duas formas: o *ab initio*, quando os resultados são obtidos sem nenhuma referência a estudos anteriores ou o semi-empírico quando existe referências a resultados experimentais ou teóricos anteriores [42].

O ponto de partida dessa história se deu em 1925, com o físico austríaco Erwin Schrödinger e o início da Mecânica Quântica Moderna, quando apresentou a já citada Equação de Schrödinger [43], esta equação, determina a função de onda quântica de um sistema e contém informações primordiais sobre o estado deste que podem ser um átomo, uma molécula ou sólido. Só que esta equação é apenas aparentemente simples, pois para solução da equação de Schrödinger independente do tempo, mesmo para sistemas simples como o átomo de hélio e a molécula de hidrogênio é bastante complicada para ser resolvida e para outros casos a equação apresenta um nível de complexidade elevado. Por conta dessa complexidade, observamos que os sistemas que podemos encontrar soluções exatas são bem poucos como a partícula livre e átomos hidrogenóides. Com isso buscamos descobrir soluções aproximadas para viabilizar a resolução e possível aplicação desta equação em sistemas reais [44].

A aproximação de Born-Oppenheimer é considerada uma das mais importantes, mas antes de iniciarmos a explanação sobre tal assunto teremos que apresentar suas bases como os teoremas de Hohenberg e Kohn e as equações de Kohn-Sham.

4.4.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Os teoremas de Hohenberg e Kohn são. No primeiro afirma-se que o potencial externo é um potencial único de $\rho(r)$, e o segundo estabelece que qualquer aproximação da densidade eletrônica $\tilde{\rho}(r)$, de tal modo que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$, a energia total $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$.

Considerando dois potenciais $\nu(r)$ e $\nu'(r)$ que tem a mesma densidade no estado fundamental $\rho(r)$, os hamiltonianos H e H' com potenciais $\nu(r)$ e $\nu'(r)$ para funções de onda φ e φ' , são escritos como:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | H | \varphi \rangle &= E_0 < \langle \varphi' | H | \varphi' \rangle = \langle \varphi' | H' - V' + V | \varphi' \rangle = \langle \varphi' | H' + V + V' | \varphi' \rangle \\ E_0 &< \langle \varphi' | H' + V + V' | \varphi' \rangle = E'_0 + \int \rho(r) [\nu(r) - \nu'(r)] dr \\ E_0 &< E'_0 + \int \rho(r) [\nu(r) - \nu'(r)] dr \end{aligned} \quad (4.1)$$

ou:

$$\begin{aligned}
\langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle &= E'_0 < \langle \varphi | H' | \varphi \rangle = \langle \varphi | H - V + V' | \varphi \rangle = \langle \varphi | H - (V + V') | \varphi \rangle \\
E'_0 &< \langle \varphi | H - (V + V') | \varphi \rangle = E'_0 - \int \rho(r) [\nu(r) - \nu'(r)] dr \\
E'_0 &< E_0 - \int \rho(r) [\nu(r) - \nu'(r)] dr
\end{aligned} \tag{4.2}$$

Comparando temos:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \tag{4.3}$$

Com esse resultado observamos que os potenciais externos $\nu(r)$ e $\nu'(r)$ não tem a mesma densidade para o estado fundamental, mas há uma relação direta entre densidade $\rho(r)$ e o potencial externo $\nu_{ext}(r)$.

O estado fundamental representa a energia mínima do funcional, é o que nos diz o segundo teorema, ou seja, quando tivermos $\rho_0(r)$ (densidade no estado fundamental) teremos uma $E_0[\rho_0(r)]$ que é a energia do estado fundamental, para qualquer outro $\nu'(r)$ diferente de $\nu(r)$ teremos uma energia maior que a energia do estado fundamental. O que nos ajuda a encontrar a densidade eletrônica para o estado fundamental, pois agora sabemos que encontrando a densidade onde a energia é mínima estamos encontrando a densidade do estado fundamental.

Esse trabalho desenvolvido por Hohenberg e Kohn nos mostra que, pela densidade eletrônica do sistema estudado, podemos ter de maneira exata a energia do estado fundamental [44].

4.4.2 Equações de Kohn-Sham

Outro ponto de apoio para aproximação de Born-Oppenheimer é a equação de Kohn-Sham que é a equação de Schrödinger para sistemas fictícios de partículas não interagentes, onde a densidade corresponde à realidade, em que tais partículas interagem e se movem.

$$\widehat{H}_{KS} \psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu_H(\vec{r}) + \nu_{XC}(\vec{r}) + \nu_{ext}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \tag{4.4}$$

onde os autovalores $\psi_i(\vec{r})$ são as autofunções da equação de Kohn-Sham.

Essa equação é definida por $\nu_{eff}(\vec{r})$ que é o potencial efetivo dado por:

$$\nu_{eff}(\vec{r}) = \nu_H(\vec{r}) + \nu_{XC}(\vec{r}) + \nu_{ext}(\vec{r}) \tag{4.5}$$

onde:

$$\nu_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(r)}{|r - r'|} dr \quad (4.6)$$

e

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4.7)$$

Nesta equação temos um conjunto de N equações que foram propostas por Kohn e Sham em 1965 para representar a densidade de carga e permitem encontrar a densidade que minimiza o funcional de energia. Elas são resolvidas através de um processo chamado auto-consistente.

A energia total do estado fundamental na aproximação de Kohn-Sham é escrita como:

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' - \int \rho(r)\nu_{xc}(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (4.8)$$

onde $\nu_{xc}(\vec{r})$ é o potencial de troca e correlação e sua definição formal vem da seguinte derivada funcional:

$$\nu_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (4.9)$$

Note que na Eq. 4.8 há um termo desconhecido E_{xc} , que é a energia de Troca e Correlação. É costume separar estas energias em duas: a de troca e a de correlação.

A energia de troca é dada pela Eq. 4.10:

$$E_x[n] = \langle \psi[n] | \hat{V}_{ee} | \psi[n] \rangle - U_0[n] \quad (4.10)$$

e a energia de correlação é escrita como:

$$E_c[n] = T[n] - T_0[n] + \langle \psi'[n] | \hat{V}_{ee} | \psi'[n] \rangle - \langle \psi[n] | \hat{V}_{ee} | \psi[n] \rangle \quad (4.11)$$

Para obtermos uma expressão para a energia de troca e correlação, precisamos das aproximações [45]. Utilizamos tais aproximações para obter as propriedades que desejamos de um sistema no estado fundamental, pois a densidade no estado fundamental em um sistema de muitos elétrons permite conhecer o potencial externo no qual os elétrons estão, como vemos no teorema de Hohenberg e Kohn.

Sabemos também, que o hamiltoniano que representa esse sistema pode ser escrito com um único funcional o da densidade eletrônica, o que se encaixa perfeitamente no

problema para vários corpos, pois na função de onda necessitamos de 3 variáveis para descrevê-los, já usando a densidade ela já é uma função real de 3 variáveis, ou seja, densidade em três dimensões.

Para obtermos as propriedades estruturais e eletrônicas em sistemas de muitos elétrons, devemos conhecer a função de onda do sistema que nos dá a densidade, $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$ função essa encontrada na Equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\widehat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4.12)$$

$\vec{r}$ é a posição dos elétrons, $\vec{R}$ dos núcleos e $\widehat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ é o hamiltoniano.

Sabendo que o hamiltoniano é a soma das energias cinéticas dos elétrons e núcleo, e as energias de repulsão e atração entre núcleos e elétrons. Então o hamiltoniano pode ser expresso da seguinte forma:

$$\widehat{H} = \widehat{T}_n + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{nn} \quad (4.13)$$

onde $\widehat{T}_n$ é a cinética para N núcleos, escrita como

$$\widehat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{N_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \quad (4.14)$$

sendo:

$$\nabla_{\alpha}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{\alpha}^2} \quad (4.15)$$

a energia cinética dos elétrons,

$$\widehat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^E \nabla_i^2 \quad (4.16)$$

e a energia de atração (potencial coulombiana de interação) elétrons-núcleo, dada como:

$$\widehat{V}_{ne} = - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^E \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|} \quad (4.17)$$

onde R_{α} diz respeito aos raios nucleares e r_i aos raios eletrônicos. A repulsão entre elétrons é:

$$\widehat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^E \sum_{j>i}^E \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (4.18)$$

A repulsão entre núcleos:

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^E \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (4.19)$$

Montando a equação total fica:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{N_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^E \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|} + \sum_{i=1}^E \sum_{j>i}^E \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^E \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (4.20)$$

Agora conhecendo a equação por completo vamos abordar as formas de resolução.

Os resultados permitem determinar a estrutura do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e núcleos, só que para sistemas moleculares não possuímos solução analítica pela sua complexidade, com isso contamos com as aproximações para simplificá-las, uma aproximação de grande valia é a de Born-Oppenheimer. Para tanto se utiliza a justificativa que os elétrons tem massa bem menor que os núcleos e se adaptam a qualquer disposição nuclear, com isso não resolvemos a equação de uma vez por completo, faremos primeiramente a que diz respeito aos elétrons para cada posição do núcleo, e em seguida faremos para o movimento do núcleo o que simplifica a resolução.

Separando $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ que é uma função de quadrado integrável que depende das coordenadas nucleares, temos:

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_N(\vec{R}) \quad (4.21)$$

onde $\Psi_N(\vec{R})$ é a função de onda que descreve o movimento dos núcleos.

Fazendo as substituições de Eq. 4.21 em Eq. 4.12, vem:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_N(\vec{R}) = E \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_N(\vec{R}) \quad (4.22)$$

Agora substituindo a Eq. 4.13 em Eq. 4.22, temos:

$$(\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_N(\vec{R}) = E \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_N(\vec{R}) \quad (4.23)$$

A próxima aproximação é chamada adiabática e tem a relação seguinte:

$$\hat{T}_n \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_N(\vec{R}) \cong \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \hat{T}_n \Psi_N(\vec{R}) \quad (4.24)$$

Como vemos o operador de energia cinética dos núcleos não atua sobre a função de onda eletrônica. Como a massa dos elétrons em relação a do núcleo é considerada irrisória, desprezamos durante o cálculo de aproximação adiabática e cinética nuclear.

Da Eq. 4.24 ficamos com:

$$\Psi_e \hat{T}_n \Psi_N + \Psi_N \hat{T}_e \Psi_e + (\hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee}) \Psi_e \Psi_N = E \Psi_e \Psi_N \quad (4.25)$$

Separando as variáveis, e dividindo por Ψ_e e Ψ_N , vem:

$$\frac{1}{\Psi_N} \hat{T}_n \Psi_N + \frac{1}{\Psi_e} \hat{T}_e \Psi_e + (\hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee}) - E = 0 \quad (4.26)$$

Organizando:

$$\frac{1}{\Psi_e} \hat{T}_e \Psi_e + (\hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee}) = E - \frac{1}{\Psi_N} \hat{T}_n \Psi_N = E(\vec{R}) \quad (4.27)$$

Temos as equações separadas para elétrons, Eq. 4.28, e núcleos, Eq. 4.29:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = H_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4.28)$$

$$[\hat{T}_n + E(\vec{R})] \Psi_N(\vec{R}) = H_N \Psi_N(\vec{R}) = E \Psi_N(\vec{R}) \quad (4.29)$$

Quando solucionamos a Eq. 4.28 encontramos a energia eletrônica $E(R)$ que na equação seguinte Eq. 4.29 é o potencial para o movimento dos núcleos. Então agora iremos nos ater a procurar soluções para Eq. 4.28, para isso temos alguns métodos como método de Hartree-Fock, que se faz transformando o problema de N corpos em N problemas de um corpo, substituindo a interação referente a um elétron por um campo médio [ref38].

Encontrando as soluções para Eq. 4.28 podemos observar para cada estado eletrônico as energias potenciais nucleares. Já para soluções da Eq. 4.29 podemos ter as vibrações e rotação das moléculas [42].

4.5 Teoria de Hartree

A teoria de Hartree foi estruturada logo após a apresentação da equação de Schrödinger no final dos anos 20, onde fizera observação de imensa valia para solução da equação de para cálculos de sistemas multieletrônicos, pois tornou independente as funções de onda para cada elétron [46].

É um dos métodos autoconsistente que buscam obter aproximação para solução do estado fundamental em estruturas eletrônicas, usando como ferramenta matemática

os determinantes de Slater, que é uma técnica matemática usada para gerar funções de onda antissimétrica para descrever o estado de um sistema e que estejam de acordo com o princípio de exclusão de Pauli [47], pois no método de Hartree-Fock, consideramos que a função de onda para N elétrons é dada por um determinante e este é o chamado determinante de Slater.

Analisando a função de onda ψ , podemos expandi-la sabendo que para N elétrons poderíamos descrevê-la fazendo tal aproximação:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\Psi_3(r_3)\Psi_4(r_4)\dots = \prod_i^N \Psi_i(r_i) \quad (4.30)$$

que é uma combinação de funções de onda.

Uma observação importante a ser feita é a respeito do comportamento destes elétrons, pois como sabemos, possuem spin semi-inteiro, sendo assim, pertencem ao grupo dos férmions com comportamento antissimétrico no que diz respeito a troca de elétrons, respeitando o princípio de exclusão de Pauli, onde dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico [42].

4.6 Hartree-Fock

Outro avanço se deu em 1930 quando Slater e Fock relataram que o método de Hartree não observava o princípio da antissimetria, foi então que em 1935, Hartree fez uma mudança tomando como base os determinantes de Slater.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_n(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_n(r_2) \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ \Psi_1(r_n) & \Psi_2(r_n) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (4.31)$$

Estes determinantes são comumente utilizados na representação da função de onda eletrônica:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_n(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_n(r_2) \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ \Psi_1(r_n) & \Psi_2(r_n) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (4.32)$$

$$\text{onde } \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \text{ e } \begin{cases} \psi_i = \phi_i \alpha \\ \text{ou} \\ \psi_i = \phi_i \beta \end{cases}, \sqrt{n!} \text{ corresponde a uma constante de normalização}$$

e $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_n$ são funções de onda para N elétrons.

Devemos lembrar apenas que, os elétrons são indistinguíveis, logo qualquer elétron pode ocupar cada orbital, α e β representam, spin *up* ($\uparrow$) e spin *down* ($\downarrow$) e os ϕ são os orbitais moleculares. Os determinantes são os melhores representantes para função de onda de tais sistemas, pois ao permutarmos dois elétrons deve-se trocar as suas linhas do determinante, isso força a função de onda a trocar de sinal, e se um dos elétrons ocuparem um mesmo estado duas colunas se tornam iguais o que leva a zerar o determinante [46].

Para obtermos a função de onda para cada estado quântico e a energia eletrônica de cada um deles, devemos determinar as funções Φ do determinante de Slater. Isso será possível via equações de Hartree-Fock, e utilizando o princípio variacional (que nada mais é que um princípio utilizado para cálculo de variações, onde desenvolvem-se métodos para encontrar funções que minimizem ou maximizem os valores de quantidades que dependam de tais funções) [44]. O método variacional consiste em um sistema com Hamiltoniano H e função ψ (normatizada e bem comportada, satisfazendo as condições exigidas no problema), de tal forma que esta função admita que o valor do Hamiltoniano para a função aproximada seja sempre maior que E_0 .

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau \geq E_0 \quad (4.33)$$

sendo E_0 o verdadeiro valor para energia mais baixa de H .

O que realmente se faz neste método é a partir de uma função aceitável e ajustável, variar esses parâmetros para minimizar a energia, pois segundo tal princípio, assim conseguiremos uma aproximação melhor para E_0 .

Agora vamos utilizar o método de Hartree-Fock determinando assim a energia e a função de onda para E_0 .

Calculando o esperado de H e dividindo pela norma da função, temos a energia.

$$W = \frac{\langle \omega | H | \omega \rangle}{\langle \omega | \omega \rangle} \quad (4.34)$$

Segundo o princípio variacional a energia obtida em uma função qualquer é sempre maior ou igual do que quando utilizamos a função exata do hamiltoniano, sendo assim vem:

$$W \geq E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \quad (4.35)$$

onde E_0 e Ψ_0 são a energia e a função de onda do estado fundamental utilizando o hamiltoniano exato.

Analizando a Eq. 4.34 e a Eq. 4.35 notemos que a igualdade só é válida apenas para E igual a Ψ_0 . A intenção com isso é minimizar a energia obtendo ϕ_i no estado fundamental tornando $\Psi = \Phi$ e $(\Psi|\Psi) = 1$, o que representa uma melhor forma de aproximação para obtenção da energia no estado fundamental E_0 . A desvantagem deste método é apenas por não considerar a correlação eletrônica como outros métodos.

Para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para vários elétrons e no estado fundamental, temos outras vias baseadas na densidade eletrônica em vez de se focar na função de onda. Um desses métodos é o empregado neste trabalho a teoria do funcional da densidade (DFT), que foca na densidade eletrônica total, tornando a equação de vários elétrons e muitas variáveis escrita somente com três variáveis, e em função da densidade eletrônica [46].

4.7 Correlação eletrônica

O método Hartree-Fock leva em consideração as interações entre elétrons apenas por média, desconsiderando as interações instantâneas, essa é uma das desvantagens desse método. Por isso devemos procurar formas de inserir a correlação instantânea na função de onda. Os elétrons estão correlacionados por seus movimentos e é isso que denominamos de correlação eletrônica.

Outra coisa, é que a função de onda por ser aproximada por um único determinante, portanto antissimétrica, não representa uma função de onda exata, pois não leva em conta a correlação eletrônica de spin oposto, sendo assim a energia eletrônica encontrada é diferente da encontrada na solução da equação de Schrödinger não-relativística, esse resultado é sempre maior que do que a solução adequada, ou seja:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (4.36)$$

Vemos também que é considerada uma parte da correlação eletrônica no método Hartree-Fock que é a troca de spins paralelos onde se considera o princípio de exclusão de Pauli, termo de troca eletrônica [46].

Uma observação importante a ser feita é que não conhecemos a expressão exata do funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$, por isso é necessária uma boa aproximação para esse termo quando utilizamos a equação de Kohn-Sham. Considera-se $E_{xc}[\rho]$ o termo de mais difícil interpretação física na teoria do funcional da densidade.

Das aproximações podemos dizer que as mais citadas e adequadas a nosso trabalho estão a Aproximação da Densidade Local (LDA) e um aperfeiçoamento chamado de

Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) [44], que serão abordadas em seções ulteriores.

4.8 Teoria do Funcional da densidade – DFT

Em Física de Estado Sólido, a DFT é uma teoria de grande relevância, pois nos auxilia nos estudos não só de propriedades estruturais como elétricas e magnéticas dos materiais.

Na DFT extraímos as informações que caracterizam o sistema de várias partículas efetuando a descrição do estado fundamental através do funcional que são funções de outra função (funcional da densidade de cargas do estado fundamental).

Os primeiros pensadores que se utilizaram da densidade de estados em vez de funções de onda foram H. Thomas e E. Fermi em 1927, no ano seguinte Dirac incluiu a repulsão elétron-elétron e em 1964 Hohenberg e Kohn, que pensaram em uma nova solução para o problema de muitas partículas, o que hoje são os fundamentos da teoria do funcional da densidade (DFT), auxiliados pelas considerações de Kohn e Sham (1965) e suas aproximações [48].

Tais conceitos tem seus primórdios nos trabalhos de Drude sobre a condução térmica e elétrica em metais, seus estudos se utilizavam da ideia de que os elétrons dos sólidos se comportavam como um gás homogêneo, já para Thomas e Fermi para obtenção da densidade eletrônica se considera um gás uniforme de elétrons não interagentes [49].

É conhecido que, para análises precisas de sistemas complexos existem limitações computacionais. Com o intuito de resolver tal problema, se reduz o número de coordenadas de integração, por exemplo, na função de onda se tem 3 coordenadas para cada elétron, já para o caso da densidade de estados temos apenas três coordenadas independentes do número de elétrons. Essa mudança não só reduziu os custos computacionais como inclui o efeito da correlação eletrônica.

Esta teoria é tão citada e intrigante por sua extrema simplicidade e precisão, nos permitindo compreender sistemas bastante complexos.

4.9 LDA

Utilizando o método de Hartree-Fock, obtemos solução para equação de Kohn-Sham pelo cálculo auto consistente. Para encontrar o funcional de troca e correlação é necessário uma outra aproximação e como sabemos, a precisão dos resultados são essenciais e aderidos a escolha do funcional. Existem diversas aproximações, uma das mais simples é a aproximação de densidade local (LDA – *Local Density Approximation*), que diz que

“funcional de troca e correlação depende unicamente da densidade” e deve ser escrito como [48]:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (4.37)$$

Mesmo em sistemas onde a densidade não se mantém constante, pode-se conseguir bons resultados utilizando esta aproximação. Na LDA as equações de Kohn-Sham são simples de serem resolvidas e encontramos com certa tranquilidade os resultados para os sistemas [49]. Mas, a LDA tem um sentido que deixa a desejar: quando considera a densidade eletrônica homogênea. Pois, isso não é considerada uma boa aproximação para estudar sistemas moleculares [50].

4.10 GGA

A aproximação LDA foi adequada de forma correta para admitir não só a densidade do volume infinitesimal, como também, passou a considerar a densidade de volumes vizinhos localmente. Este novo tipo de aproximação foi chamado GGA.

Um pouco mais complexo que a aproximação LDA a aproximação do gradiente generalizado (GGA – *Generalized Gradient Approximation*), consiste em um método que envolve o gradiente da densidade eletrônica ($\nabla\rho(\vec{r})$), levando em conta a não homogeneidade, como é a verdadeira situação do sistema. Sendo assim, pode-se dizer que descreve melhor ou de forma mais exata o sistema na forma real, sendo descrita como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (4.38)$$

onde o termo $\int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ incorpora as informações sobre $\rho(\vec{r})$ e $\nabla\rho(\vec{r})$ para levar em conta a homogeneidade verdadeira que é $\rho(\vec{r})$.

As desvantagens da aproximação GGA, em comparação a LDA é o fato de existir várias versões do funcional de troca e correlação. Certas versões não se adequam ao modelos *ab initio*, tendo-se a necessidade de inclusão de parâmetros experimentais [48].

4.10.1 Implementação Numérica no CASTEP

Inicialmente, o usuário define uma energia de corte para as ondas planas, que determina o número de vetores de onda (*plane waves*) incluídos na expansão das funções de onda. Todas as propriedades são então calculadas periodicamente em uma supercélula com condições periódicas de contorno.

A solução numérica em sistemas periódicos requer também entendimento sobre a integração no primeiro Brillouin da célula recíproca. Por isso iremos esclarecer alguns conceitos que usaremos posteriormente:

- **Rede recíproca** é uma construção matemática que representa a periodicidade de um cristal no espaço das ondas; descreve como as ondas (como elétrons ou fótons) se comportam dentro dessa estrutura periódica, enquanto a rede real descreve a posição dos átomos no espaço físico.
- **Célula recíproca** é a menor unidade que se repete na rede recíproca.
- **Zona de Brillouin** é uma região do espaço recíproco que ajuda a entender como os elétrons se distribuem em um cristal. Ela é construída a partir da rede recíproca usando planos perpendiculares aos vetores de rede.
- **Primeira zona de Brillouin** é a região mais próxima da origem (ponto $k = 0$).
- **Ponto-k** é um vetor de onda específico dentro da primeira zona de Brillouin. Ele representa uma solução da equação de Schrödinger para uma determinada periodicidade. Cada ponto-k corresponde a um estado eletrônico possível; em simulações, usamos vários pontos-k para amostrar o comportamento dos elétrons no cristal.
- **Malha de pontos-k** é o conjunto de pontos-k distribuídos sistematicamente dentro da primeira zona de Brillouin.

O CASTEP utiliza tipicamente redes de pontos-**k**, uniformemente distribuídas em torno da origem (ponto Γ) no espaço recíproco [51]. O número de pontos-**k**, que seria a densidade da malha **k**) é um parâmetro de entrada chave que afeta a precisão dos resultados, pois a malha mais densa amostra melhor as variações da estrutura de bandas no espaço-**k**, melhorando a precisão da estimativa de energias e densidades de estados, a um custo maior computacional.

Em resumo, o CASTEP é uma excelente ferramenta para simular e entender o comportamento de materiais em nível atômico e molecular.

4.11 Aplicações Práticas e Capacidades do CASTEP

Sendo um pacote de primeiros princípios de propósito geral, o CASTEP oferece uma ampla gama de funcionalidades para modelagem de materiais. Entre as aplicações mais comuns está o cálculo da estrutura eletrônica de sólidos cristalinos. Além disso, ele permite obter a estrutura de bandas de materiais periódicos, ou seja, as energias dos

elétrons (autovalores de Kohn-Sham) em função do vetor de onda ao longo de direções de alta simetria no Brillouin (linhas ou caminhos especiais dentro da primeira zona de Brillouin). Isso é fundamental para classificar um material como condutor, semicondutor (com gap) ou isolante. Junto às bandas, obtém-se a densidade de estados eletrônicos (DOS), que indica quantos estados eletrônicos existem em cada intervalo de energia. O CASTEP gera DOS totais (para o conjunto de átomos) e parciais (projetadas em orbitais atômicos), auxiliando na interpretação de ligações químicas e composição das bandas. Essas análises eletrônicas contam com ferramentas adicionais integradas, como projeção de densidade em orbitais (PDOS).

Em resumo, o CASTEP fornece um framework completo para investigar as propriedades de materiais cristalinos, do nível de bandas e DOS até análises de carga e funções de onda.

4.11.1 Construção do Modelo Cristalino

Nesta metodologia utiliza-se uma série de etapas estruturadas com o objetivo de assegurar que os resultados fossem os mais precisos possíveis e pudessem ser obtidos repetidas vezes com um grau de confiabilidade.

Primeiramente, com o conhecimento das questões do problema a ser discutido, busca-se em bancos de dados de estruturas cristalinas a estrutura do composto a ser analisado em suas duas fases propostas: monoclinica e trigonal. Essa célula unitária do banco de dados, contendo a disposição atômica básica e os parâmetros de rede iniciais, é construída a partir de dados experimentais (como resultados de difração de raios X) ou modelos teóricos prévios e incorporada a esses bancos.

Após a preparação da célula unitária, foram selecionados pseudopotenciais do tipo norm-conserving e o funcional de troca-correlação GGA/PBE (Aproximação de Gradiente Generalizado – Perdew, Burke e Ernzerhof) e LDA (Local-density approximations) para lidar corretamente com os efeitos dos elétrons de valência e as interações entre muitas partículas no sistema.

Com a estrutura inicial definida, é essencial preparar o modelo computacional no software, o que inclui atribuir os tipos atômicos corretos, posições iniciais dos átomos e eventuais orientações ou alinhamentos necessários. Em alguns casos, antes dos cálculos principais, pode-se realizar uma minimização grossa de energia ou pequenos ajustes geométricos para remover sobreposições atômicas ou tensões artificiais da estrutura inicial. Após essa etapa de construção e verificação do modelo, parte-se para a definição dos parâmetros de cálculo DFT a serem utilizados no CASTEP, como descrito a seguir.

Os parâmetros numéricos utilizados foram escolhidos com base nas recomendações referentes aos pseudopotenciais norm-conserving do CASTEP e em valores frequentemente

utilizados na literatura para materiais isolantes que contêm oxigênio. Devido à característica mais rígida desse tipo de pseudopotencial, que necessita de uma base de ondas planas mais ampla para uma descrição adequada das funções de onda próximas ao núcleo, utilizou-se uma energia de corte de 830 eV. Esse valor é escolhido para assegurar que a energia total do sistema permaneça estável dentro do critério de convergência definido de 10^{-6} eV.

Para os cálculos, considerou-se adequada a malha de pontos $k\ 4\times4\times2$, devido ao tamanho da célula cristalina, especialmente para a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na representação hexagonal convencional, que contém 30 átomos por célula, garantindo uma amostragem apropriada da zona de Brillouin sem exigir um custo computacional excessivo. Esses valores são regularmente encontrados em estudos anteriores com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e outros óxidos dielétricos analisados no formalismo das ondas planas.

Após a definição do modelo inicial, realizou-se a otimização geométrica da estrutura cristalina, que é o ajuste das posições dos átomos até que o sistema atinja a configuração de menor energia. Isso envolveu ajustar os parâmetros da rede e as posições dos átomos até que as forças resultantes fossem reduzidas ao mínimo, seguindo os critérios de convergência estabelecidos. Esse processo garante que os cálculos seguintes sejam feitos na configuração com a menor energia possível.

Em seguida, foram analisadas as propriedades eletrônicas, que incluem a densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS), que é aquela por estados eletrônicos, o que possibilitou avaliar como os níveis eletrônicos se distribuem. Também foram analisadas as propriedades ópticas, obtidas por meio do cálculo da função dielétrica complexa. A partir dessa função, é possível calcular medidas como o índice de refração e o coeficiente de absorção. As propriedades termodinâmicas também foram determinadas, levando em conta a densidade de estados vibracionais. Isso permitiu calcular a capacidade calorífica, a entropia e a energia livre.

4.11.2 Parâmetros de Cálculo

Para realizar um cálculo DFT eficaz, diversos parâmetros e escolhas teóricas precisam ser definidos, como:

Funcional de troca-correlação:

Na análise foram utilizadas duas aproximações dentro do formalismo DFT – a Aproximação da Densidade Local (LDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Em particular, escolheu-se o funcional LDA na parametrização de Perdew-Zunger (CA-PZ) e o funcional GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [38]. Essas escolhas seguem trabalhos anteriores, uma vez que o LDA e GGA fornecem, respectivamente, uma descrição mais compacta (tendendo a subestimar volumes) e uma descrição com gradiente que

geralmente melhora energia de coesão e parâmetros de rede. Essa comparação entre LDA e GGA permite avaliar a sensibilidade dos resultados às diferentes formas de tratar a correlação eletrônica.

Pseudopotenciais:

Utilizaram-se pseudopotenciais para simplificar o tratamento dos elétrons internos (de core) de cada átomo. Em especial, adotaram-se pseudopotenciais ultramacios para os elementos presentes [38], os quais substituem os elétrons de caroço por um potencial efetivo suavizado. Essa técnica reduz drasticamente o custo computacional sem comprometer significativamente a precisão, pois concentra o esforço computacional nos elétrons de valência que governam as ligações químicas.

Base de ondas planas e energia de corte:

A expansão das funções de onda eletrônicas em ondas planas requer definir uma energia de corte máxima. Esse parâmetro determina o tamanho do conjunto de ondas planas incluídas na base. Valores mais altos de energia de corte aumentam a precisão ao custo de mais tempo de cálculo. Aqui, fixou-se a energia de corte em torno de 830–880 eV para os diferentes sistemas, valor suficientemente alto para garantir a convergência da energia total e das propriedades derivadas [38].

Amostragem do espaço recíproco (pontos k):

Para integrar as grandezas eletrônicas na célula unitária periódica, é necessário escolher uma malha de pontos k na primeira zona de Brillouin. Optou-se por malhas que se adequam à simetria de cada sistema. Todos os cálculos foram executados considerando carga total neutra do sistema, não havendo necessidade de incluir campos elétricos externos ou restrições adicionais.

Definidas essas configurações (funcional, pseudopotencial, base de ondas e malha k), o CASTEP monta o Hamiltoniano de Kohn-Sham para a célula unitária e resolve iterativamente as equações auto-consistentes até obter a densidade eletrônica de equilíbrio. O que garante que a solução encontrada represente com precisão o estado fundamental eletrônico para a geometria corrente antes de prosseguir para etapas posteriores.

4.11.3 Otimização da Geometria

Com a estrutura inicial e os parâmetros de cálculo estabelecidos, o próximo passo do estudo computacional é a otimização geométrica do cristal. Esse procedimento busca a configuração de mínima energia total, isto é, o estado fundamental estrutural onde forças internas resultantes são nulas e o material está no equilíbrio mecânico (sistema estável, sem

variação estrutural). Na prática, a otimização de geometria envolve ajustar iterativamente as posições atômicas (e possivelmente os parâmetros de rede) até atender critérios de convergência predefinidos [38].

Esses limites asseguram que, ao final da otimização, a estrutura esteja efetivamente no mínimo de energia.

A cada passo, um cálculo DFT autoconsistente é realizado para a geometria corrente, obtendo-se novas forças atômicas; então as coordenadas e/ou parâmetros de rede são ajustados seguindo a direção de descida do gradiente até que as forças sejam anuladas dentro das tolerâncias estabelecidas. Após algumas dezenas de ciclos (dependendo do sistema), atinge-se a convergência desejada, indicando que as estruturas relaxadas foram obtidas em seus estados fundamentais de energia [51, 38].

Como resultado da otimização, obtém-se a geometria de equilíbrio do cristal, definida pelos parâmetros de rede ótimos e posições atômicas relaxadas. Esta geometria fundamental fornece a base para todos os cálculos de propriedades subsequentes. Por exemplo, os parâmetros de rede calculados podem ser comparados aos valores experimentais disponíveis, servindo como uma primeira validação do método. Além dos parâmetros de rede, a otimização provê as coordenadas atômicas finais, que definem a estrutura cristalina equilibrada. Essa estrutura otimizada é essencial para calcular propriedades acuradas: um modelo não relaxado poderia levar a predições incorretas de energias e comportamentos físicos.

Cabe ressaltar que, além de ser um fim em si mesma, a otimização geométrica é pré-requisito para várias análises. Somente com a estrutura ajustada podemos prosseguir para avaliação de propriedades derivadas, assegurando que tais propriedades correspondam ao estado estável do material.

No caso presente, com as geometrias convergidas, procedeu-se ao cálculo das propriedades específicas discutidas nos próximos tópicos, utilizando a estrutura relaxada para cada sistema.

4.11.4 Cálculo das Propriedades

Cálculo das Propriedades Eletrônicas

Com a estrutura otimizada, procede-se à investigação das propriedades eletrônicas do material, fundamental para compreender sua natureza como condutor, semicondutor ou isolante e suas potenciais aplicações optoeletrônicas. A principal análise incluída aqui é a densidade de estados projetada (PDOS).

Calculando-se a PDOS, que indica o número de estados eletrônicos disponíveis em cada nível de energia do cristal (projetadas em cada orbital específico) para elucidar a

contribuição de cada átomo e orbital nas bandas de valência e condução. Essas projeções permitem identificar, por exemplo, quais orbitais dominam o topo da valência (p.ex., orbitais p do oxigênio) e quais formam o fundo da condução (eventualmente orbitais d do metal), esclarecendo a natureza das ligações.

Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas do material podem ser derivadas do conhecimento de sua estrutura eletrônica, particularmente da distribuição de bandas e estados eletrônicos excitados. Uma vez obtidas essas propriedades, o CASTEP possibilita calcular a resposta dielétrica dependente da frequência, de onde são extraídas grandezas ópticas como o índice de refração, coeficiente de absorção e refletividade. Em nossos cálculos, a partir das funções de onda e energias de banda, calculou-se a função dielétrica complexa $\varepsilon(\omega)$ do cristal, considerando transições interbanda de elétrons de valência para estados de condução.

De posse de $\varepsilon(\omega)$ diversas propriedades ópticas, são determinadas. A parte imaginária ε_2 está diretamente relacionada ao espectro de absorção óptica do material, indicando quais energias são absorvidas. Por sua vez, da parte real ε_1 pode-se obter o índice de refração e o coeficiente de reflexão.

Os cálculos são realizados considerando a polarização da luz incidente ao longo de diferentes direções cristalográficas principais e também uma média policristalina isotrópica. Tal distinção permite identificar anisotropias ópticas do cristal.

Em síntese, o cálculo de propriedades ópticas via CASTEP fornece uma caracterização espectral teórica do material, abrangendo desde índices de refração e constante dielétrica até coeficientes de absorção e reflexão. Essa caracterização é fundamental para avaliar a aptidão do material em aplicações ópticas ou eletrônicas, como fotodetectores, LEDs, lasers, janelas transparentes condutivas, etc., bem como para compreender as interações luz-matéria no nível microscópico.

Propriedades Termodinâmicas

Além de validar a estrutura e fornecer uma assinatura vibracional única do material (útil para identificação via espectroscopia), os cálculos fonônicos têm outra aplicação importante: a avaliação de propriedades termodinâmicas dependentes da temperatura. A partir das frequências de todos os fônons (em toda a zona de Brillouin), é possível calcular grandezas como a energia livre vibracional (F), a entalpia (H), a entropia (S) e a capacidade calorífica em função da temperatura, no âmbito da aproximação harmônica.

Essas informações termodinâmicas são importantes para prever o comportamento do material em diferentes condições: a entalpia e energia livre em função de T indicam a estabilidade do cristal e possíveis transições de fase; a entropia fornece ideia da contribuição

vibracional para a energia livre.

Resumidamente, a análise termodinâmica via DFT/CASTEP completa a caracterização do material, abordando sua relação com a temperatura.

4.12 Considerações Finais sobre o Processo de Modelagem

O conjunto de técnicas descritas acima – otimização estrutural, cálculo de propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas – compõe um processo completo de modelagem computacional do material por meio de DFT/CASTEP. Cada etapa contribui com elementos fundamentais para a compreensão do comportamento do sistema em análise, permitindo a construção de uma perspectiva integrada que relaciona a organização microscópica às propriedades manifestadas em escala macroscópica. Importante enfatizar que a fidelidade desses resultados depende da qualidade da modelagem: um modelo atomístico bem construído e parâmetros de cálculo convergidos levam a previsões confiáveis, muitas vezes alinhadas com dados experimentais. No presente estudo, a concordância obtida entre os valores calculados e as referências disponíveis na literatura atesta a validade da metodologia empregada [38].

Em termos de processo físico abordado, ressalta-se que a modelagem replicou virtualmente experimentos que seriam feitos em laboratório: por exemplo, a otimização simulou a busca pela configuração cristalina ao solidificar o material; a estrutura de bandas e PDOS corresponde a medidas de espectroscopia eletrônica; os espectros ópticos simulam experimentos de transmitância/refletância óptica. Assim, o estudo computacional permite entender e prever o resultado desses processos físicos sem que seja necessário, inicialmente, realizar todos os experimentos – embora sirva de complemento e guia.

Por fim, ressalta-se que a aproximação de primeiros princípios utilizada (DFT com LDA/GGA) possui limitações conhecidas, como a subestimação típica de *gaps* eletrônicos absolutos [52] e a ausência de tratamento de efeitos nas propriedades ópticas [perdew1996]. Sempre que possível, comparam-se diferentes funcionais (como feito com LDA vs. GGA, ou incluindo correção de dispersão para melhor tratar as interações, e se avalia a coerência dos resultados. Para o escopo deste trabalho, a DFT com CASTEP mostrou-se suficiente para caracterizar as propriedades essenciais do material em estudo, fornecendo subsídios teóricos sólidos para a compreensão de suas características físicas e orientando discussões e aplicações potenciais, conforme apresentado nos capítulos de resultados.

Conclui-se assim, estabelecendo uma fundamentação teórica e computacional consistente para as análises apresentadas posteriormente nesta dissertação.

5 RESULTADOS

A análise cientométrica apresentada no Capítulo 2 mostrou um aumento considerável no número de publicações sobre o estudo do Al_2O_3 nos últimos anos, indicando o grande interesse da comunidade científica pelas propriedades desse material. No entanto, os resultados também mostraram uma predominância na concentração de estudos relacionados à fase trigonal ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), enquanto pesquisas que envolvem outras fases cristalinas, como a fase monoclinica ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$), são bastante limitadas e mínimas quanto à utilização de DFT como metodologia.s.

Além disso, a análise mostrou que pesquisas comparativas que envolvem simultaneamente diversos polimorfos do Al_2O_3 são pouco comuns na literatura científica atual. Essa ausência destaca a necessidade de estudos que busquem entender de maneira detalhada como as diferenças na estrutura cristalina afetam as características físicas do material.

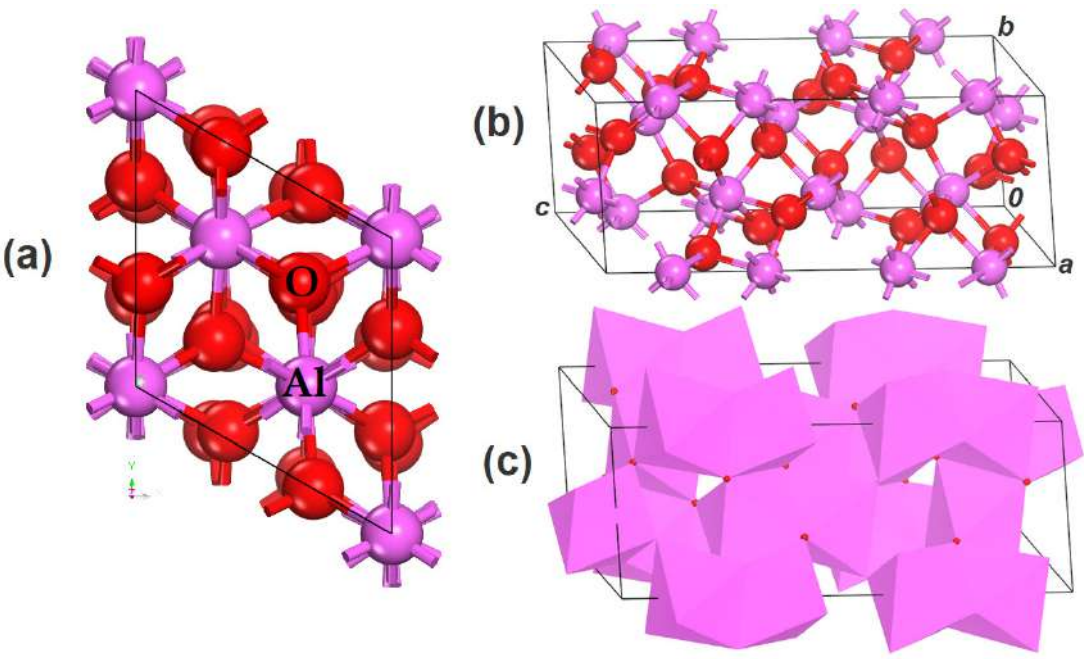
Nesse contexto, os resultados apresentados neste capítulo têm como objetivo investigar e comparar as propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e termodinâmicas das fases trigonal e monoclinica do Al_2O_3 utilizando cálculos baseados em primeiros princípios. Assim, pretende-se contribuir para preencher a lacuna reconhecida na literatura, oferecendo uma análise comparativa detalhada sobre o impacto do polimorfismo nas propriedades básicas da alumina.

5.1 Estrutura Cristalina

5.1.1 Estrutura cristalina na fase trigonal

Na Figura 26, verifica-se uma estrutura do tipo trigonal (ou hexagonal romboédrica centrada), pois os parâmetros observados, como as constantes de rede a , b e c , o volume da célula unitária (V) e os ângulos interaxiais $\alpha = \beta$ e γ , revelam que a estrutura tem $a = b = 4,75 \text{ \AA}$, $c = 12,99 \text{ \AA}$ e um volume de célula unitária de cerca de $254,73 \text{ \AA}^3$. Os ângulos demonstram a simetria hexagonal prevista, como 90° nos planos que se cruzam perpendicularmente e 120° entre os eixos a e b (ver Tabela 6).

Figura 26 – Estrutura cristalina do Al₂O₃ na forma trigonal.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Na Tabela 6, comparam-se os parâmetros estruturais da fase trigonal do Al₂O₃ obtidos por diferentes métodos: os dados de referência (TEO) e os resultados dos cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) utilizando os funcionais GGA-PBE e LDA-CAPZ. Os valores de *a*, *b* e *c*, que estão em angströms, e o volume da célula unitária (*V*) são determinados, assim como os ângulos α , γ e β (em graus), que são os responsáveis pela simetria da estrutura trigonal.

Tabela 6 – Parâmetros de rede da fase Trigonal do Al₂O₃ obtidos por diferentes métodos.

Fonte de dados/ Al ₂ O ₃	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)
EXP. [53, 33]	4,75	4,75	12,99	254,73	90,0	120,0
GGA-PBE	4,61	4,61	12,64	233,44	90,0	120,0
LDA-CAPZ	4,70	4,70	12,81	245,51	90,0	120,0

Fonte: Elaborado pela própria autora; [53, 33]

Na literatura é comum verificar fase α -Al₂O₃ cristaliza na estrutura coríndon, que pertence ao grupo espacial $\bar{R}3c$. Nessa estrutura, os átomos de alumínio estão em posições octaédricas, cercados por seis átomos de oxigênio, formando unidades AlO₆ conectadas entre si, que se arranjam em uma rede tridimensional.

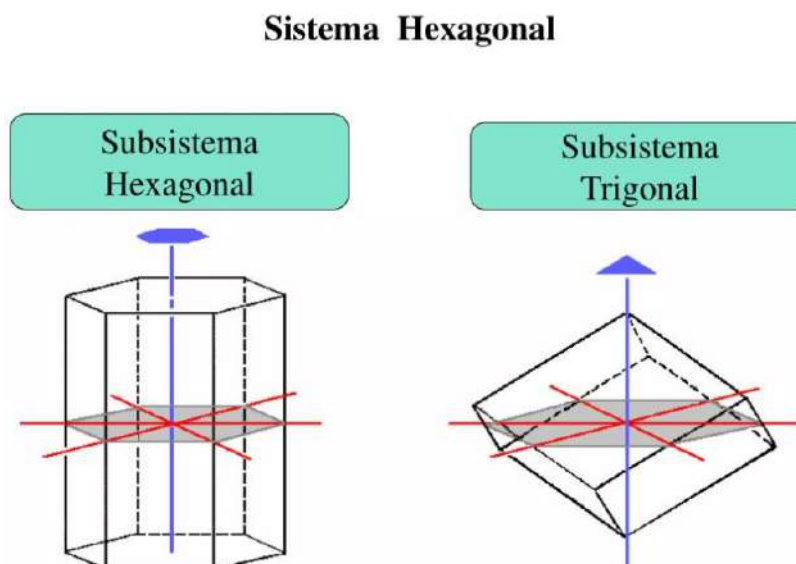
Nessa estrutura, os átomos de oxigênio organizam-se em um arranjo hexagonal compacto, onde apenas dois terços dos sítios octaédricos são ocupados pelos íons Al³⁺. Essa configuração resulta em uma forte atração eletrostática entre os íons de alumínio Al³⁺ e os íons de oxigênio O²⁻, conferindo ao material elevada estabilidade estrutural.

Do ponto de vista eletrônico, a disposição dos orbitais atômicos nessa rede cristalina favorece a formação de uma banda de valência dominada pelos orbitais O^{-2p} e uma banda de condução principalmente associada aos orbitais Al^{-3s} e Al^{-3p} , como será demonstrado posteriormente, resultando no amplo intervalo de energia característico da alumina.

Na fase trigonal, a rede de oxigênios apresenta uma estrutura compacta, organizada em camadas planas ao longo da direção do eixo c . Os átomos de alumínio localizam-se em sítios octaédricos entre as camadas de oxigênio, de modo que todos os íons Al^{3+} exibem coordenação octaédrica, ou seja, estão cercados por seis átomos de oxigênio. Essa organização confere à estrutura elevada simetria e compactação. Em experimentos, a α -alumina se mostra como a forma mais densa e estável em condições normais.

Para os parâmetros de rede típicos da fase trigonal relatados na literatura em cálculos (GGA) tem-se $a \sim 5,6\text{\AA}$, $b \sim 4,8\text{\AA}$, $c \sim 13\text{\AA}$ e ângulo β próximo de 100° [54] (variando ligeiramente conforme o funcional utilizado), convergindo com os dados encontrados. Para parâmetros da rede experimental, são aproximadamente $a = b = 4.758\text{\AA}$ e $c = 12.991\text{\AA}$, em uma célula hexagonal [55] (sendo o sistema trigonal subsistema do hexagonal, conforme demonstramos na figura 27 e nos resultados), mostrando que os cálculos DFT conseguem reproduzir esses valores de maneira bastante precisa.

Figura 27 – Demonstração do sistema trigonal como do subsistema do sistema hexagonal.



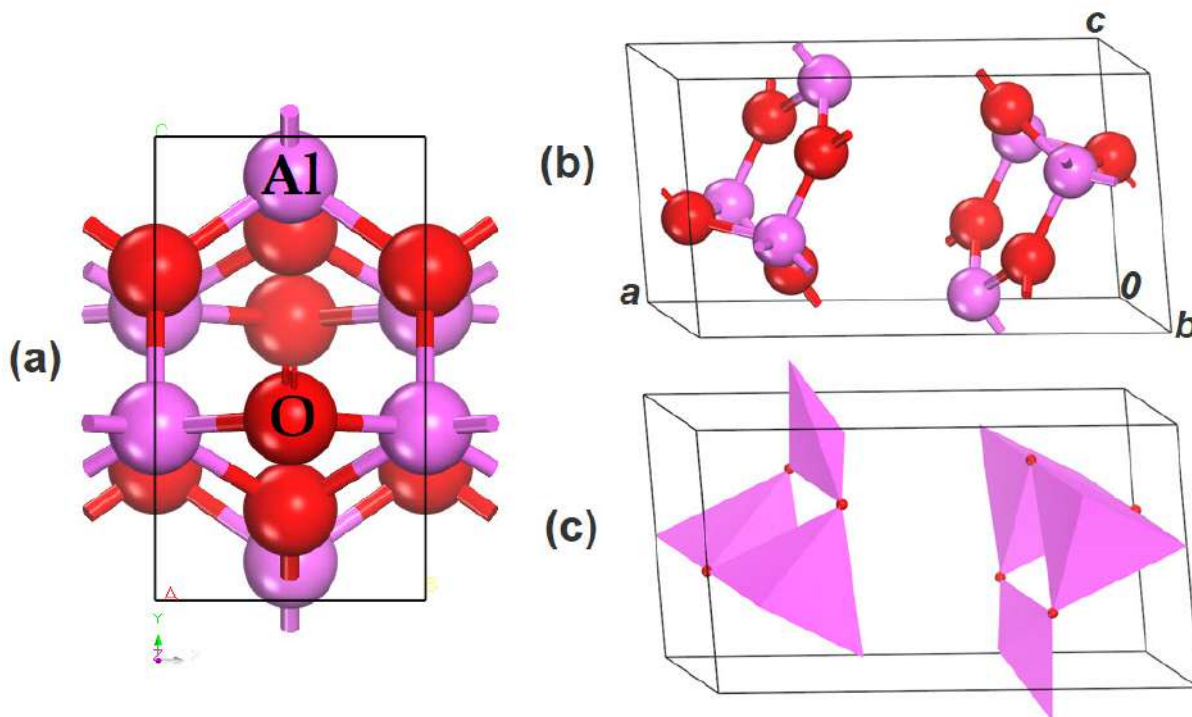
Fonte: Retirado de [56].

Contudo, conclui-se que as duas funções de troca-correlação explicam de maneira precisa as estruturas cristalinas em análise, apresentando apenas pequenas diferenças em termos de quantidade. A estrutura resultante possui ligações $Al-O$ que são fortes e curtas, o que está de acordo com a alta dureza e estabilidade das fases analisadas do Al_2O_3 .

5.1.2 Estrutura cristalina na fase monoclínica

A estrutura cristalina na fase Monoclínica (θ -Al₂O₃), associada à fase θ , uma alumina metaestável, cristaliza no grupo espacial $C2/m$ [19], sua rede de oxigênios é praticamente uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) ligeiramente distorcida [57], diferindo do arranjo hcp da fase α .

Figura 28 – Estrutura cristalina do Al₂O₃ na forma Monoclínica.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Sobre a estrutura cristalina da Figura 28, observada em sua fase monoclínica, estão evidenciadas as principais características de organização atômica. Na célula unitária da imagem (a), os átomos de oxigênio aparecem em vermelho e os de alumínio em roxo. A visualização destaca a coordenação dos íons Al³⁺ em relação aos ânions O²⁻, com uma geometria estrutural mais distorcida do que na fase trigonal α -Al₂O₃. Nesta fase, a organização do alumínio resulta em um arranjo menos simétrico e mais aberto, influenciando propriedades como a densidade, a energia livre e a resposta dielétrica.

A imagem (b), localizada no canto superior direito, ilustra a disposição atômica nos diferentes eixos cristalográficos, evidenciando a repetição da estrutura em camadas e a distribuição não uniforme dos átomos de alumínio. Esse arranjo é característico de uma maior entropia estrutural, comum às fases transitórias da alumina, como δ , θ e κ , que precedem a completa transformação em α .

A imagem (c), localizada no canto inferior direito, ilustra os poliedros de coordenação

do alumínio (em sua maioria, octaedros e pirâmides de base quadrada) interligados, destacando como a configuração da rede proporciona uma estabilidade local que, embora não simétrica em todo o conjunto, mostra-se eficaz. Essa representação auxilia na visualização das variações de distorção e da densidade local entre as diferentes fases polimórficas da alumina. A irregularidade da conectividade entre os poliedros reforça que essa fase é metaestável.

Nessa estrutura, os cátions Al_2O_3 distribuem-se igualmente entre sítios octaédricos e tetraédricos nessa rede de O [54]. Os átomos de alumínio ocupam posições de coordenação octaédricas, porém apresentam distorção geométrica considerável em comparação com os octaedros regulares encontrados na fase trigonal da alumina. Essa distorção surge devido à menor simetria cristalina típica do sistema monoclinico, onde os eixos cristalográficos possuem diferentes tamanhos e formam ângulos que não são retos, ou seja, diferentes de 90° (ver Tabela 7). Como resultado, os poliedros de coordenação AlO_6 estão inclinados e conectados de maneira menos simétrica na estrutura cristalina.

Nota-se que aproximadamente metade dos átomos de Al apresenta coordenação octaédrica (O^6) e a outra metade coordenação tetraédrica (O^4) [54, 58]. Essa mistura de coordenações contrasta com a fase trigonal (onde todo Al é octacoordenado) [54] e resulta em menor simetria.

Do ponto de vista físico, essa organização estrutural está ligada à natureza metaestável da fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, que normalmente aparece como uma fase intermediária durante as transformações térmicas da alumina, antes que seja formada a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que é termodinamicamente mais estável. As distorções que ocorrem nos poliedros de coordenação têm um impacto direto na distribuição dos estados eletrônicos do material, podendo alterar a distância energética entre as bandas de valência e condução e, por conseguinte, influenciar suas propriedades ópticas e eletrônicas.

Os parâmetros estruturais da fase monoclinica do óxido de alumínio (Al_2O_3), também designada como θ -alumina, estão listados na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7 – Parâmetros de rede da fase Monoclinica do Al_2O_3 .

Fonte de dados/ Al_2O_3	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$\alpha = \gamma$ (°)	β (°)
TEO. [33]	9,24	2,85	4,95	129,26	90,0	81,04
GGA-PBE	8,79	2,72	4,66	110,43	90,0	80,96
LDA-CAPZ	8,87	2,77	4,78	115,99	90,0	80,20

Fonte: Elaborado pela própria autora; [33, 59]

Na tabela, vemos os ângulos α , γ e β responsáveis pela simetria da estrutura monoclinica em graus, sendo que apenas o ângulo β é distinto de 90° .

Os valores da célula unitária evidenciados são $a = 9,24\text{Å}$, $b = 2,85\text{Å}$, $c = 4,95\text{Å}$,

com um volume de $129,26\text{\AA}^3$ e ângulos α e γ igual a 90° e β a $81,04^\circ$. Em comparação a esse modelo, o funcional GGA-PBE subestima os parâmetros de rede, notavelmente no volume celular ($110,43\text{\AA}^3$). O funcional LDA-CAPZ fornece resultados intermediários, apresentando valores de rede que são um pouco mais próximos dos teóricos e do volume original ($115,99\text{\AA}^3$). Esses leves desvios são previstos em simulações de computador e servem para selecionar o método mais apropriado, dependendo da propriedade que se deseja analisar.

Essas distinções de valores influenciam diretamente as propriedades vibracionais e dielétricas que se esperam do material. Adicionalmente, uma vez que os funcionais GGA e LDA têm efeitos diferentes é comum que o ângulo β , que caracteriza a distorção da célula monoclinica, apresente pequenas variações. Esses achados ressaltam a necessidade de se selecionar o funcional adequado para a propriedade físico-química que se deseja investigar.

Percebe-se que não há valores experimentais precisos para $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ puro devido à dificuldade de isolá-la antes da transição para α , mas os cálculos LDA e GGA concordam qualitativamente sobre sua estrutura. Como esperado, o LDA produz ligações um pouco mais curtas (volume ligeiramente menor) enquanto o GGA tende a volumes um pouco maiores. Em comparação com a fase trigonal, a fase monoclinica é menos densa e menos estável, o que condiz com seu caráter metaestável. Entretanto, sua estrutura apresenta semelhanças com a do óxido de gálio $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, sugerindo uma relação estrutural comum às “aluminas de transição” [54].

Já os resultados gerados pelo método de aproximação da densidade local, usando o funcional de Ceperley-Alder parametrizado por Perdew-Zunger (CAPZ) costumam sobrestimar a densidade eletrônica [60], levando a resultados de a e c levemente inferiores aos experimentais, porém o volume unitário é até um pouco maior ($115,99\text{\AA}^3$) do que o valor real.

De modo geral, a tabela 7, nos mostra como várias funcionais de troca-correlação influenciam a exatidão dos cálculos DFT. Os dois métodos (GGA e LDA) conseguem capturar a estrutura trigonal do Al_2O_3 de forma bastante precisa, com pequenas variações e tendências opostas, em que o GGA diminui levemente o volume da célula, enquanto o LDA se aproxima um pouco mais, às vezes superando o volume real.

Essas visualizações nos revelam como a estrutura do Al_2O_3 se distingue, em simetria e densidade, da fase estável ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e de que maneira essas distinções afetam propriedades físico-químicas importantes para as aplicações tecnológicas. A Tabela 8 oferece uma visão geral que compara as fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, juntando as disparidades estruturais e físicas cruciais abordadas neste capítulo.

Tabela 8 – Comparação entre as fases α -Al₂O₃ e θ -Al₂O₃

Propriedade	α -Al ₂ O ₃	θ -Al ₂ O ₃
Simetria	Trigonal	Monoclínica
Coordenação	AlO ₆ regular	AlO ₆ distorcido
Estabilidade	Alta	Metastável
Anisotropia	Moderada	Maior

Fonte: Elaborado pela própria autora

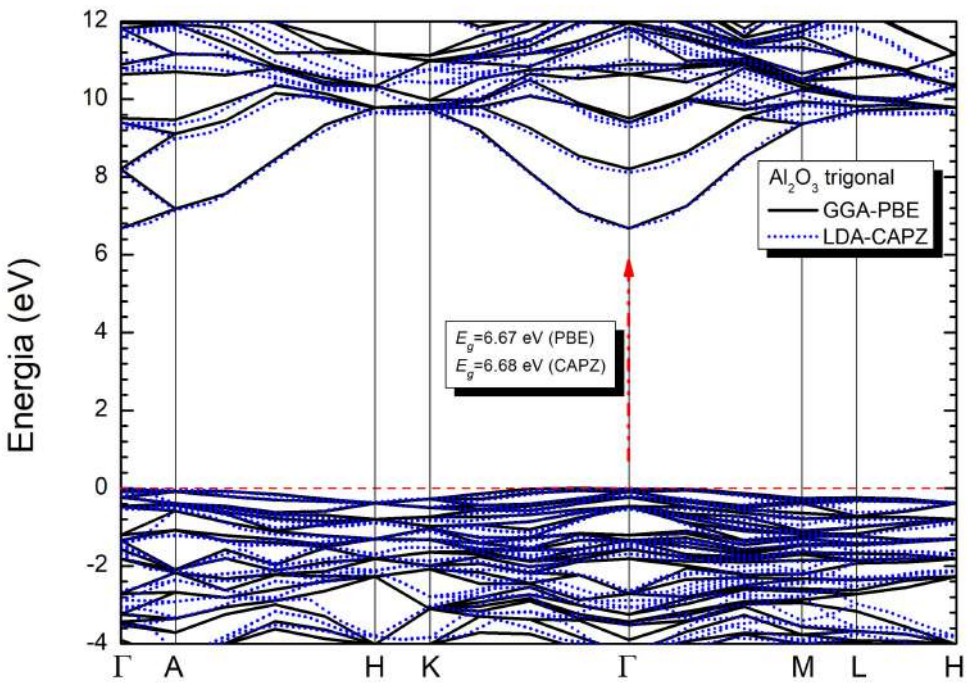
Nesse contexto, a análise da estrutura eletrônica torna-se fundamental para compreender a origem das propriedades ópticas abordadas mais adiante.

5.2 Estrutura de Bandas

5.2.1 Estrutura das bandas da fase trigonal do Al₂O₃

A estrutura das bandas eletrônicas (Gráfico 16) da fase trigonal do Al₂O₃ foi determinada ao longo dos principais pontos de alta simetria da zona de Brillouin, facilitando a análise da dispersão dos estados eletrônicos no cristal.

Gráfico 16 – Estrutura das bandas eletrônicas da fase trigonal Al₂O₃.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Observa-se a existência de um grande intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução, com um valor aproximado de 6,67 eV calculado com o funcional

GGA-PBE e 6,68 eV utilizando o funcional LDA-CAPZ. Esse resultado confirma um gap direto e apresenta a alumina com propriedades isolantes em sua fase trigonal.

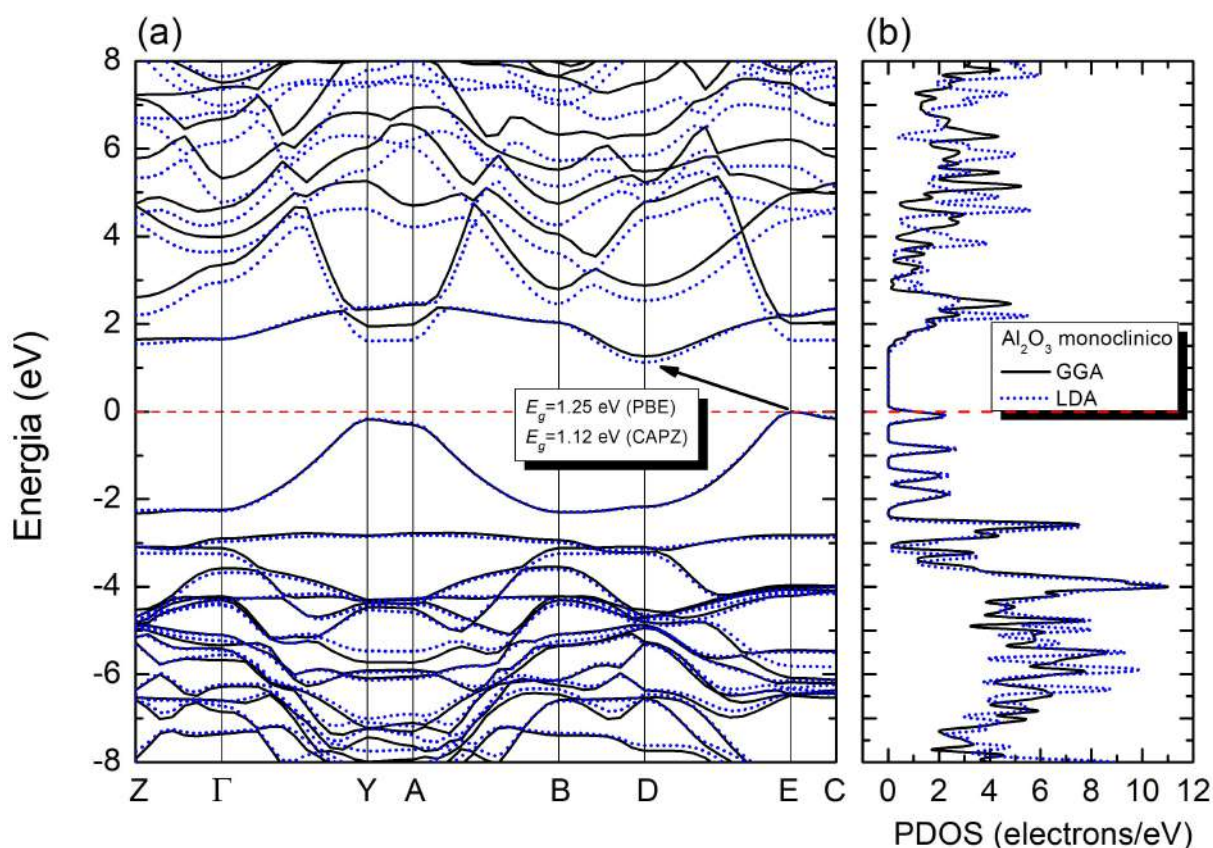
A separação energética entre os estados da banda de valência e da banda de condução define diretamente o início da absorção óptica do material, pois a absorção de fótons acontece quando a energia incidente é capaz de provocar transições eletrônicas entre as bandas.

O déficit eletrônico observado na estrutura de bandas do óxido de alumínio α - Al_2O_3 está diretamente ligado ao tipo de ligações químicas existentes no material. A forte interação iônica entre os íons Al^{3+} e O^{2-} provoca uma separação energética considerável entre os estados ocupados da banda de valência, que são dominados pelos orbitais O^{-2p} , e os estados vazios da banda de condução, que estão principalmente associados aos orbitais Al^{-3s} e Al^{-3p} . Essa separação energética gera o grande intervalo eletrônico típico da alumina, que é o responsável pelo seu comportamento como um material isolante.

5.2.2 Estrutura das bandas da fase monoclinica do Al_2O_3 .

A estrutura de bandas eletrônicas da fase monoclinica do Al_2O_3 foi determinada ao longo dos pontos de alta simetria principais da zona de Brillouin no gráfico 17 (abaixo).

Gráfico 17 – Estrutura de bandas eletrônicas da fase monoclinica do Al_2O_3 .



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Nota-se a existência de um pequeno intervalo de energia com gap indireto entre a banda de valência e a banda de condução, com um valor aproximado de 1,25 eV calculado com o funcional GGA-PBE e 1,12 eV utilizando o funcional LDA-CAPZ. Esse resultado mostra que, na fase monoclinica, há uma diferença energética entre os estados eletrônicos muito menor do que na fase trigonal da alumina.

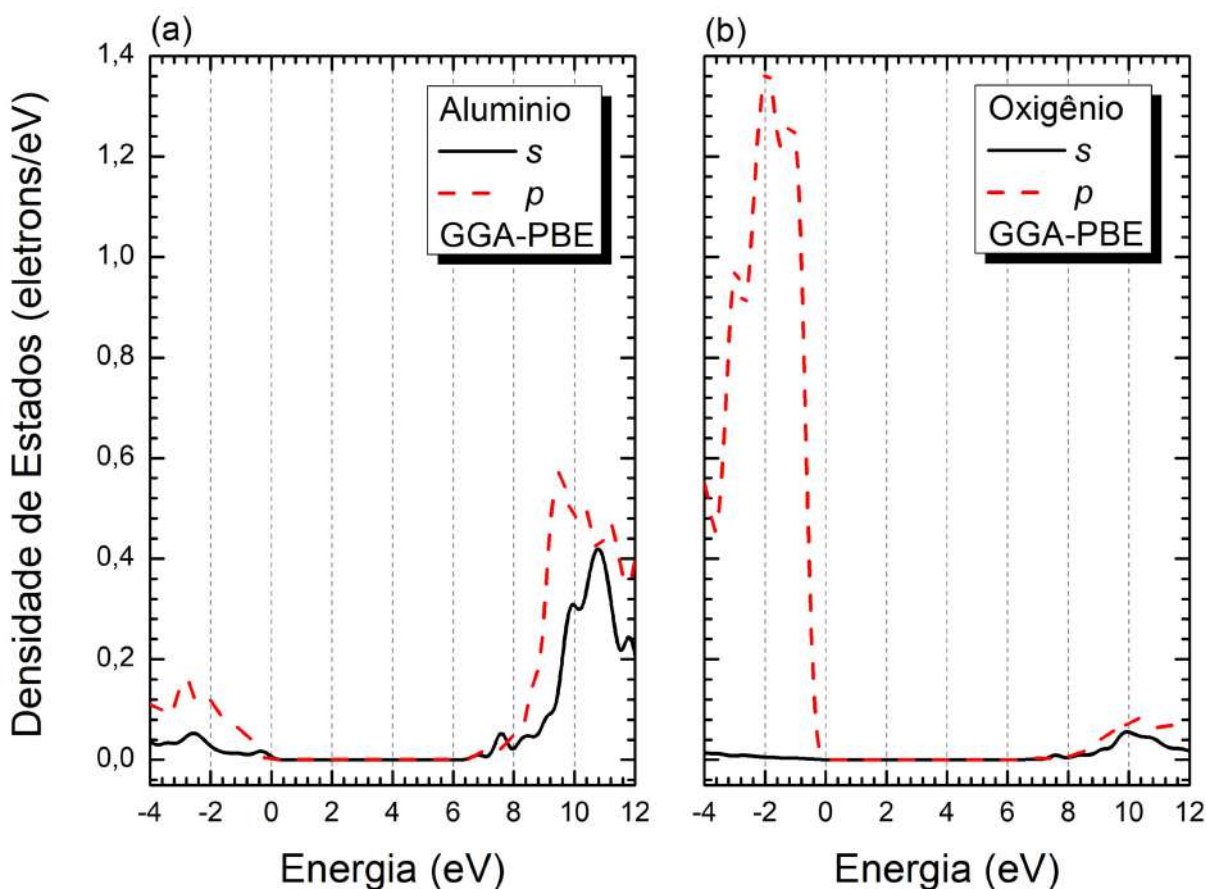
5.3 Densidade de Estados Eletrônicos

A densidade de estados é uma função que indica quantos estados eletrônicos estão disponíveis em cada intervalo de energia em um material. Mostra como os níveis de energia estão distribuídos e é essencial para entender o material [30].

5.3.1 Densidade de estados na fase trigonal

No gráfico 18 (abaixo), observa-se a densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS – Projected Density of States) para os átomos de alumínio (A) e oxigênio (O) no Al_2O_3 , resultado de cálculos DFT com o funcional GGA-PBE.

Gráfico 18 – Distribuição eletrônica na fase trigonal.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

No eixo vertical, temos a densidade de estados em elétron por elétron-volt (e^-/eV), e na horizontal, os níveis de energia em eV, sendo que o zero da escala corresponde ao nível de Fermi e as bandas de condução (acima do nível de Fermi) e valência (abaixo).

No gráfico 18(a) relativo ao alumínio, são apresentadas as contribuições dos orbitais s (linha preta contínua) e p (linha vermelha tracejada). Percebe-se que os estados p são os principais responsáveis na faixa de 8 a 12 eV acima do nível de Fermi, onde se destaca um pico marcante em torno de 10 eV, enquanto os orbitais de contribuições menores e mais dispersas aparecem. Entre 0 e 6 eV, a falta de densidade de estados sugere que há um gap de energia, o que é característico de semicondutores e isolantes.

No gráfico 18(b), que representa o oxigênio, o padrão é diferente. Contribuições significativas são feitas principalmente abaixo do nível de Fermi, especialmente na faixa de -4 a 0 eV, onde os orbitais p de oxigênio são os principais responsáveis pela criação da banda de valência. Os orbitais s, por sua vez, têm uma contribuição muito pequena e espalhada, tanto na banda de valência quanto na de condução.

A densidade de estados projetada (PDOS) para a fase trigonal do Al_2O_3 ajuda a determinar a contribuição de cada orbital atômico para a configuração eletrônica do material. Nota-se que a banda de valência é predominantemente composta pelos orbitais O^{-2p} , como demonstrado pelos picos muito intensos observados na faixa que vai de aproximadamente -6 a 0 eV. Esse comportamento mostra que os elétrons de valência estão principalmente localizados nos átomos de oxigênio, o que demonstra a grande capacidade do oxigênio de atrair elétrons em comparação com o alumínio.

Por outro lado, os estados situados acima do gap eletrônico contribuem principalmente dos orbitais Al^{-3s} e Al^{-3p} , definindo a banda de condução do material. Assim, a transição eletrônica básica que causa a excitação dos elétrons é principalmente do tipo O^{-2p} para $Al^{-3s/3p}$. A falta de estados eletrônicos na região perto do nível de Fermi indica a existência de um grande gap eletrônico, uma característica comum em materiais isolantes, como a alumina.

Dessa forma, a PDOS obtida tem uma clara distinção entre a banda de valência p do oxigênio e a banda de condução p do alumínio. Isto ocorre porque, em Al_2O_3 , os estados catiônicos de Al^{3+} (3s e 3p desocupados) criam baixos níveis de condução ao hibridarem com orbitais de oxigênio. Resumidamente, a banda de valência é formada, em sua maioria, por estados p do oxigênio, enquanto o mínimo da banda de condução é constituído por estados s do alumínio (com envolvimento do O) [19]. A nitidez dessa separação reflete a grande ionicidade: os oxigênios os elétrons de valência (O^{2-} com seus orbitais p preenchidos) e os alumínios (Al^{3+}) fornecem os níveis desocupados para estados condutores.

Esse tipo de arranjo é típico de óxidos metálicos, onde há uma transferência de

carga dos cátions metálicos (Al^{3+}) para os ânions (O^{2-}), levando a ligações que podem ser consideradas majoritariamente iônicas. O gap eletrônico está principalmente relacionado a transições eletrônicas do tipo O^{-2p} para $Al^{-3s/3p}$.

A alta densidade de estados de valência, provém dos orbitais p do oxigênio, que estão ocupados por elétrons, sugerindo que as ligações O–Al são, em grande parte, iônicas (transferência de carga de Al para O). Isto explica a grande estabilidade e o gap largo, pois os ânions O^{2-} têm orbitais p completamente ocupados que estão em energia bem baixa, enquanto os cátions Al^{3+} têm orbitais vacantes em energia bem mais alta, resultando numa separação enorme entre estados preenchidos e vazios.

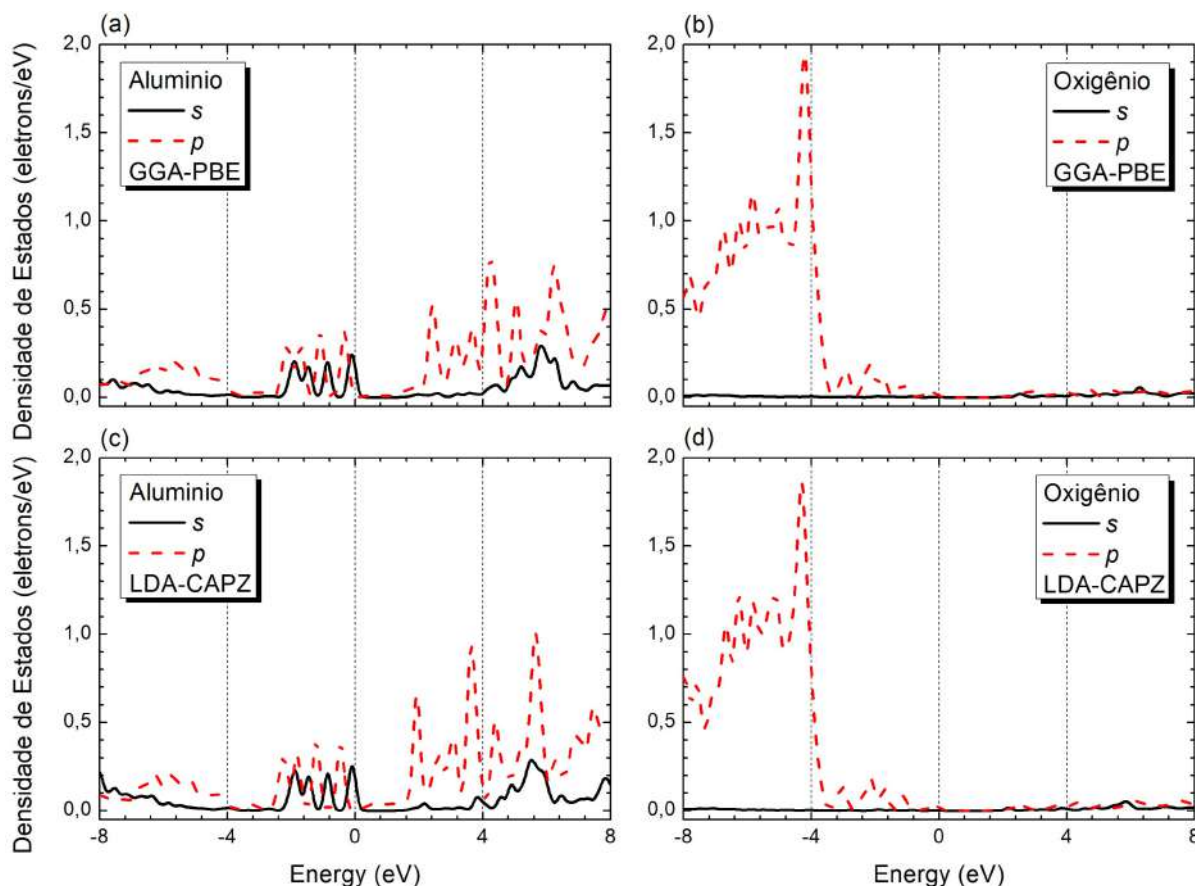
Assim, podemos deduzir que embora a LDA apresente um gap reduzido, ainda assim é evidente que tanto pelo GGA quanto pela LDA a banda de valência é O e a condução é Al, um resultado sólido e coerente com a caráter químico do material.

A projeção de densidade de estados (PDOS) mostra que as contribuições dos orbitais de Al (especialmente 3s e 3p). Em outras palavras, os ânions O se sobressaem na banda de valência, enquanto os cátions Al contribuem apenas marginalmente nela, suas contribuições de carga positiva nas bandas de valência são compensadas por contribuições superiores nas faixas de condução [19]. O início do contínuo de condução, que se encontra aproximadamente 2,5 elétrons/eV acima do topo de valência (segundo a aproximação GGA-PBE), é caracterizado por uma forte contribuição dos orbitais de Al, evidenciando a natureza catiônica das bandas não ocupadas.

Assim, a estrutura eletrônica descoberta pela densidade de estados oferece a base física para entender os processos de absorção óptica do material, já que as transições entre os estados O^{2-} da banda de valência e os estados $Al^{-3s/3p}$ da banda de condução estão diretamente ligadas aos picos observados na função dielétrica e no coeficiente de absorção.

5.3.2 Densidade de estados na fase monoclinica

Os gráficos 19 (abaixo) apresentam a Densidade de Estados Projetada (PDOS) para os orbitais s e p dos átomos de alumínio e oxigênio no Al_2O_3 na fase Monoclínica.

Gráfico 19 – Distribuição eletrônica na fase monoclínica.

Fonte: Elaborado pela própria autora.

Os dados apresentados foram gerados utilizando dois funcionais distintos: GGA-PBE (gráficos a e b) e LDA-CAPZ (gráficos c e d). Cada gráfico mostra a densidade de estados (elétrons/eV) em função da energia (eV), com o nível de Fermi no zero de energia.

No gráfico 19(a), que se refere ao alumínio utilizando GGA-PBE, é possível notar que os orbitais s (linha preta sólida) contribuem discretamente em toda a faixa de energia, enquanto os orbitais p (linha vermelha tracejada) têm uma contribuição muito maior, particularmente nas áreas acima de 2 eV. Essas descobertas sugerem que a maior parte dos estados de condução da alumina monoclínica é composta por orbitais p do Al.

No gráfico 19(b) mostra os estados eletrônicos do oxigênio no funcional GGA-PBE e revela que a banda de valência (abaixo do nível de Fermi) é fortemente dominada pelos orbitais p, com um máximo bem definido próximo a -4 eV.

Os gráficos 19(c) e (d) apresentam a mesma análise, mas usando o funcional LDA-CAPZ. No gráfico (c), que diz respeito ao alumínio, observa-se um aumento mais acentuado na densidade de estados p superior a 2 eV em relação ao GGA-PBE, o que sugere uma densidade eletrônica maior resultante do funcional mencionado. No painel (d), que se refere ao oxigênio, a distribuição da banda de valência é parecida com a obtida pelo

GGA-PBE, com os orbitais p claramente controlando abaixo do nível de Fermi.

Quando se compara os funcionais, percebe-se que o LDA-CAPZ tende a deslocar um pouco os picos das bandas para regiões mais profundas (valência) e mais elevadas (condução), o que é coerente com o fato de que esse funcional geralmente superestima a densidade eletrônica, conforme mencionado anteriormente.

Dessa forma, os gráficos PDOS apresentam uma análise da distribuição dos estados eletrônicos no Al_2O_3 monoclinico, evidenciando a contribuição orbital de cada elemento e a influência dos diversos funcionais da DFT, informações essenciais para entender o comportamento eletrônico e óptico deste material.

Fazendo o comparativo a PDOS de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ segue a mesma tendência qualitativa que a fase α , mas apresenta algumas sutilezas que vêm da diferente coordenação dos átomos de Al e do arranjo cristalino monoclinico. Mais uma vez, a banda de valência é amplamente controlada pelos orbitais 2p do oxigênio, com um pico acentuado de O^{-2p} na parte superior da valência (por exemplo, de ~ -4 eV até o nível de Fermi). Isso sugere que, mesmo na fase θ , os átomos de oxigênio são os principais responsáveis pelos estados de valência ligados que existem.

A banda de condução inferior é formada, em sua maior parte, por estados do alumínio: orbitais 3s e 3p dos íons Al^{3+} . Entretanto, como na estrutura θ há dois tipos de Al não equivalentes (um em sítio octaédrico e outro tetraédrico), a PDOS apresenta contribuições um pouco diferentes entre esses dois conjuntos. Particularmente, Al^{oct} e Al^{tet} podem exibir diferentes níveis de energia para seus orbitais desocupados: por exemplo, os Al que se encontram em posições tetraédricas, devido à sua coordenação reduzida e às ligações Al-O mais curtas, podem levar os orbitais 3s/3p a serem um pouco mais baixos em energia (em virtude de uma atração eletrostática mais significativa em relação aos vizinhos O) em comparação com os Al em posição octaédrica.

A banda de valência também é principalmente formada por orbitais O^{-2p} , enquanto a banda de condução tem uma contribuição importante dos orbitais Al^{-3s} e Al^{-3p} , assim como na fase trigonal, indicando transições eletrônicas do tipo O^{-2p} para $\text{Al}^{-3s/3p}$.

Isso pode se traduzir na PDOS como um alargamento ou duplicação parcial dos picos de $\text{Al}^{-s/p}$ na faixa de condução. Isso é, pode existir um primeiro pico de densidade de estados na banda de condução inicial, associado aos estados tetraédricos de Al, e um segundo pico, relacionado aos estados octaédricos de Al.

Ainda assim, os dois estão localizados acima de ~ -4 -5 eV e representam os mínimos estados de condução. Em relação à valência, todos os oxigênios (mesmo que existam variantes ligeiramente distintas do O na rede monoclinica) parecem contribuir de maneira similar para os estados 2p, portanto, é razoável esperar um agrupamento de estados O^{-2p} que se assemelha ao caso trigonal, embora possa ter uma largura de banda

um pouco diferente.

Estudos sugerem que a coordenação tetraédrica de Al pode introduzir modos de ligação levemente mais rígidos para alguns orbitais, possivelmente aumentando a dispersão de certas sub-bandas de O^{-2p} . De qualquer forma, qualitativamente, a figura deve ilustrar: valência dominada por O^{-p} ; condução dominada por $Al^{-s/p}$, assim como na fase α [19].

Outra observação interessante é que, comparando os resultados para o GGA e LDA verifica-se que ambos têm a mesma distribuição de estados. O LDA coloca o conjunto de estados O^{-2p} a uma energia absoluta um pouco mais baixa e empurra os estados $Al^{-s/p}$ para baixo, fechando o gap. Isso indicaria que, na PDOS-LDA de θ -Al₂O₃, a diferença de energias entre o topo da banda de valência (pico de O^{-p}) e o início da banda de condução (ombro de Al^{-s}) é menor do que na PDOS-GGA. Quanto ao formato, as distinções entre LDA e GGA são mínimas: a inclusão dos dois tipos de Al e, possivelmente, subestruturas na DOS de condução deve ser evidente em ambos.

É possível que o LDA funda mais os picos – por exemplo, se no GGA houvesse dois picos de condução separados por 1 eV (um por $Al^{(tet)}$, outro por $Al^{(oct)}$), o LDA por ter ligações ligeiramente encurtadas (maior atração) pudesse reduzir essa separação. Entretanto, isso é apenas uma suposição; geralmente, a diferenciação de picos é determinada pela estrutura cristalina mais do que pelo funcional. Dessa forma, tanto LDA quanto GGA devem mostrar na PDOS da fase θ o mesmo cenário físico.

A PDOS da fase θ traz à tona um fato interessante, apesar da transformação estrutural, a natureza eletrônica se mantém (O governa a valência e Al a condução), no entanto, as propriedades são afetadas. Por exemplo, os Al tetraédricos contribuem para o estado de condução que estão apenas um pouco mais baixos em energia, isso ajudaria a explicar por que o gap da fase θ é menor, pois os orbitais de $Al^{(tet)}$ podem se sobrepor mais com os de oxigênio, resultando em uma menor separação energética. Essa interação covalente um pouco mais forte (ainda que não muito), resultante do Al em tetraedro, indica que a fase θ é um pouco menos iônica que a fase α . Portanto, θ -Al₂O₃ deve ter uma constante dielétrica eletrônica ligeiramente maior ou semelhante, já que estados de condução mais próximos geralmente aumentam a polarizabilidade.

Portanto, o gráfico 19 confirma que as mudanças estruturais entre coríndon e θ -alumina resultam em ajustes nas energias eletrônicas (principalmente no que se refere ao estreitamento do gap), mas não mudam o caráter globalmente iônico do material.

Os funcionais PBE e LDA são bastante semelhantes, sendo que a única diferença significativa é que o LDA resulta em um gap ligeiramente mais estreito e desloca as características da DOS para mais perto de 0 eV, mas não há mudanças qualitativas [19]. Portanto, GGA e LDA chegam à mesma conclusão: a fase monoclinica apresenta uma distribuição concentrada de estados nos ânions em baixos potenciais (valência) e nos

cátions em altos potenciais (condução).

A semelhança nos resultados da análise PDOS entre as fases α e θ , com exceção da variação no gap, indica que as propriedades eletrônicas essenciais (como a natureza das ligações e o caráter dos portadores) continuam a ser semelhantes, mesmo com a diminuição da simetria e da coordenação. A principal consequência da DOS na fase θ é a validação de um gap de tamanho médio, consistente com boas propriedades dielétricas e baixa condutividade intrínseca.

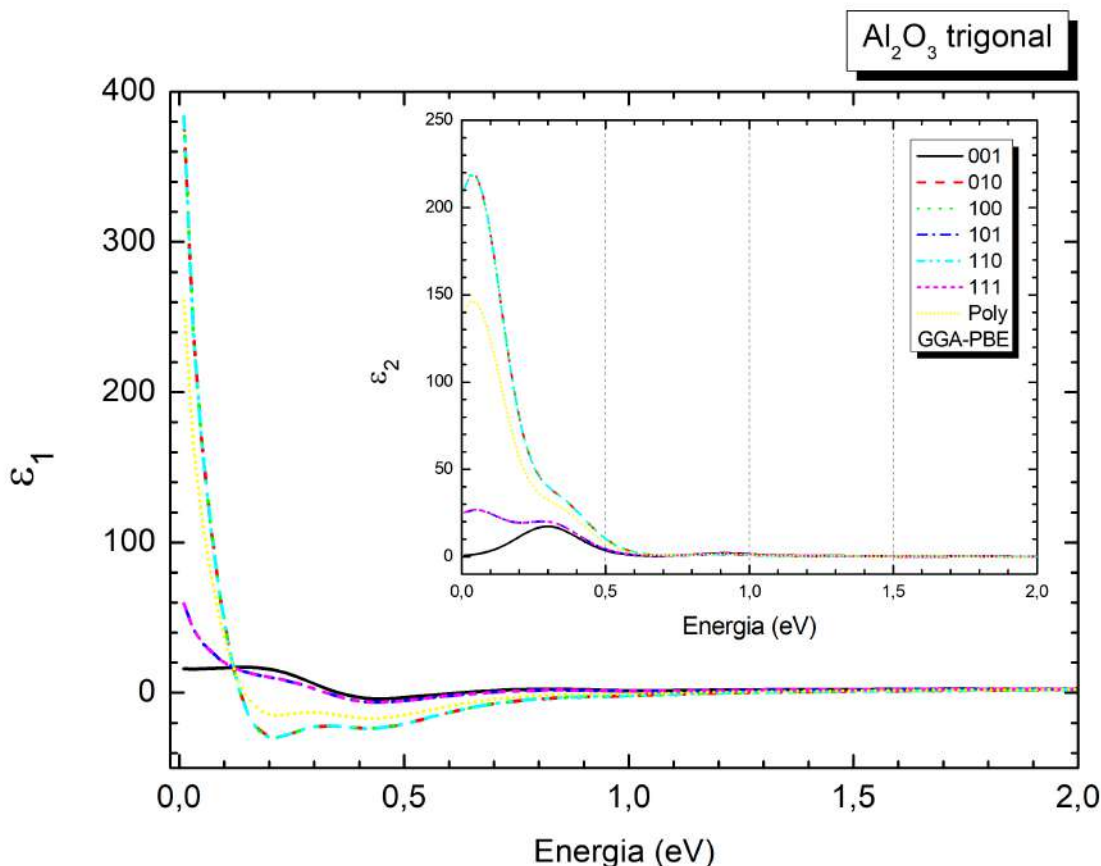
5.4 Propriedades Ópticas

A análise da constante dielétrica, índice de refração e coeficiente de absorção demonstra o potencial do Al_2O_3 como material de barreira contra radiação.

5.4.1 Comportamento dielétrico

Análise do comportamento dielétrico na fase Trigonal

O gráfico apresentado diz respeito ao comportamento dielétrico das funções da fase trigonal ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) da alumina, calculadas a partir da aproximação do funcional GGA-PBE (Generalized Gradient Approximation - Perdew-Burke-Ernzerhof). Essas funções dielétricas são cruciais para descrever a resposta do material à interação com campos elétricos externos e à radiação eletromagnética em toda a faixa espectral analisada. Na região de baixas energias (0–2 eV), onde a energia dos fótons é insuficiente para promover transições eletrônicas através do band gap, a resposta óptica é dominada pelos mecanismos de polarização eletrônica, enquanto os processos de absorção tornam-se mais relevantes em energias próximas e superiores ao limiar de transição eletrônica.

Gráfico 20 – Gráfico do comportamento das funções dielétricas da fase trigonal.

Fonte: Elaborado pela própria autora.

No gráfico 20, tem-se a parte real da função dielétrica (ϵ_1) e, no gráfico inserido, a parte imaginária (ϵ_2). As duas funções são traçadas em relação à energia (eV), com múltiplas curvas que representam diferentes direções cristalográficas na propagação da radiação incidente, tais (001), (010), (100), (101), (110), (111) e a média policristalina (Poly).

A curva "Poly", que representa a média policristalina, atenua as anisotropias das direções específicas e é valiosa para comparar com medidas experimentais de amostras reais.

A componente imaginária da função dielétrica, $\epsilon_2(\omega)$, está relacionada a transições eletrônicas entre bandas, ou seja, à forma como um material absorve luz. Os picos observados em $\epsilon_2(\omega)$ revelam energias onde as transições eletrônicas são muito prováveis, respeitando o princípio de que a energia total permanece constante durante a transição.

A função dielétrica, $\epsilon_2(\omega)$, está diretamente ligada aos processos de absorção de luz e mostra picos que correspondem às transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução. De acordo com a análise da densidade de estados, a banda de

valência é principalmente composta pelos orbitais O^{-2p} , enquanto a banda de condução apresenta uma contribuição importante dos orbitais Al^{-3s} e Al^{-3p} . Assim, os principais processos de absorção óptica podem ser associados às transições do tipo $O^{-2p} \rightarrow Al^{-3s/3p}$.

Nota-se também que a resposta dielétrica demonstra uma dependência direcional marcante, evidenciando a anisotropia cristalina da estrutura coríndon presente na fase trigonal. Essa anisotropia causa variações na função dielétrica conforme a direção cristalográfica, o que mostra que a maneira como a radiação eletromagnética interage com o material está relacionada à orientação do campo elétrico incidente em relação à estrutura cristalina.

A grande intensidade da função dielétrica em baixas energias está relacionada à forte polarização eletrônica do sistema, enquanto a diminuição gradual em energias mais altas sugere a redução da influência das transições entre bandas. Esse comportamento demonstra a natureza isolante do Al_2O_3 e está diretamente ligado à sua grande estabilidade óptica e eletrônica.

Essas características ópticas, juntamente com a alta estabilidade térmica e química da alumina, tornam esse material muito importante para uso em ambientes extremos, como revestimentos térmicos e peças ópticas aplicadas em satélites, sondas espaciais e sistemas aeroespaciais que enfrentam exposição a radiação de alta energia.

Parte real – ε_1 (gráfico principal):

A função ε_1 diz respeito à polarização elástica do material, ou seja, o quanto o campo elétrico é capaz de provocar uma separação de cargas sem que haja um consumo de energia. Nota-se que ε_1 apresentam um valor elevado e próximo de 0 eV (baixas energias - Infravermelho), o que revela uma alta polarizabilidade estática em certas direções, especialmente nas curvas (001), (010), (100) e (110).

As pequenas diferenças entre as direções cristalinas indicam que a fase trigonal é anisotrópica em termos dielétricos.

Parte imaginária – ε_2 (gráfico inserido):

A função ε_2 está, então, relacionada à absorção de energia pela rede cristalina, ou às perdas ópticas do material. Para 0 eV, há um aumento evidente na absorção em todas as direções, que pode ser atribuído a transições eletrônicas de baixa energia (por exemplo, excitações fonônicas) [rahmouni2019].

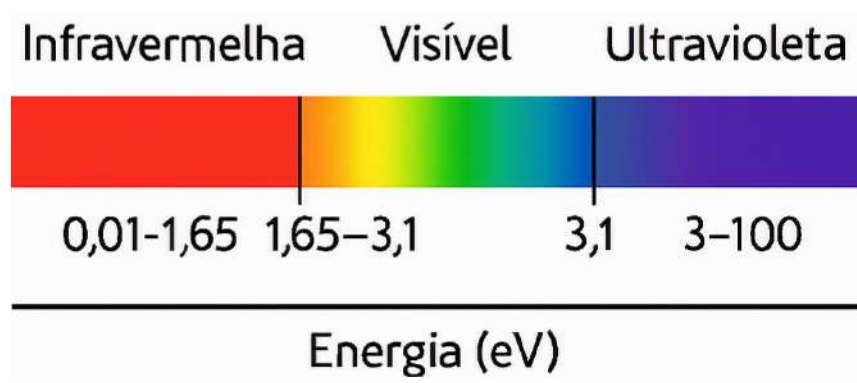
Tanto a função ε_1 , quanto a função ε_2 diminui rapidamente e se estabiliza em torno de zero ou com valores ligeiramente negativos após 0,5 eV, indicando que o material se torna quase transparente ou menos reativo nessas energias.

Na Figura ??, abaixo, ilustra-se o espectro eletromagnético considerando a energia dos fótons (expressa em eV), o que facilita a associação direta entre a energia que atinge o material e os efeitos ópticos resultantes. Note que o infravermelho, com suas energias

menores, está ligado sobretudo a vibrações e aos modos fonônicos da estrutura cristalina. Em contrapartida, a luz visível, com energias médias, ocasiona transições eletrônicas que definem a absorção luminosa que conseguimos ver. Por último, o ultravioleta, com energias maiores, pode gerar excitações eletrônicas acentuadas e, até mesmo, a ionização.

Com isso, a figura mostra que o modo como o material interage com a luz depende muito da energia dos fótons que o atingem, sendo essencial para analisar a função dielétrica e entender a região de transparência, que aparece no gráfico com energias acima de cerca de 5 eV para ϵ_2 na fase trigonal.

Figura 19 – Faixas do espectro eletromagnético em eletrovolts (imagem gerada por ia copilot).

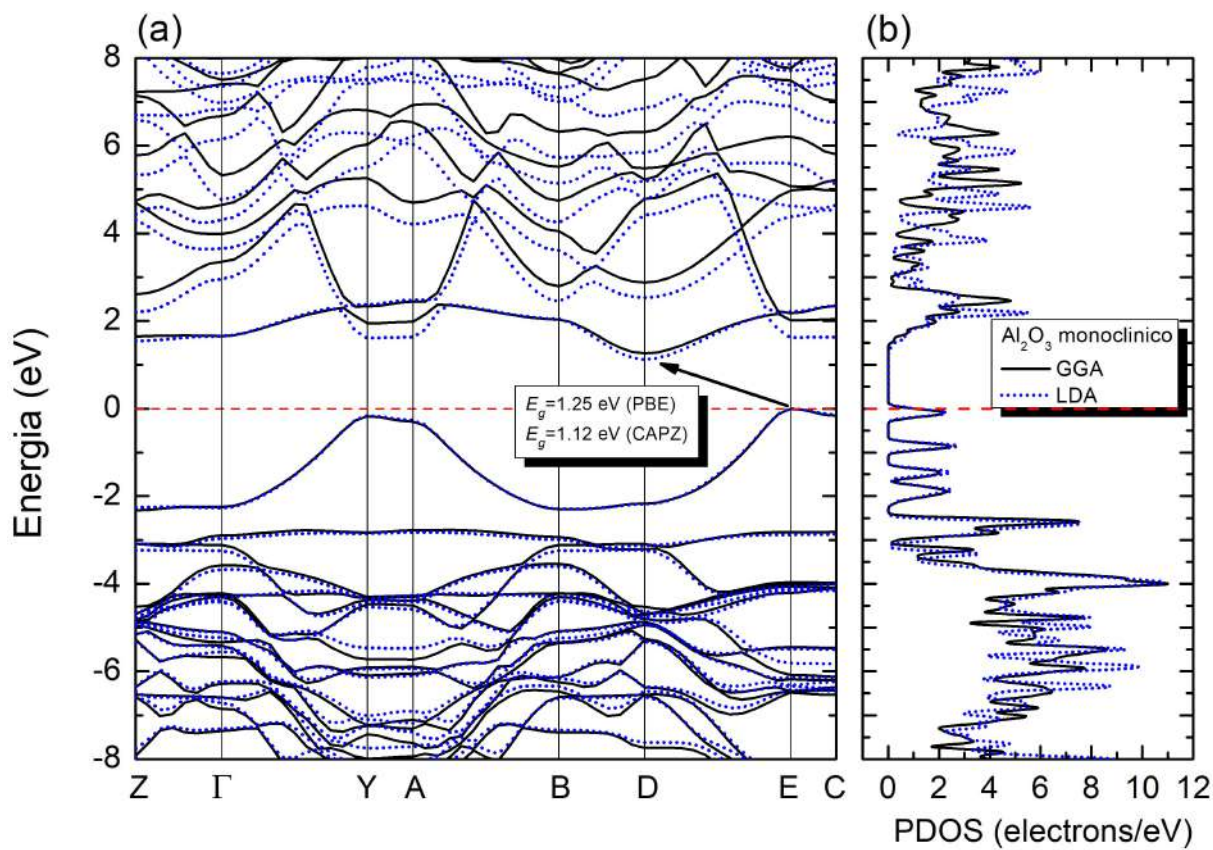


Fonte: Elaborado pela própria autora.
Nota: Imagem gerada por ia copilot.

A resposta óptica do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é anisotrópica devido à sua simetria cristalina trigonal. Em cristais com essa simetria, a polarização gerada pelo campo elétrico da radiação que incide pode variar conforme as diferentes direções cristalográficas. Essa anisotropia demonstra como as ligações Al–O estão distribuídas de forma direcional na estrutura cristalina e afeta diretamente a intensidade e a localização dos picos encontrados nos espectros ópticos obtidos.

Análise do comportamento dielétrico na fase monoclinica

No gráfico 21, estão ilustradas as funções dielétricas real (ϵ_1) e imaginária (ϵ_2) do óxido de alumínio (Al_2O_3) em sua fase monoclinica, obtidas por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) usando o funcional GGA-PBE e levando em conta várias direções cristalográficas para capturar a anisotropia da resposta óptica.

Gráfico 21 – Comportamento das funções dielétricas da fase monoclinica.

Fonte: Elaborado pela própria autora.

Função Imaginária da Permissividade (ε_2) – Gráfico principal

No gráfico, a curva predominante mostra ε_2 em função da energia (em eV), variando de 0 a 45 eV. A parte imaginária da função dielétrica refere-se à absorção de eletromagnética energia pelo material, ou seja, mede as transições eletrônicas permitidas entre os estados de valência e condução, caso $\varepsilon_2 \neq 0$, então ocorre absorção, o que significa que uma transição eletrônica se efetivou. Se $\varepsilon_2 = 0$, nenhuma transição ocorre, logo o material é transparente nessa região de energia.

As várias curvas coloridas indicam as diferentes orientações de polarização do campo elétrico aplicado nas simulações.

Note-se que há picos de absorção entre ~ 2 e 25 eV, com máximos diferentes conforme a direção, sublinhando o caráter anisotrópico da estrutura monoclinica. O valor máximo de ε_2 é cerca de 8,3 (entre 8–9 eV), sinalizando uma intensa transição eletrônica nesta região. Para energias superiores a 30 eV, ε_2 assume valores bem baixos, demonstrando transparência óptica do material nesta região.

Gráfico da Função Real da Permissividade (ε_1) – Inserido

O gráfico apresentado mostra ε_1 (parte real da função dielétrica) em relação à

energia, até 30 eV. ε_1 é a função que liga a polarização elástica e o índice de refração do material em questão. Ela explica de que maneira o campo elétrico é mantido dentro do material dielétrico.

No gráfico ?? mostra-se em regime de baixas energias, ε_1 é positivo, atingindo máximos entre 1 e 10. Nele vemos que a anisotropia se manifesta novamente pela variação das curvas em diferentes direções.

A interpretação física dos principais picos observados na componente imaginária da função dielétrica $\varepsilon_2(\omega)$ está relacionada às transições eletrônicas entre bandas, que ocorrem entre estados ocupados e não ocupados no material. Em óxidos isolantes, como o óxido de alumínio (Al_2O_3), a parte superior da banda de valência é principalmente formada por orbitais de oxigênio (O^{-2p}), enquanto a base da banda de condução é majoritariamente composta por estados de alumínio (Al-3s e Al^{-3p}).

Dessa forma, os picos observados na $\varepsilon_2(\omega)$ estão principalmente associados a transições eletrônicas do tipo O^{-2p} para Al-3s/3p , que são provocadas pela interação com o campo eletromagnético incidente. Essas transições representam o processo básico de absorção de luz no material e definem o início da absorção no espectro calculado.

Além disso, as diferenças na intensidade e na posição dos picos podem estar relacionadas às características estruturais das fases cristalinas estudadas, pois variações na coordenação local dos átomos de alumínio e oxigênio afetam a distribuição dos estados eletrônicos próximos ao *gap*. Essa explicação é compatível com os resultados do cálculo de densidade de estados (DOS) apresentados anteriormente, nos quais é possível observar a predominância de estados O^{-2p} na banda de valência e a contribuição dos estados Al-3s/3p na banda de condução.

A fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ também apresenta comportamento óptico anisotrópico, resultado da sua simetria cristalina trigonal, que pertence ao grupo espacial $R\bar{3}c$. Nesses materiais com essa simetria, a resposta dielétrica pode variar dependendo da orientação do campo elétrico em relação ao eixo cristalográfico c , sendo comumente descrita pelos componentes $\varepsilon_{\parallel c}$ e $\varepsilon_{\perp c}$ do tensor dielétrico. Essa anisotropia indica como as ligações Al–O estão distribuídas de forma direcional e a maneira como a rede cristalina está organizada, o que afeta a chance de ocorrerem as transições eletrônicas entre bandas provocadas pela radiação que incide sobre o material.

Portanto, pequenas variações na localização e na intensidade dos picos observados nos espectros ópticos podem ser explicadas pela dependência direcional da resposta eletrônica do cristal. Esse comportamento anisotrópico é típico de materiais que possuem simetria menor que a cúbica e representa um ponto importante para entender as propriedades ópticas do óxido de alumínio, especialmente em aplicações que envolvem materiais dielétricos e revestimentos ópticos em ambientes tecnológicos e aeroespaciais.

Além disso, é observado que o início da absorção óptica acontece em energias próximas ao valor do *gap* eletrônico calculado, já que a absorção de fótons é possível quando a energia incidente ultrapassa a diferença energética entre a banda de valência e a banda de condução, permitindo assim transições eletrônicas entre bandas.

Em óxidos dielétricos, como o óxido de alumínio (Al_2O_3), a banda de valência é principalmente formada por orbitais dos átomos de oxigênio (O^{-2p}), enquanto a banda de condução é majoritariamente composta por estados provenientes dos orbitais de alumínio (Al-3s e Al^{-3p}). Dessa forma, os picos observados no espectro de $\varepsilon_2(\omega)$ podem ser principalmente atribuídos a transições eletrônicas do tipo O^{-2p} para $\text{Al}^{-3s/3p}$, provocadas pela interação do campo eletromagnético incidente. Essas transições são o principal mecanismo que permite a absorção de luz no material.

A parte imaginária da função dielétrica, $\varepsilon_2(\omega)$, está relacionada aos processos de absorção de luz e apresenta vários picos, que se encontram principalmente entre aproximadamente 4 e 15 eV.

Em níveis de energia mais altos, a redução de ε_2 sugere uma menor probabilidade de ocorrer transições eletrônicas, marcando uma área com maior transparência óptica. Esses resultados mostram que as características ópticas da fase monoclinica do Al_2O_3 estão intimamente ligadas à sua configuração eletrônica e à orientação diferente dos componentes do cristal.

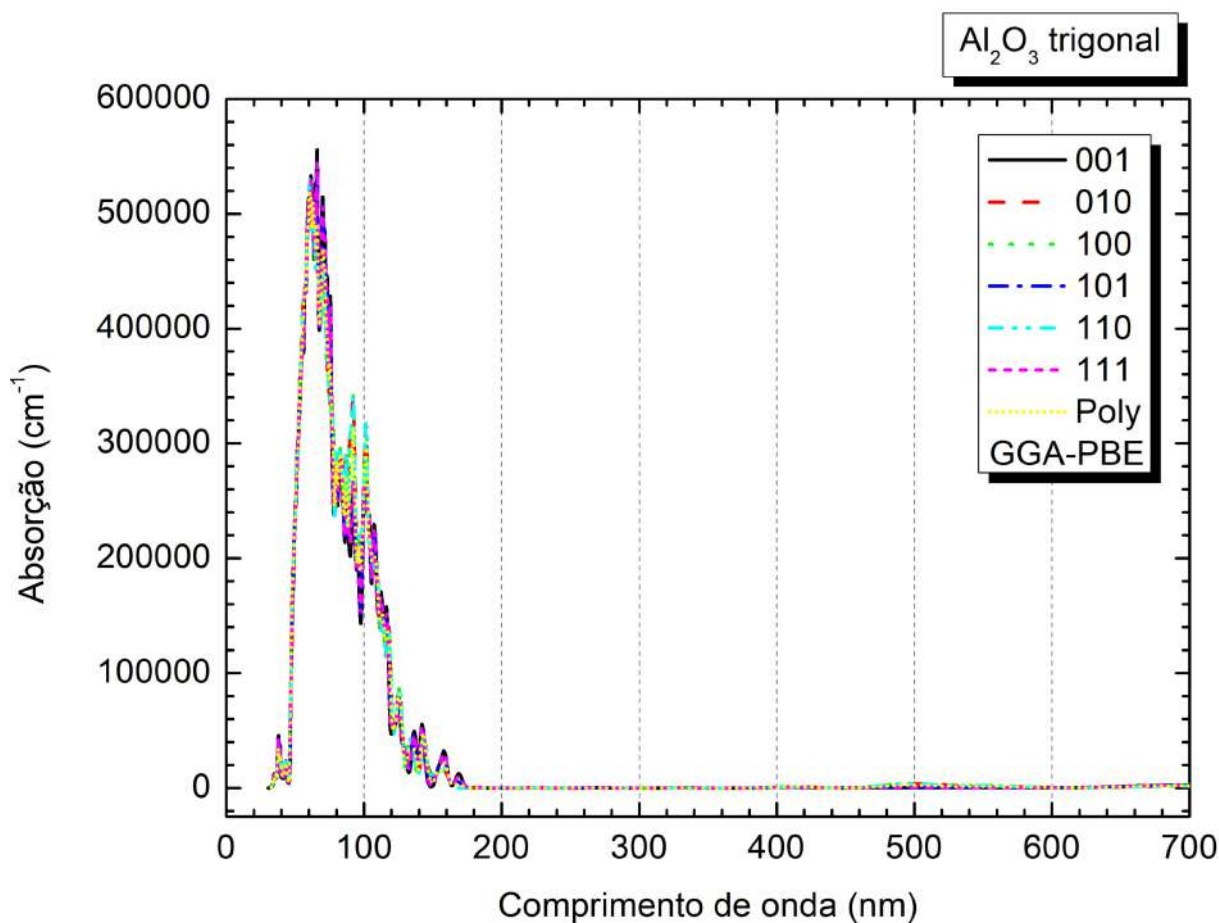
Sob essa perspectiva, a análise combinada da estrutura eletrônica e da função dielétrica permite compreender de forma mais abrangente o comportamento óptico das fases estudadas.

5.4.2 Absorção óptica

Análise da absorção óptica na fase Trigonal

Os espectros de absorção óptica do Al_2O_3 em sua fase trigonal são comparados no gráfico acima, sendo os dados gerados pelo funcional GGA-PBE. O coeficiente de absorção (em cm^{-1}) está no eixo vertical, e o eixo horizontal indica o comprimento de onda da radiação que incide (em nm), de 0 a 700 nm, que vai do ultravioleta extremo ao começo do infravermelho próximo.

O gráfico mostra curvas que correspondem a sete direções cristalográficas específicas, 001, 010, 100, 101, 110, 111, além da média policristalina.

Gráfico 21 – Absorção na fase trigonal.

Fonte: Elaborado pela própria autora.

Acima verifica-se o espectro de absorção óptica do Al_2O_3 em sua forma trigonal, obtido através do funcional GGA-PBE. No eixo Y, encontra-se o coeficiente de absorção óptica (em cm^{-1}), que é quantos “centímetros” de material são necessários para atenuar a intensidade da radiação), e no eixo X, o comprimento de onda da radiação incidente (em nm), vemos que se concentra, em grande parte, na região do ultravioleta (UV) de 3,1 a 100 eV.

Cada uma das curvas no gráfico representa uma das sete orientações cristalográficas distintas, 001, 010, 100, 101, 110, 111, além da média policristalina (Poly). Com isso, podemos investigar a anisotropia óptica do material, pois suas características ópticas mudam de acordo com a direção em que a luz incide em relação à rede cristalina.

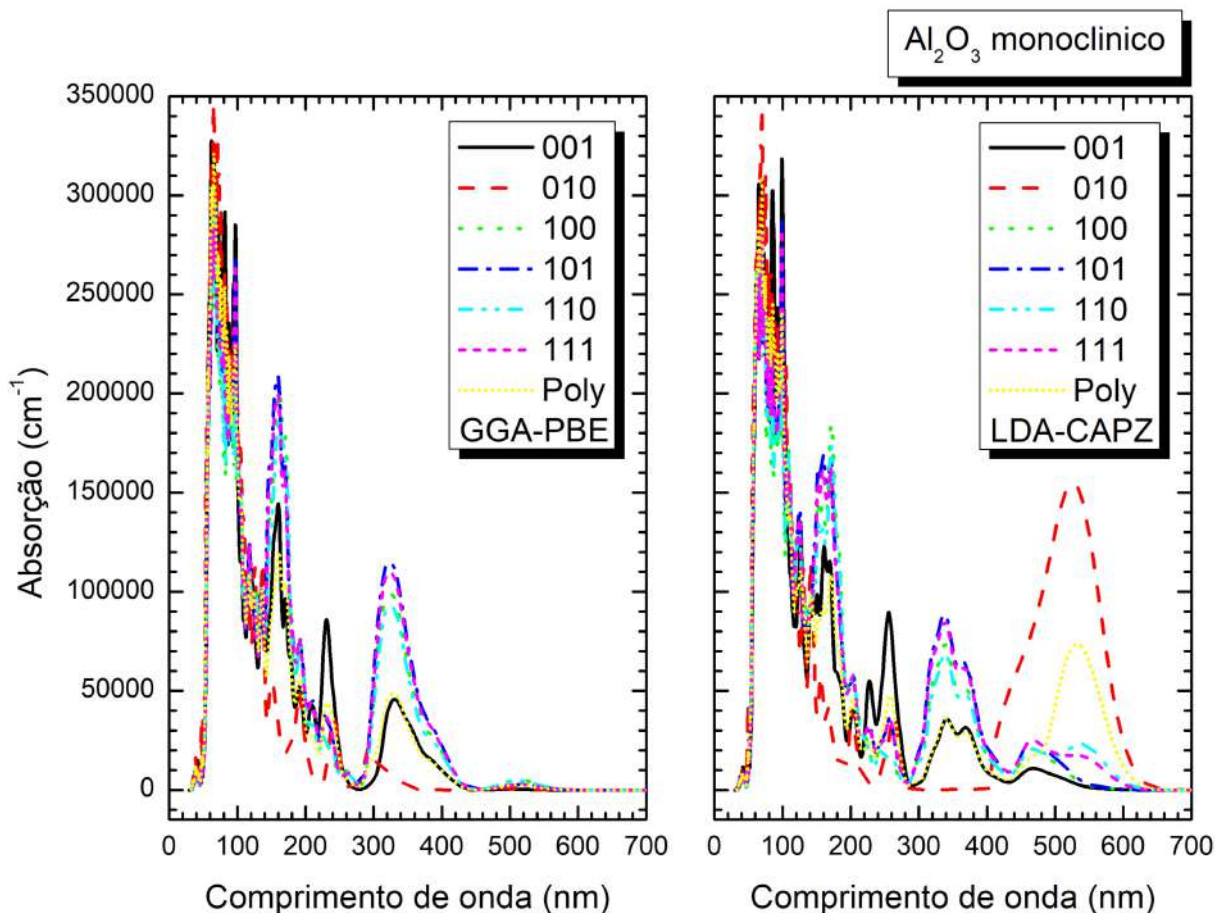
Verifica-se que os picos de absorção se localizam em comprimentos de onda, da ordem de 30 a 180 nm, com coeficientes que ultrapassam 300.000 cm^{-1} . Isso sugere que o Al_2O_3 trigonal possui uma grande capacidade de absorção no ultravioleta extremo. O aumento do comprimento de onda resulta em uma diminuição acentuada da absorção: os valores caem rapidamente de 100 a 150 nm e, acima de 200 nm, o material se torna quase transparente, ou seja, não há absorção.

O coeficiente de absorção óptica da fase trigonal do óxido de alumínio mostra um comportamento típico de materiais isolantes que possuem um grande intervalo de banda. Nota-se que a absorção de radiação ocorre principalmente na faixa do ultravioleta profundo, variando entre aproximadamente 50 e 150 nm, enquanto na região visível o coeficiente de absorção é quase nulo, o que demonstra que o material apresenta elevada transparência óptica.

A dependência da absorção com a direção cristalográfica mostra ainda a anisotropia óptica da estrutura trigonal, indicando como a simetria cristalina afeta a interação entre a radiação eletromagnética e o material. A alta capacidade de absorver radiação ultravioleta e a transparência na faixa visível tornam o Al_2O_3 um material importante para uso em aplicações ópticas e optoeletrônicas, como janelas ópticas e revestimentos que resistem à radiação em ambientes extremos, como os encontrados em aplicações aeroespaciais.

Análise da absorção óptica na fase monoclinica

Os espectros de absorção óptica do Al_2O_3 em sua fase monoclinica são comparados no gráfico 23 (abaixo), sendo os dados gerados por dois funcionais distintos: à esquerda, o funcional GGA-PBE e à direita, o LDA-CAPZ.

Gráfico 23 – Absorção na fase monoclinica.

Fonte: Elaborado pela própria autora.

No gráfico à esquerda (GGA-PBE), há um forte pico de absorção na faixa de comprimentos de onda menores que 100 nm (UV extremo), atingindo valores próximos a 350.000 cm^{-1} . Daí em diante, o coeficiente de absorção diminui continuamente com o aumento do comprimento de onda, com picos secundários entre 150 e 400 nm. A partir de 500 nm, a absorção é insignificante.

O gráfico à direita (LDA-CAPZ) mostra um comportamento análogo na região UV, embora haja algumas variações nas intensidades relativas dos picos. Um aspecto notável neste gráfico é a presença de um segundo pico próximo a 580 nm na direção 010 (linha vermelha tracejada) e, em menor intensidade, na resposta policristalina média. Esse pico não é reproduzido pelos cálculos realizados com o funcional GGA-PBE e pode ser considerado uma sobrestimação típica do funcional LDA em algumas direções eletrônicas.

Quando se compara ambos os métodos, o LDA-CAPZ mostra-se a tendência a obter valores de absorção um pouco mais elevados em certas áreas do espectro, o que está de acordo com a inclinação desse funcional. Em contrapartida, o GGA-PBE oferece espectros mais suaves e deslocados energeticamente, alinhados à sua tendência de subestimar o gap de energia.

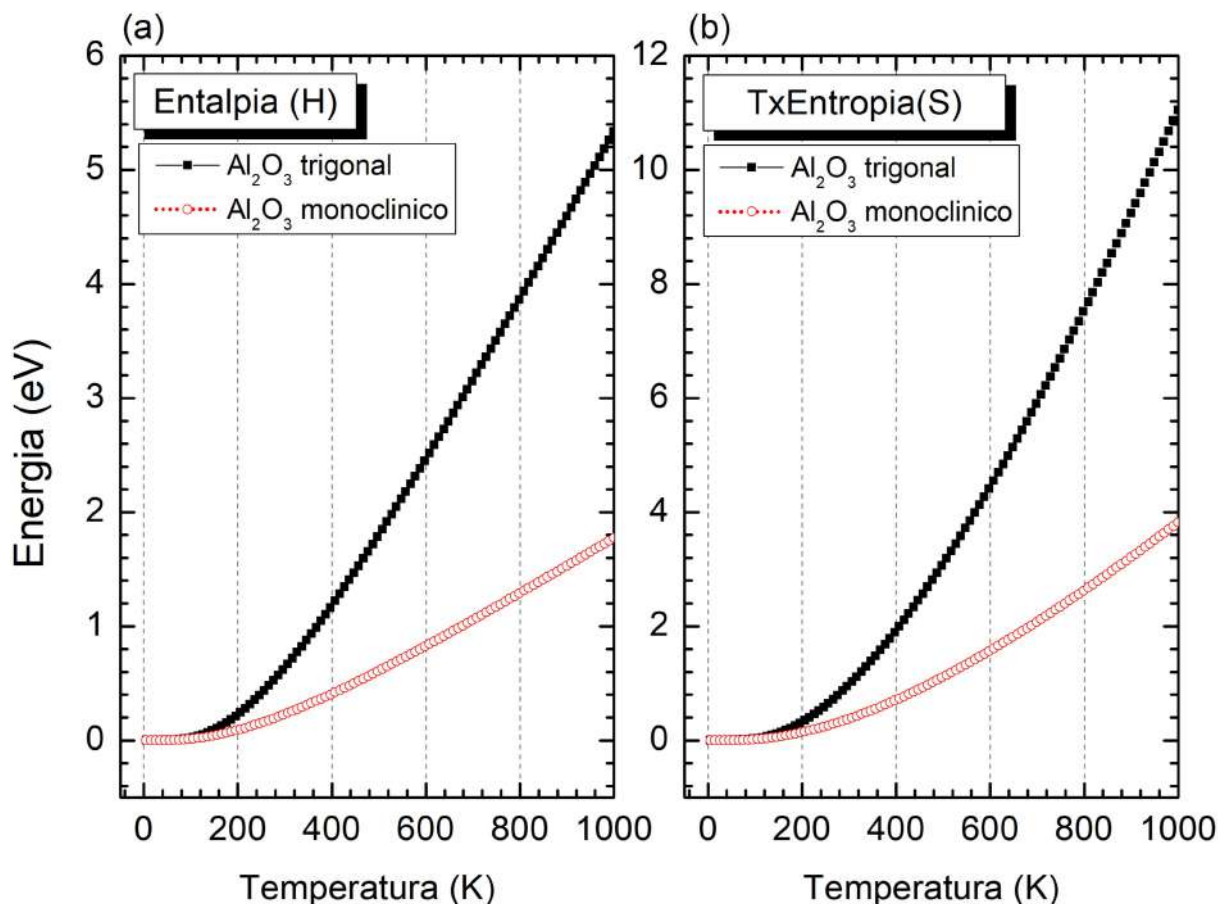
Nota-se que a absorção acontece principalmente na faixa do ultravioleta, entre cerca de 50 e 250 nm, enquanto para comprimentos de onda acima de aproximadamente 400 nm, o coeficiente de absorção se torna praticamente zero, o que indica que a região visível é transposta.

A presença de vários picos de absorção indica uma grande quantidade de estados eletrônicos disponíveis para serem excitados por meio de radiação óptica em certas áreas do espaço recíproco. Além disso, a dependência da absorção em relação à direção cristalográfica mostra a anisotropia óptica da fase monoclinica, que é um resultado direto da menor simetria estrutural dessa fase em comparação com a fase trigonal. Essas propriedades ópticas tornam o Al_2O_3 um material importante para aplicações tecnológicas que demandam alta transparência na faixa do visível e resistência à radiação ultravioleta, como componentes ópticos utilizados em ambientes aeroespaciais.

5.4.3 Propriedades Termodinâmicas

Entalpia e Entropia

Com base em cálculos *ab initio*, o gráfico 24 fornece uma análise meticulosa das propriedades termodinâmicas do Al_2O_3 nas fases trigonal (α -alumina) e monoclinica.

Gráfico 24 – Entalpia (a) e T x entropia (b) do Al_2O_3 .

Fonte: Elaborado pela própria autora.

Os dois gráficos ilustram, de maneira correspondente, a evolução da entalpia H (figura a) e do produto temperatura por entropia $T \times S$ (gráfico b) como função da temperatura (em Kelvin, K) e representado em unidades de energia (eV).

No gráfico 24(a), é possível observar como a entalpia muda à medida que a temperatura aumenta. A fase trigonal (quadrados pretos) tem um aumento mais significativo da entalpia do que a fase monoclinica (círculos vermelhos). A razão para essa diferença está na estrutura mais estável e compacta da α -alumina, que absorve mais calor à medida que a temperatura aumenta, indicando uma maior capacidade de armazenar energia interna. A entalpia, que é a soma da energia interna e do produto da pressão pelo volume, aumenta de maneira aproximadamente quadrática em relação à temperatura, um padrão característico de sólidos cristalinos.

No gráfico 24(b) já aparece o termo $T \times S$, onde T representa a temperatura e S corresponde à entropia do sistema. A entropia é uma medida da desordem na estrutura cristalina, e seu produto com a temperatura é fundamental para determinar a energia livre de Helmholtz ($F = U - TS$). Observa-se que a fase trigonal apresenta os maiores valores de $T \times S$ para toda a faixa de temperatura estudada, indicando que, apesar de ter uma

estrutura ordenada, essa fase é mais capaz de armazenar entropia vibracional. Isso explica sua maior estabilidade termodinâmica em altas temperaturas.

Portanto, ambos os gráficos destacam que a fase trigonal se sobressai em estabilidade energética e em resposta termodinâmica. A α -alumina não só apresenta uma maior entalpia ao ser aquecida, mas também um ganho de entropia que é favorável, e é justamente essa combinação que garante que a α -alumina seja mais estável do ponto de vista termodinâmico do que a estrutura monoclinica especialmente em temperaturas superiores a 300 K. Esse ponto é apoiado pela literatura técnica sobre a estabilidade das fases da alumina.

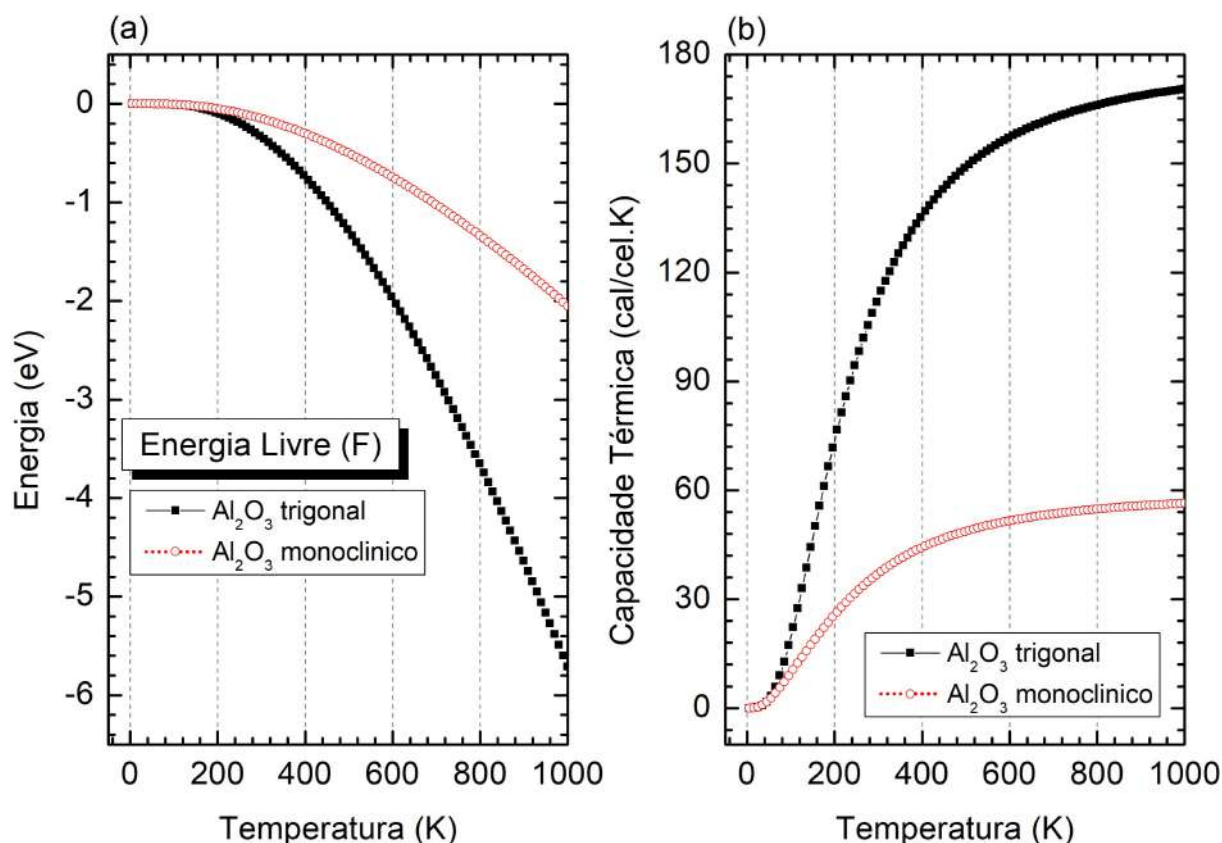
A variação da entalpia e o termo entrópico, TS , em função da temperatura fornecem informações importantes sobre a estabilidade termodinâmica das diferentes fases do óxido de alumínio (Al_2O_3). Nota-se que ambas as quantidades crescem gradualmente com o aumento da temperatura, indicando o aumento da energia vibracional relacionada aos modos de fônons da rede cristalina. A comparação entre as fases trigonal e monoclinica mostra diferenças importantes em relação à contribuição de energia e entropia, sugerindo que cada estrutura possui um espectro vibracional distinto. O aumento da entropia vibracional com o aumento da temperatura leva a uma maior contribuição desse termo, TS .

O termo TS influencia diretamente a energia livre do sistema, o que tem impacto na estabilidade relativa das fases cristalinas. Em especial, a análise dessas grandezas termodinâmicas permite compreender os mecanismos que regulam a estabilidade estrutural da alumina sob diferentes condições térmicas, sendo essencial para a interpretação das transformações de fase observadas em experimentos. Esses resultados são relevantes para tecnologias que operam em altas temperaturas, como revestimentos cerâmicos e peças estruturais utilizadas em condições extremas, incluindo aplicações na aviação e no espaço.

A partir das contribuições de entalpia e entropia apresentadas, é possível avaliar a energia livre de Gibbs das diferentes fases, permitindo identificar a fase termodinamicamente mais estável em função da temperatura.

Energia Livre e Capacidade Térmica

O gráfico 25 a seguir comparam-se as propriedades termodinâmicas do Al_2O_3 nas fases trigonal e monoclinica, em relação à temperatura, enfocando a energia livre de Helmholtz e a capacidade térmica a volume constante.

Gráfico 25 – Energia livre e Capacidade térmica do Al_2O_3 .

Fonte: Elaborado pela própria autora.

No gráfico 25(a) é apresentada a dependência da energia livre de Helmholtz (F), expressa em elétron-volt (eV), em função da temperatura (K). A fase trigonal (em preto, com quadrados) cai mais rapidamente em energia livre do que a fase monoclinica (em vermelho, com círculos), particularmente a partir de 300 K. Isso sugere que, em termos termodinâmicos, a fase trigonal é mais estável em uma vasta gama de temperaturas, já que apresenta a menor energia livre. Quando se trata de temperaturas mais frias (até cerca de 200 K), ambas as fases se comportam de maneira semelhante, mas à medida que a temperatura aumenta, a diferença se torna clara, reforçando a posição termodinamicamente superior da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

No gráfico 25(b), a capacidade térmica a volume constante é apresentada (C_v) em relação à temperatura, medida em cal/(cel.K). Novamente, a fase trigonal é notável por ter valores muito superiores de capacidade térmica em comparação a outra fase, ao longo de toda a faixa de temperatura estudada. Isso sugere que a configuração trigonal é superior na absorção de energia térmica, armazenando mais calor para uma determinada mudança de temperatura. Esse resultado é compatível com sua conformação mais compacta e estável.

De acordo com ambos os gráficos, em termos de estabilidade termodinâmica, a α -alumina (estrutura trigonal) é a forma de Al_2O_3 que possui maior estabilidade e menor

energia em comparação com a fase monoclinica, o que a torna ideal para uma variedade de aplicações tecnológicas e industriais, especialmente em situações que exigem altas temperaturas e condições térmicas rigorosas, como na indústria aeroespacial.

A variação da energia livre de Helmholtz e da capacidade térmica com a temperatura fornece informações essenciais sobre a estabilidade termodinâmica das diferentes fases do óxido de alumínio. Pode-se observar que a energia livre apresenta uma diminuição gradual à medida que a temperatura aumenta, um comportamento relacionado ao aumento da contribuição entrópica resultante da excitação dos modos vibracionais da rede cristalina. Esse resultado está em acordo com evidências experimentais que identificam a fase α - Al_2O_3 como a forma termodinamicamente estável da alumina e mostram que as fases de transição metaestáveis evoluem para a estrutura coríndon durante o aquecimento. Estudos de primeiros princípios também corroboram a elevada estabilidade energética da fase α [33, 61, 62, 63].

A capacidade térmica aumenta de forma considerável com o aumento da temperatura, mostrando a excitação gradual dos modos vibracionais do cristal. Em temperaturas baixas, o comportamento da capacidade térmica segue aproximadamente a dependência cúbica prevista pelo modelo de Debye, enquanto em temperaturas mais altas verifica-se uma tendência para a saturação, aproximando-se do limite estabelecido pela lei de Dulong-Petit. A fase trigonal mostra valores mais altos de capacidade térmica, o que sugere uma maior contribuição vibracional da rede cristalina. Esses resultados mostram que as diferenças estruturais entre as fases cristalinas têm um impacto direto nas suas propriedades termodinâmicas e vibracionais, sendo fundamentais para a estabilidade e o comportamento térmico do material.

6 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste estudo devem ser interpretados com base também na análise cientométrica que foi conduzida no Capítulo 2. Conforme mostrado naquela análise, a literatura científica mostra uma grande concentração de estudos que abordam a fase trigonal da alumina, enquanto pesquisas relacionadas à fase monoclinica são muito mais raras.

Nesse sentido, a análise comparativa realizada nesta dissertação entre as fases trigonal e monoclinica ajuda a aumentar o conhecimento já existente na literatura sobre como esses polimorfos se comportam fisicamente. Ao analisar ao mesmo tempo diferentes características estruturais, eletrônicas, ópticas e termodinâmicas usando cálculos baseados na teoria do funcional da densidade, este estudo apresenta uma abordagem integrada que ainda não foi explorada de maneira completa nos trabalhos anteriores.

Dessa maneira, os resultados apresentados ampliam o entendimento sobre como o polimorfismo influencia as características da alumina e também preenchem uma lacuna identificada na análise cientométrica, apresentando novas possibilidades para estudos futuros e aplicações tecnológicas desse material.

Os resultados alcançados aqui de modo sutil evidenciam a influência direta e mensurável que o polimorfismo do Al_2O_3 tem sobre as propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e termodinâmicas do material. As comparações sistemáticas entre as fases trigonal (α) e monoclinica (θ), obtidas a partir de cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade, revelaram diferenças cruciais que estão relacionadas à simetria cristalina, à coordenação local do Al^{3+} , à natureza das ligações e à resposta do material a campos eletromagnéticos e mudanças de temperatura.

As propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do Al_2O_3 analisadas neste estudo têm impacto direto em aplicações dentro do setor aeroespacial. Materiais cerâmicos feitos de alumina são muito utilizados em condições extremas porque possuem grande estabilidade térmica, resistência mecânica elevada e boa capacidade de isolamento. A compreensão das diferenças entre as fases trigonal e monoclinica é especialmente importante para aplicações que envolvem proteção térmica, janelas ópticas de sensores e componentes eletrônicos utilizados em satélites e sondas espaciais.

A fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que se apresenta estruturalmente na forma trigonal e é caracterizada por um empacotamento denso e uma coordenação exclusivamente octaédrica do alumínio, com estabilidade termodinamicamente ao longo de toda a faixa de temperaturas estudadas, indicada pelos seus valores mais baixos de energia livre e entalpia. Esse comportamento reforça seu papel bem estabelecido como material estrutural e dielétrico em condições

extremas aeroespaciais, em aplicações como revestimentos de proteção térmica, janelas ópticas resistentes à radiação ultravioleta e substratos cerâmicos isolantes, onde a estabilidade química, a resistência térmica e a transparência no espectro visível são condições imprescindíveis.

Como sabemos pela literatura, enquanto a fase α possui alta simetria cristalina e estabilidade estrutural relacionada à estrutura coríndon, a fase θ exibe distorções estruturais resultantes da sua simetria monoclinica. Essas diferenças estruturais têm um impacto direto sobre a distribuição dos estados eletrônicos, o que, por sua vez, influencia as propriedades ópticas e eletrônicas do material, conforme apresentado no quadro 5 e que confirmamos nos resultados.

Quadro 5 – Comparação estrutural e eletrônica entre as fases trigonal e monoclinica do Al_2O_3 .

Propriedade	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Trigonal)	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Monoclinica)	Implicação Física
Grupo espacial	R $\bar{3}c$	C2/m	Diferença de simetria
Estrutura cristalina	Coríndon	Distorção monoclinica	Alteração de coordenação
Coordenação Al-O	Octaédrica	Octaédrica e tetraédrica	Modificação eletrônica
Band gap	Maior (isolante largo)	Menor (semicondutor)	Alteração na absorção
Índice de refração	Menor e mais uniforme	Maior e <u>anisotrópico</u>	Aplicações ópticas
Absorção óptica	Início em energias mais altas (UV)	Início em energias mais baixas	Proteção térmica

Fonte: Elaborado pela própria autora.

A densidade de estados eletrônicos confirma essa distribuição orbital, mostrando que os estados mais profundos são principalmente influenciados pelos orbitais O-2s, enquanto as regiões próximas ao nível de Fermi são controladas pelos orbitais O-2p. A menor diferença de energia entre as bandas pode ser explicada pela distorção estrutural presente na fase monoclinica, que modifica o campo cristalino e intensifica a sobreposição dos orbitais entre os estados eletrônicos, diminuindo, portanto, a largura do *gap* eletrônico. Comparando-se com a fase trigonal da alumina, a fase monoclinica mostra uma redução acentuada do *gap* eletrônico, o que destaca a importância da simetria cristalina e das distorções estruturais na definição das propriedades eletrônicas do material.

Essas mudanças influenciam a distribuição dos estados eletrônicos próximos ao topo da banda de valência e ao início da banda de condução. Resultados semelhantes já foram observados em estudos teóricos anteriores sobre a alumina, utilizando aproximações GGA e LDA [alhmed2017optical].

A partir das propriedades eletrônicas e ópticas, a fase trigonal exibiu uma resposta dielétrica mais isotrópica, apresentando baixos valores da parte imaginária da permissividade dielétrica (ε_2) na faixa do visível, o que atesta sua elevada resistência dielétrica e transparência ótica. A sua absorção óptica focada no ultravioleta profundo torna-o ideal para aplicações aeroespaciais que exigem proteção contra radiação UV de alta energia, sem prejudicar a transmissão no espectro visível ou infravermelho próximo.

Diferentemente, a fase monoclinica (θ -Al₂O₃), que é menos estável do ponto de vista termodinâmico em baixas temperaturas, exibiu um conjunto de propriedades emergentes que são tecnologicamente muito relevantes. A coexistência de sítios octaédricos e tetraédricos para o Al³⁺, somada à menor simetria do cristal, gera uma estrutura eletrônica bastante anisotrópica, levando a alterações notáveis na densidade de estados, na função dielétrica e no espectro de absorção óptica. Os resultados sugerem que a fase monoclinica continua a ser transparente na faixa visível. Com essa propriedade, a θ -Al₂O₃ se torna uma candidata viável para ser utilizada como filtro UV direcional, revestimento seletivo e componente óptico funcional em sensores embarcados, detectores e sistemas de instrumentação aeroespacial.

Ademais, a anisotropia óptica mais pronunciada da fase monoclinica, evidenciada pelas diferenças direcionais entre ε_1 e ε_2 , indica potencial para aplicações em dispositivos que requerem o controle da polarização da radiação eletromagnética. Materiais dielétricos com comportamento direcional previsível são especialmente valorizados em sistemas aeroespaciais contemporâneos, incluindo plataformas de sensoriamento remoto, comunicações ópticas e instrumentação científica. Dentro desse contexto, a fase θ -Al₂O₃ apresenta-se como uma opção funcional em relação às formas convencionais da alumina, especialmente quando utilizada em configurações multicamadas ou em compósitos cerâmicos de alto desempenho.

Termodinamicamente, os resultados indicam que, apesar de a fase monoclinica ter entalpia e energia livre mais altas do que a fase trigonal em toda a faixa analisada, sua entropia aumenta mais rapidamente com a temperatura. Esse comportamento reforça a ideia de que as fases de transição da alumina são, em parte, estabilizadas por efeitos entrópicos em altas temperaturas, o que as torna estáveis durante o processamento e a operação em ambientes aeroespaciais. A elevada e similar capacidade térmica em relação à fase α sugere que a θ -Al₂O₃ pode absorver e dissipar calor de maneira eficaz, uma característica importante para revestimentos que enfrentam gradientes térmicos severos, ciclos térmicos constantes e condições de vácuo.

Os valores de entalpia e energia livre foram relacionados ao estado base em $T = 0$ K, então os dados mostrados indicam as mudanças térmicas nessas propriedades. A entalpia sobe continuamente com a temperatura, mostrando o aumento na energia vibracional ligada à excitação de modos fonônicos. Por outro lado, a energia livre de Helmholtz diminui,

ficando negativa conforme a temperatura sobe, por causa da influência da entropia $-TS$, que se torna predominante no sistema. Isso mostra que, mesmo que a energia interna aumente, a estabilidade termodinâmica do material é controlada pelo ganho de entropia em altas temperaturas.

Particularmente sob uma perspectiva industrial e aeroespacial, o uso direto da fase monoclinica pode evitar a necessidade de tratamentos térmicos extremos para se alcançar $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, resultando em ganhos energéticos e tecnológicos consideráveis. Particularmente em processos de fabricação de revestimentos, camadas funcionais e componentes ópticos, o controle da fase cristalina pode ser aproveitado como um critério de projeto, ao invés de ser apenas uma etapa indesejada no processo.

Em resumo, a fase monoclinica do Al_2O_3 deve ser considerada um material com funcionalidades próprias, possuindo características ópticas, dielétricas e termodinâmicas que atendem a necessidades específicas. A identificação das diferenças entre as fases trigonal e monoclinica sublinha a necessidade de investigações polimórficas meticolosas, em especial quando realizadas em conjunto com análises eletrônicas e ópticas de primeiros princípios.

Os resultados alcançados neste estudo têm significado importante para o uso em aplicações do setor aeroespacial, principalmente em ambientes que apresentam condições extremas de temperatura, radiação e fluxo energético. Os materiais utilizados em satélites, sondas espaciais e veículos de exploração interplanetária devem manter estabilidade estrutural, resistência mecânica e propriedades ópticas adequadas, mesmo em ambientes extremamente agressivos.

Os resultados estruturais e eletrônicos apresentados neste estudo mostram que o polimorfismo do óxido de alumínio pode exercer uma influência considerável nas suas propriedades físicas, especialmente em relação à sua estabilidade estrutural, à distribuição dos níveis de energia eletrônica e à sua reação à luz. A fase trigonal ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), reconhecida por sua estrutura altamente estável, possui características que a tornam adequada para uso em ambientes com temperaturas elevadas e exposição à radiação, enquanto a fase monoclinica ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) pode exibir propriedades estruturais diferentes, que afetam sua resposta à radiação eletromagnética.

Dessa maneira, entender bem as diferenças estruturais e eletrônicas entre essas fases é essencial para a criação de materiais cerâmicos mais avançados, que possam ser utilizados em aplicações relacionadas à área aeroespacial. Os resultados apresentados ajudam a aprofundar o conhecimento sobre como o polimorfismo da alumina pode ser utilizado no desenvolvimento de materiais que funcionem de forma segura em condições extremas, como as encontradas em satélites, sondas espaciais e sistemas de proteção térmica aplicados em missões de exploração solar.

Nesse sentido, a análise das propriedades eletrônicas e ópticas apresentadas no

Capítulo ?? oferece informações relevantes para entender como cada fase da alumina se comporta diante da radiação eletromagnética e como essas propriedades podem ser aproveitadas no desenvolvimento de materiais para sistemas de proteção térmica e dispositivos ópticos aplicados em missões espaciais.

6.1 Relações com a questão de pesquisa

O polimorfismo do Al_2O_3 se manifesta, antes de tudo, na coordenação do Al^{3+} : na fase trigonal (α , coríndon), o alumínio ocupa exclusivamente sítios octaédricos regulares, formando um empacotamento denso; na fase monoclinica (θ), o Al^{3+} se distribui entre sítios octaédricos e tetraédricos, em uma rede mais distorcida e de menor simetria. Essa diferença de coordenação explica as variações observadas nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária entre as duas fases, e também a maior estabilidade energética da fase trigonal frente ao caráter metaestável da monoclinica.

Essa diferença estrutural se propaga para a estrutura eletrônica. Em ambas as fases, a banda de valência é dominada pelos orbitais O-2p e a banda de condução pelos orbitais Al-3s/3p — uma assinatura de ligação predominantemente iônica comum às duas fases. O que as distingue é a largura do *gap*: a coordenação puramente octaédrica e a alta simetria da fase trigonal produzem um *gap* largo ($\sim 6,7$ eV), típico de isolante; a coordenação mista da fase monoclinica favorece maior sobreposição orbital e um *gap* consideravelmente mais estreito.

Essa diferença eletrônica, por sua vez, determina o comportamento óptico de cada fase. A fase trigonal concentra sua absorção no ultravioleta profundo e permanece transparente na região visível, o que sustenta seu uso já consolidado em janelas ópticas e revestimentos de proteção térmica. A fase monoclinica, com sua simetria reduzida, exibe uma resposta dielétrica e óptica mais anisotrópica — um comportamento distinto que a diferencia da fase trigonal e abre espaço para aplicações específicas ainda pouco exploradas.

Do ponto de vista termodinâmico, a fase trigonal mantém energia livre mais negativa e maior capacidade térmica em toda a faixa de temperatura analisada, confirmando computacionalmente sua maior estabilidade e reforçando seu papel consolidado em aplicações que exigem alta resistência térmica.

Em síntese, a estrutura cristalina determinada pelo polimorfismo do Al_2O_3 governa, em cadeia, sua resposta eletrônica, óptica e térmica. A fase trigonal reúne estabilidade, *gap* largo e transparência óptica — características que justificam seu emprego consolidado em proteção térmica e isolamento dielétrico aeroespacial. A fase monoclinica, por sua menor simetria, apresenta um perfil eletrônico e óptico distinto, que a posiciona como alternativa de interesse para aplicações ópticas e dielétricas emergentes no setor.

6.2 Contribuições para o campo

A partir de cálculos de primeiros princípios, esta dissertação elucida a relação entre polimorfismo e propriedades físicas do Al_2O_3 , enriquecendo o campo da ciência dos materiais e da engenharia aeroespacial. A pesquisa não se limita apenas à α -alumina; ela se aprofunda de maneira metódica nas fases trigonal e monoclinica, ampliando o conhecimento sobre fases que receberam menos atenção e suas possíveis aplicações.

A pesquisa indica que pequenas mudanças na simetria do cristal, na coordenação do Al^{3+} e na disposição da rede afetam diretamente as propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas do material. A densidade de estados, as funções dielétricas, a absorção óptica e as propriedades termodinâmicas compõem um quadro sólido que evidencia o papel da estrutura cristalina na definição do comportamento do material, contribuindo para a literatura sobre polimorfismo em óxidos cerâmicos.

O trabalho emprega uma comparação abrangente entre diferentes métodos de troca e correlação (GGA-PBE e LDA-CAPZ) para elucidar como eles influenciam os parâmetros estruturais, as energias e as respostas ópticas do Al_2O_3 . Esses achados conferem ainda mais robustez aos resultados obtidos e estabelecem um importante ponto de partida para investigações computacionais futuras que considerem óxidos isolantes em cenários extremos.

De maneira prática, a dissertação contribui ao estabelecer uma conexão entre as propriedades calculadas e suas possíveis aplicações no setor aeroespacial. Ainda mais, a fase monoclinica do Al_2O_3 possui características ópticas e dielétricas que a tornam uma candidata a aplicações avançadas, tais como revestimentos seletivos, isolantes, filtros ópticos ultravioleta e materiais operando em altas temperaturas e sob radiação. Essa abordagem amplia os usos tradicionais da alumina e abre novas possibilidades tecnológicas.

Essa análise cientométrica também é útil para traçar o estado da arte do Al_2O_3 , identificando áreas em desenvolvimento, aplicações principais, centros de pesquisa ativos e lacunas na literatura. A integração dessa análise com os resultados de primeiros princípios enriquece a contextualização científica do assunto e reafirma a relevância contemporânea do estudo do polimorfismo da alumina.

Portanto, esta dissertação contribui para o avanço do conhecimento ao unir fundamentação teórica, análise computacional detalhada e contextualização científica, estabelecendo uma base sólida para investigações futuras e aplicações do Al_2O_3 na indústria aeroespacial.

6.3 Direções para pesquisas futuras

Entre as direções futuras, menciona-se a possibilidade de expandir este estudo para outras fases metaestáveis do Al_2O_3 e a análise minuciosa dos impactos de defeitos estruturais, dopagem e interfaces, que podem alterar consideravelmente as propriedades eletrônicas, ópticas e termodinâmicas. Um desdobramento natural deste estudo é o cálculo *ab initio* das propriedades mecânicas, como módulos elásticos, constantes de rigidez e resposta a tensões anisotrópicas, das fases trigonal e monoclinica, o que é essencial para aplicações aeroespaciais que enfrentam carregamentos mecânicos e rigorosos ciclos térmicos.

Também, a determinação teórica dos espectros vibracionais Raman e infravermelho possibilitará uma caracterização mais detalhada das fases em estudo, oferecendo assinaturas espectroscópicas que podem ser diretamente comparadas com dados experimentais. Isso permitirá não apenas a validação dos modelos computacionais utilizados, mas também a identificação clara das fases cristalinas em amostras reais. Logo, o confronto sistemático entre teoria e experimentação no que se refere às propriedades estruturais, ópticas, vibracionais, dielétricas e mecânicas, aqui discutidas, é um passo fundamental para se assegurar a aplicação prática dos resultados obtidos.

A investigação meticulosa da fase monoclinica do Al_2O_3 em aplicações aeroespaciais de ponta, como em revestimentos seletivos, filtros UV, sensores ópticos, elementos dielétricos e camadas funcionais que operam em condições severas de radiação e temperatura, é, sem dúvida, uma via promissora para futuras pesquisas. Os resultados aqui apresentados, portanto, oferecem uma base teórica inédita e robusta, que pode orientar futuros estudos experimentais e o desenvolvimento de materiais cerâmicos avançados com propriedades sintonizadas por engenharia de fase cristalina.

Bibliografia

- [1] William D. CALLISTER e David G. RETHWISCH. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 10th. Hoboken, NJ: Wiley, 2018.
- [2] Peter FORTESCUE, Graham SWINERD e John STARK. *Spacecraft System Engineering*. 4^a ed. John Wiley & Sons, Ltd., 2011.
- [3] André Luís Rodrigues SANTANA. “Simulação Térmica e Geração de Energia de um CubeSat”. Acesso em: 20 set. 2023. Diss. de mestr. São Luís, Maranhão, Brasil: Universidade Federal do Maranhão, 2023. URL: <https://tedebc.ufma.br/jspui/handle/tede/5208>.
- [4] T. G. SOARES NETO, M. SCHMAL, F. B. NORONHA et al. “Catalytic decomposition of hydrazine over Ir/Al₂O₃, Ir–Ru/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts for satellite thrusters”. Em: *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 22.3 (2005), pp. 317–324. DOI: [10.1590/S0104-66322005000300003](https://doi.org/10.1590/S0104-66322005000300003).
- [5] Hatfield MILES. *Amazing Achievements From Parker Solar Probe*. National Aeronautics and Space Administration, Washington, EUA. Acesso em: 19 set. 2023. 2022. URL: <https://science.nasa.gov/blogs/parker-solar-probe/2022/04/29/amazing-achievements-from-parker-solar-probe/>.
- [6] NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION. *Solar system exploration: parker solar probe*. National Aeronautics and Space Administration, Washington, EUA. Acesso em: 19 set. 2023. 2021. URL: <https://solarsystem.nasa.gov/missions/parker-solar-probe/in-depth>.
- [7] Paolo ULIVI e David M. HARLAND. *Robotic Exploration of the Solar System: Part 4: The Modern Era 2004–2013*. Acesso em: 19 set. 2023. Springer Praxis, 2014. URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4614-4812-9>.
- [8] SCIENTIFIC VISUALIZATION STUDIO. *Cutting-edge heat shield installed on NASA’s Parker Solar Probe*. National Aeronautics and Space Administration, Washington, EUA. Acesso em: 19 set. 2023. 2018. URL: <https://svs.gsfc.nasa.gov/12992>.
- [9] Ana P. C. de P. NUNES. *Estudos experimentais de materiais utilizados como escudo térmico em motores de foguete a propulsão híbrida*. Universidade de Brasília, Faculdade do Gama, Brasília, DF. Acesso em: 19 set. 2023. 2016. URL: https://fga.unb.br/articles/0001/6681/TCC1_ESTUDOS_EXPERIMENTAIS_DE_MATERIAIS_UTILIZADOS_COMO_ESCUDO_TERMICO_final.pdf.
- [10] W. D. KINGERY, H. K. BOWEN e D. R. UHLMANN. *Introduction to Ceramics*. 2^a ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.

- [11] D. COOPER. “What is a mapping study”. Em: *J Med Libr Assoc* 104.1 (2016). Acesso em: 29 out. 2025, pp. 76–78. URL: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC4722648/>.
- [12] A. K. SHARMA. “Properties of Alumina in Extreme Environments for Aerospace Applications”. Em: *Materials Science and Engineering: A* 527 (2010), pp. 6983–6992.
- [13] John P. PERDEW, Kieron BURKE e Matthias ERNZERHOF. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. Em: *Physical Review Letters* 77.18 (1996), pp. 3865–3868. DOI: [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [14] H. W. LANGFORD. “Aluminum Oxide for Aerospace Applications”. Em: *Journal of Materials Science* 43 (2008), pp. 140–148.
- [15] J. CHEVALIER, L. GREMILLARD e Sylvain DEVILLE. “Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants”. Em: *Annual Review of Materials Research* 37 (2007), pp. 1–32.
- [16] Lucas P. S. DIAS, Jorge L. V. BARBOSA e Henrique D. VIANNA. “Gamification and serious games in depression care: a systematic mapping study”. Em: *Telematics and Informatics* 35.1 (2018), pp. 213–224. DOI: [10.1016/j.tele.2017.11.002](https://doi.org/10.1016/j.tele.2017.11.002).
- [17] SCOPUS PREVIEW. *Sources*. Elsevier, Online. Acesso em: 07 jun. 2025. 2025. URL: <https://www.scopus.com/sources.uri?origin=searchbasic>.
- [18] Peter SCHULZ. *Cientometria: a ciência da medida da ciência*. Instituto Ciência Hoje, São Paulo. Acesso em: 27 dez. 2025. 2010. URL: <https://cienciahoje.org.br/autor/peter-schulz/>.
- [19] H. A. RAHNAMAYE ALIABAD et al. “Electronic and Optical Properties of γ - and θ -Alumina by First Principle Calculations”. Em: *arXiv, Cornell University* (2019). Acesso em: 19 set. 2023. eprint: [1903.08434](https://arxiv.org/abs/1903.08434). URL: <https://arxiv.org/abs/1903.08434>.
- [20] Nees Jan VAN ECK e Ludo WALTMAN. *VOSviewer: Visualizing Scientific Landscapes*. Leiden University, Leiden, Holanda. Acesso em: 28 dez. 2025. 2009. URL: <https://www.vosviewer.com/>.
- [21] R. K. HARRIS. “Polymorphism studied by solid-state NMR”. Em: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Ed. por J. C. LINDON, G. E. TRANTER e D. W. KOPPENAAL. 2ª ed. Vol. 2. Amsterdam: Elsevier, 2010, pp. 829–837.
- [22] A. S. ALCÂNTARA. *Identificação de polimorfismo*. Agência FAPESP. Acesso em: 23 dez. 2025. 2009. URL: <https://agencia.fapesp.br/identificacao-de-polimorfismo/10864>.
- [23] ELDICO SCIENTIFIC AG. *Glossário de Cristalografia: Polymorphism*. Online. Acesso em: 23 dez. 2025. URL: <https://www.eldico-scientific.com/glossary/polymorphism>.

- [24] J. BERNSTEIN. “Polymorphism and Structure-Property Relations in Molecular Crystals”. Em: *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* 62 (2006), s110.
- [25] J. H. CHOI, Y. MAO e J. P. CHANG. “Development of hafnium based high-k materials – a review”. Em: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 72 (2011), pp. 97–136. DOI: [10.1016/j.mser.2010.12.001](https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.12.001).
- [26] Xuemei SONG et al. “Thermophysical and mechanical properties of cubic, tetragonal and monoclinic ZrO₂”. Em: *Journal of Materials Research and Technology* 23 (2023), pp. 648–655. DOI: [10.1016/j.jmrt.2023.01.040](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.040).
- [27] INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). *Silica, Crystalline (Quartz and Cristobalite)*. Vol. 100C. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Acesso em: 29 out. 2025. Lyon, France: IARC, 2012.
- [28] Leandro BARBOSA. *Estrutura cristalina: estrutura e propriedades da matéria*. Slideshare, Online. Acesso em: 28 dez. 2025. 2013. URL: <https://pt.slideshare.net/slideshow/estrutura-cristalina-16558324/16558324>.
- [29] Runze JIN et al. “Aerogels for Thermal Protection and Their Application in Aerospace”. Em: *Gels* 9.8 (2023), p. 606. DOI: [10.3390/gels9080606](https://doi.org/10.3390/gels9080606).
- [30] William D. CALLISTER e David G. RETHWISCH. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 12th. Hoboken, NJ: Wiley, 2020.
- [31] Charles KITTEL. *Introduction to Solid State Physics*. 8th. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.
- [32] Alvin LEVY. *The Transformations of Aluminas*. New York: Academic Press, 1977.
- [33] Igor LEVIN e David BRANDON. “Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Mechanisms”. Em: *Journal of the American Ceramic Society* 81.8 (1998), pp. 1995–2012.
- [34] INSPIRED PENCIL. *Al₂O₃ Crystal Structures*. Inspired Pencil, Online. Acesso em: 28 dez. 2025. 2025. URL: <https://ar.inspiredpencil.com/pictures-2023/al2o3-crystal>.
- [35] SLIDESERVE. *Espalhamento Raman: moléculas e sólidos*. Slideserve, Online. Acesso em: 28 dez. 2025. 2019. URL: <https://www.slideserve.com/dong/espalhamento-raman-powerpoint-ppt-presentation>.
- [36] BRITANNICA EDITORS. *Hexagonal system*. Encyclopaedia Britannica, Online. Acesso em: 28 dez. 2025. 2018. URL: <https://www.britannica.com/science/hexagonal-system>.

- [37] BIOVIA. *CASTEP User Guide*. Dassault Systèmes, San Diego, CA. Acesso em: 29 out. 2025. 2017. URL: <https://www.3ds.com/products-services/biovia/>.
- [38] Ricardo Corsini de CARVALHO. *Propriedades mecânicas e optoeletrônicas das nanoestruturas NbO₂ e Nb₂O₅ via cálculos de primeiros princípios*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeroespacial) – Universidade Estadual do Maranhão, São Luís, MA. 2021.
- [39] R. M. MARTIN. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [40] D. S. SHOLL e J. A. STECKEL. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Wiley, 2009.
- [41] W. KOCH e M. C. HOLTHAUSEN. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, 2001.
- [42] Nelson H. Morgon e Kaline Coutinho. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. 1^a ed. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- [43] Miguel A. L. Marques e Silvana Botti. “O que é e para que serve a teoria dos funcionais da densidade?” Em: *Gazeta de Física* 29.2 (2015), pp. 11–15.
- [44] *Notas de aula – 2 Teoria do Funcional da Densidade*. Rio de Janeiro: PUC.
- [45] Ronaldo Rodrigues Pelá. *Notas de aula – FF-296: Teoria do Funcional da Densidade I*. ITA.
- [46] Edvan Moreira. “Propriedades estruturais e optoeletrônicas dos compostos SrSnO₃, Sr_xBa_{1-x}SnO₃ e BaSnO₃”. Diss. de mest. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Departamento de Física Teórica e Experimental, jul. de 2011.
- [47] *Notas de aula – 2 Mecânica Quântica*. Rio de Janeiro: PUC, 2014.
- [48] Abel Eduardo Silva Fenta. “Modelização e estudo experimental de Óxidos multiferróicos”. Diss. de mest. Universidade de Aveiro – Departamento de Física, jul. de 2011.
- [49] Nélío Henrique Nicoleti. “Modelagem computacional de Óxidos da família das perovskitas”. Diss. de mest. Universidade Estadual Paulista, 2011.
- [50] Antonio Rodrigues da Cunha. “Estudos teóricos de propriedades estruturais e eletrônicas da molécula emodina em solução”. Diss. de mest. Universidade de São Paulo, 2009.
- [51] Stewart J. CLARK et al. *CASTEP: Capabilities and Features*. <https://www.castep.org/features/capabilities>. Acesso em: 23 dez. 2025. 2023.
- [52] Aron J. COHEN, Paula MORI-SÁNCHEZ e Weitao YANG. “Insights into Current Limitations of Density Functional Theory”. Em: *Science* 321.5890 (2008), pp. 792–794. DOI: [10.1126/science.1158722](https://doi.org/10.1126/science.1158722).

- [53] R. E. NEWHAM e Y. M. DE HAAN. “Refinement of the α - Al_2O_3 structure”. Em: *Zeitschrift für Kristallographie* 117 (1962), pp. 235–237.
- [54] Zbigniew LODZIANA, Jens K. NØRSKOV e Per STOLTZE. “The stability of metastable alumina phases: A DFT study of θ - Al_2O_3 ”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 120.2 (2004), pp. 1009–1014.
- [55] D. K. SMITH e H. W. NEWKIRK. “The crystal structure of α -alumina and its relationship to sapphire”. Em: *Journal of Applied Physics* 29.7 (1958), pp. 1024–1028.
- [56] SLIDESERVE. *Eixos cristalinos e sistemas cristalinos*. Slideserve, Online. Acesso em: 28 dez. 2025. 2014. URL: <https://www.slideserve.com/roch/eixos-cristalinos-e-sistemas-cristalinos>.
- [57] Ziyuan WANG et al. “Dynamical stability of the α and κ phases of alumina”. Em: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 120 (2018), pp. 18–25. DOI: [10.1016/j.jpcs.2018.03.017](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.03.017).
- [58] D. J. GONZÁLEZ, R. RAMÍREZ e C. P. HERRERO. “First-Principles Analysis of Phase Stability and Transition in Alumina”. Em: *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.4 (2019), pp. 2071–2079. DOI: [10.1039/C8CP07050E](https://doi.org/10.1039/C8CP07050E).
- [59] X. KROKIDIS et al. “Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina”. Em: *Journal of Physical Chemistry B* 105.22 (2001), pp. 5121–5130. DOI: [10.1021/jp0038405](https://doi.org/10.1021/jp0038405).
- [60] John P. PERDEW e Alex ZUNGER. “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”. Em: *Physical Review B* 23.10 (1981), pp. 5048–5079. DOI: [10.1103/PhysRevB.23.5048](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048).
- [61] Igor LEVIN e David BRANDON. “Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences”. Em: *Journal of the American Ceramic Society* 88.5 (2005), pp. 1136–1143.
- [62] Zbigniew LODZIANA e Jens K. NØRSKOV. “Thermodynamic stability of alumina phases from first principles”. Em: *Journal of Chemical Physics* 123 (2005), p. 154702.
- [63] J. WANG, S. LEE e C. WOLVERTON. “First-principles study of the energetics and stability of alumina polymorphs”. Em: *Acta Materialia* 58 (2010), pp. 1212–1221. DOI: [10.1016/j.actamat.2009.10.023](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.10.023).



Emitido em 10/08/2026

DOCUMENTOS COMPROBATÓRIOS Nº DISSERTAÇÃO MESTRADO/2026
(Nº do Documento: 1294)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 10/08/2026 08:42)

RONALD SILVA DIAS

CHEFE DIVISAO

839738

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sis.sig.uema.br/documentos/> informando seu número:
1294, ano: **2026**, tipo: **DOCUMENTOS COMPROBATÓRIOS**, data de emissão: **10/08/2026** e o código de
verificação: **41ca679ceb**



Histórico Escolar - Emitido em: 04/08/2026 às 12:11**Dados Pessoais**

Nome: **LETICIA DE SOUSA COSTA** Matrícula: **20241000820**
Data de Nascimento: **09/02/1987** Local de Nascimento: **SÃO LUÍS/MA**
CPF: **019.157.413-94**
RG: **192127520018 SSP/MA** Nacionalidade: **BRASILEIRA**
Nome da Mãe: **MARIA DALVA SOUSA COSTA**
Endereço: **RUA ESTRADA DE RIBAMAR, 8, COND PRAIAS** Bairro: **LT SARAMANTA**
Município: **SÃO JOSÉ DE RIBAMAR** UF: **MA**
Escola de Conclusão do Ensino Médio: **CEM-ALMIRANTE TAMANDARE** Ano de Conclusão: **2004**

Dados Do Vínculo do Discente

Programa: **PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AEROESPACIAL** Índices Acadêmicos
Curso: **MESTRADO EM ENGENHARIA AEROESPACIAL** (CR): **9.1538**
Currículo: **MEA2019** Status: **DEFENDIDO**
Área de Concentração: **CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS AEROESPACIAIS**
Linha de Pesquisa: **MATERIAIS E TECNOLOGIAS AEROESPACIAIS**
Orientador: **7411 - FERNANDO MARQUES DE OLIVEIRA MOUCHEREK**
Forma de Ingresso: **SELECAO POS-GRADUACAO**
Mês/Ano Inicial: **MAR/2024** Mês Atual: **30º**
Trancamento de Curso: **0 meses** Prazo para Conclusão: **MAI/2026**
Prorrogações: **3 meses** Tipo Saída:
Mês/Ano de Saída: Data da Defesa: **24/06/2026**

Disciplinas/Atividades Cursadas/Cursando

Início	Fim		Componente Curricular	Turma	CR	Freq %	Nota/Conceito	Situação
3/2024	7/2024	AER0001	TÓPICOS DE MATEMÁTICA APLICADA	01	4	80.0	C	APROVADO
3/2024	7/2024	PPGEA0006	MECÂNICA ANALÍTICA	01	4	100.0	B	APROVADO
8/2024	1/2025	AER0041	COMBUSTÃO E COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS	01	4	100.0	A	APROVADO
8/2024	1/2025	PPGEA0009	DINÂMICA ORBITAL	01	4	100.0	A	APROVADO
3/2024	4/2024	AER0003	REDAÇÃO CIENTÍFICA E ÉTICA	--	2	100.0	A	APROVADO
4/2024	4/2024	AER0004	GEOPOLÍTICA ESTRATÉGICA	--	4	100.0	A	APROVADO
5/2024	6/2024	AER0044	SEMINÁRIO DE DISSERTAÇÃO III	--	1	100.0	B	APROVADO
8/2024	9/2024	AER0045	SEMINÁRIO DE DISSERTAÇÃO IV	--	1	100.0	A	APROVADO
3/2025	7/2025	AER0002	SEMINÁRIO DE DISSERTAÇÃO	01	1	100.0	A	APROVADO
1/2025	3/2026	AER1001	EXAME DE QUALIFICAÇÃO	--	0	--	-	APROVADO
9/2025	9/2025	AER1002	EXAME DE PROFICIÊNCIA EM LÍNGUA INGLESA	--	0	--	-	APROVADO
10/2025	11/2025	AER0043	SEMINÁRIO DE DISSERTAÇÃO II	--	1	100.0	A	APROVADO
6/2026	6/2026	AER1000	DISSERTAÇÃO DE MESTRADO	--	0	--	-	APROVADO
--	--	--	DINÂMICA ORBITAL	--	4	--	---	CUMPRIU
Créditos Exigidos:		24	Créditos Integralizados:	30	Créditos Pendentes:		0	

Histórico Escolar - Emitido em: 04/08/2026 às 12:11

Nome: **LETICIA DE SOUSA COSTA**

Matrícula:

20241000820

Dados da Defesa

Título: **POLIMORFISMO EM ÓXIDOS: UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DAS FASES TRIGONAL E MONOCLÍNICA DO AL2O3 COM FOCO EM APLICAÇÕES AEROESPACIAIS.**

Palavras-Chave: **Óxido de alumínio; DFT; Fase monoclínica; Fase trigonal; Materiais aeroespaciais.**

Páginas: **131**

Data: **24/06/2026**

Grande Área: **Engenharias**

Área: **Engenharia Mecânica**

Sub-Área:

Especialidade:

Membros: **Presidente(a) - 7411 - FERNANDO MARQUES DE OLIVEIRA MOUCHEREC - UEMA**

Interno - 7337 - MARCIO DA SILVA TAVARES - UEMA

Externo à Instituição - EDSON JANSEN PEDROSA DE MIRANDA JUNIOR - IFMA



Emitido em 10/08/2026

DOCUMENTOS COMPROBATÓRIOS Nº HISTORICO POS/2026
(Nº do Documento: 1295)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 10/08/2026 08:42)

RONALD SILVA DIAS

CHEFE DIVISAO

839738

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sis.sig.uema.br/documentos/> informando seu número:
1295, ano: **2026**, tipo: **DOCUMENTOS COMPROBATÓRIOS**, data de emissão: **10/08/2026** e o código de
verificação: **ba6317cd7c**

