

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUIS OCTAVIO DE ARAUJO

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES DE PEROVSKITAS DE HALETO PARA A
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES

CURITIBA

2024

LUIS OCTAVIO DE ARAUJO

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES DE PEROVSKITAS DE HALETO PARA A
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade
Federal do Paraná, como requisito parcial para a
obtenção do título Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Diego Guedes-Sobrinho

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Araujo, Luis Octavio de

Estudo teórico das propriedades de Perovskitas de Haleto para a aplicação em células solares / Luis Octavio de Araujo. – Curitiba, 2024.
1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Diego Guedes-Sobrinho

1. Células solares. 2. Teoria do funcional da densidade. 3. Perovskitas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Guedes-Sobrinho, Diego. IV . Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LUIS OCTAVIO DE ARAUJO** intitulada: **ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES DE PEROVSKITAS DE HALETO PARA A APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES**, sob orientação do Prof. Dr. DIEGO GUEDES SOBRINHO, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 18 de Junho de 2024.

Assinatura Eletrônica

19/06/2024 13:43:27.0

DIEGO GUEDES SOBRINHO
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

19/06/2024 13:40:25.0

HERBERT WINNISCHOFER
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

20/06/2024 08:44:39.0

CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

25/06/2024 08:10:24.0

LUCIANO NASSIF VIDAL
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

19/06/2024 14:32:38.0

IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico esta tese à minha mãe, Neiva

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por conceder-me a vida e Sua presença em todos os momentos dela. Considero que todas as realizações até aqui consolidadas não seriam possíveis se não estivessem em Seus planos desde o início.

À minha mãe, Neiva, por ter enfrentado diversas dificuldades e, mesmo nelas, ter sido uma pessoa persistente e corajosa para criar seus filhos sozinha. Meu amor eterno será sempre dedicado a você.

Ao Tiago, por ser meu melhor amigo em todos os momentos e sempre ter me incentivado a ir adiante e aproveitar as boas oportunidades da vida.

À Paula e ao José Lazaris, por acrescentarem excelentes valores para meu crescimento pessoal.

Ao prof. Dr. Diego Guedes-Sobrinho, meu orientador, pelas excelentes contribuições para a minha formação profissional. Acredito que elas foram transformadoras e renovadoras. Ter você como orientador foi a melhor experiência da minha vida e faltariam palavras para agradecê-lo. Deixo aqui registrado aos seus futuros alunos minha total confiança na formação que recebi através de você. E, a partir de agora, a minha amizade por você permanecerá.

Um agradecimento especial ao Dr. Celso Ricardo Caldeira Rêgo, por todas as conversas e oportunidades de debate sobre os mais diversos assuntos, e também por sempre dedicar parte de seu tempo para mim. Suas excelentes contribuições para a minha formação sempre serão lembradas. Agradeço pela oportunidade de conhecer, pessoalmente, o Karlsruhe Institute of Technology (KIT), assim como a sua equipe de pesquisa e os valiosos projetos que vocês têm feito para a progressão da ciência mundial.

Menciono também meus colaboradores Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski, Prof. Dr. Alexandre Cavalheiro Dias, Prof. Dr. Fernando Pereira Sabino e Dr. Carlos Maciel de Oliveira, por todas as discussões e apoio na realização deste trabalho.

Aos professores Diego Guedes-Sobrinho, Elisa Souza Orth, Izabel Riegel Vidotti Miyata, João Batista Floriano, Luciano Nassif Vidal, Paula Cristina Rodrigues, Poliana Macedo dos Santos e Roberto Mendonça Faria por terem sido bons exemplos a serem seguidos em minha formação acadêmica, incentivando-me a buscar incessantemente o conhecimento científico.

Aos amigos que fiz durante a vida: Jhonatas Rodrigues de Carvalho, Letícia Barros Prado, Lucas Lacerda Cabral, Mikaela Daros, Myllena Souza Pereira, Uesley Antonio Stival e Wagner Junio França.

Aos membros do grupo Q²M: Danilo Neves Silveira, Gabriel Reynald da Silva, Henrique Ribeiro da Silva, Marco Antonio de Andrade Queiroz, Matheus Dittrich e Milene Massukin Machado.

Aos professores Aldo José Gorgatti Zarbin, Cristiano Francisco Woellner e Eduardo Lemos de Sá por terem aceitado participar como avaliadores do meu exame de qualificação,

pelas sugestões e discussões fascinantes que pude ter com vocês sobre as perovskitas de haleto e outros aspectos da química e da física de materiais.

Aos professores Cristiano Francisco Woellner, Herbert Winnischofer, Izabel Riegel Vidotti Miyata e Luciano Nassif Vidal por terem aceitado fazer parte da banca avaliadora desta tese de doutorado, por todas as sugestões e discussões científicas proporcionadas.

Aos professores Cristian Witee Lopes, Eduardo Lemos de Sá, João Batista Floriano e Paula Cristina Rodrigues por terem aceitado atuarem como membros suplentes da banca avaliadora desta tese.

À CAPES pelo auxílio financeiro concedido sob Código de Financiamento 001.

Ao Dr. Genaro Costa por todo o auxílio concernente ao uso dos computadores da Atos, localizados no instituto SENAI-CIMATEC/BA.

À Atos, ao SENAI-CIMATEC/BA, ao Karlsruhe Institute of Technology (KIT) e ao Laboratório Central de Processamento de Alto Desempenho (LCPAD) pelos recursos computacionais disponibilizados para a realização dos cálculos apresentados nesta tese.

Ao Prof. Dr. Wolfgang Wenzel pelas oportunidades de apresentar meus trabalhos durante várias vezes em suas reuniões de grupo, assim como pelos recursos computacionais e financeiros disponibilizados para a realização de parte deste trabalho. Também agradeço pela visita técnica disponibilizada para eu ir conhecer pessoalmente o Karlsruhe Institute of Technology (KIT) e seu grupo de pesquisa.

A todos os que contribuíram para esta tese, de forma direta ou indireta, meus sinceros agradecimentos.

*Diz o seguinte para ti mesmo pela manhã: Hoje verei
intrometidos, ingratos, insolentes, astutos, invejosos e egoístas.
Todos esses vícios os perturbam, por não conhecerem o bem e o mal.*
(Marco Aurélio)

*Não são as coisas que perturbam as pessoas, mas os
pareceres a respeito das coisas.*
(Epicteto)

*Assim é: a vida que recebemos não é breve, mas a fazemos,
nem somos dela carentes, mas esbanjadores. Tal como
abundantes e grandiosos recursos, quando caem nas
mãos de um dono irresponsável, desaparecem num instante,
enquanto que, por pequenos que sejam, se são confiados a
um bom dono, crescem pelo uso, assim também nossa vida
se estende por muito tempo, para aquele que sabe usufruir bem dela.*
(Sêneca)

RESUMO

Perovskitas de haleto são materiais promissores para a fabricação de células solares, resultando em eficiências de conversão de energia que superam 30 %. Isso torna-os bastante competitivos frente aos dispositivos baseados em silício, dado que eles podem ser sintetizados em temperaturas consideravelmente menores e com equipamentos menos sofisticados. Todavia, as propriedades optoeletrônicas desses materiais correlacionam-se diretamente com a sua composição química e o impacto dessa sobre a morfologia de sua estrutura cristalina – cuja elucidação é essencial para o projeto racional de células solares. Entretanto, descobriu-se recentemente que muitas técnicas experimentais – como a difração de raios-X – podem não revelar os detalhes subjacentes ao arranjo atômico das perovskitas de haleto. Desta maneira, as estruturas até então conhecidas para as suas fases cristalinas – especialmente a fase cúbica – resultam de médias macroscópicas sobre arranjos estruturais de menor simetria nelas contidos. Diante das limitações relacionadas à precisão das técnicas de caracterização estrutural disponíveis na atualidade, o uso de cálculos de primeiros princípios torna-se indispensável para o completo entendimento dos mecanismos responsáveis pelo controle da estabilidade a longo prazo das perovskitas de haleto, reprodutibilidade do produto final em suas rotas de síntese, tempo de vida dos portadores de carga foto gerados e dos elevados valores de eficiência fotovoltaica averiguados nas suas respectivas células solares. Neste trabalho, um protocolo completo baseado na teoria do funcional da densidade – que inclui correções de quasipartícula através do método DFT-1/2 e efeitos relativísticos, como o acoplamento spin-órbita – foi empregado para investigar o polimorfismo estrutural associado às perovskitas de haleto. Aqui, revelou-se como esse polimorfismo depende da composição química do material em detrimento de sua estrutura monomórfica e altamente simétrica ($Pm\bar{3}m$). Os resultados mostraram que as estruturas polimórficas tendem a ser energeticamente mais estáveis que suas contrapartes monomórficas, cujos arranjos estruturais de menor simetria são essenciais para a obtenção de energias do *gap* que convergem para seus referenciais experimentais. Ademais, nas perovskitas híbridas, as orientações relativas entre os cátions metilamônio nas cavidades cuboctaédricas puderam, por si só, controlar o valor da energia do *gap* desses materiais – mesmo sem causar modificações na estrutura de sua parte inorgânica baseada em PbI_3^- . Outrossim, a descentralização dos cátions B no interior dos octaedros BX_3^- das perovskitas mostrou-se ser uma condição *sine qua non* para o aparecimento do efeito *bulk* Rashba nas suas estruturas de bandas, sendo tal descentralização induzida pela presença de um cátion de natureza orgânica e dipolar dentro das cavidades cuboctaédricas – ainda que o cristal como um todo seja eletricamente neutro. Dessa forma, o efeito *bulk* Rashba foi completamente suprimido na perovskita $CsPbI_3$, na qual as rotações relativas entre seus octaedros – essenciais para a estabilização do material – juntamente com a natureza esfericamente simétrica do Cs favoreceram os cátions Pb ficarem mais centralizados dentro de seu ambiente de coordenação local. Através da aproximação quasi-química generalizada, investigou-se também como o polimorfismo estrutural influencia a estabilidade termodinâmica de soluções sólidas com fórmula $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($A = CH_3NH_3^+$

ou MA, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ ou FA). Corroborou-se que os arranjos estruturais predominantes em tais soluções dependem diretamente da composição x , sendo também uma função da temperatura. Desse modo, ao computar os diagramas de fase $T - x$, observou-se a ausência de segregação de fases quando $x = 0,21$ e $T \geq 300$ K para o sistema $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, cujos valores de energia livre de mistura calculados em 300 K usando diversos graus de liberdade polimórficos no mesmo *ensemble* (*ensemble All Polymorphic Degrees* ou APD) mostraram que as soluções sólidas possuem maior estabilidade termodinâmica que seus constituintes CsPbI_3 e FAPbI_3 . Assim, ao empregar o modelo da eficiência máxima espectroscopicamente limitada (*Spectroscopic Limited Maximum Efficiency* – SLME), averiguou-se que o sistema $\text{FA}_{0,79}\text{Cs}_{0,21}\text{PbI}_3$ é o melhor candidato estável, entre as soluções investigadas, para a aplicação na camada ativa de células solares baseadas em ligas de perovskitas de haleto.

Palavras-chaves: Perovskitas de haleto. Polimorfismo estrutural. Efeito *bulk* Rashba. Energia do *gap*. Células solares. Teoria do funcional da densidade. DFT-1/2.

ABSTRACT

Metal halide perovskites, with chemical formula ABX_3 , are promising materials for manufacturing solar cells, resulting in power conversion efficiencies (PCE) exceeding 30%. Thus, they are very competitive when compared to silicon-based devices, since they can be synthesized at considerably lower temperatures with less sophisticated equipments. However, the optoelectronic properties of these materials are directly correlated with their chemical composition and its impact on the crystal structure morphology – whose elucidation is essential for the rational design of solar cells. However, it has been recently discovered that many experimental techniques – such as X-ray diffraction – may not reveal the details underlying the arrangement of these materials at atomistic level. Thus, the hitherto known structures for their crystalline phases – especially the cubic one – result from macroscopic averages over lower symmetry structural motifs contained within them. Given the limitations related to the precision of characterization techniques currently available, the use of first-principles calculations becomes essential for the complete understanding of the mechanisms responsible for controlling the perovskites' long-term stability, reproducibility of the final product in several synthesis routes, photogenerated charge carriers lifetimes and the high PCE values verified for perovskite solar cells. In this thesis, a complete protocol based on the Density Functional Theory (DFT) – which includes a quasiparticle correction via the DFT-1/2 method and relativistic effects such as spin-orbit coupling (SOC) – was employed to investigate structural polymorphism associated with halide perovskites. Here, it was revealed how this polymorphism depends on the material's chemical composition to the detriment of its monomorphic and highly symmetric structure ($Pm\bar{3}m$). The results revealed that polymorphic structures tend to be energetically more stable than their monomorphic counterparts, whose lower symmetry structural motifs are essential for obtaining gap energies converging to their experimental references. Furthermore, the relative orientations between the organic cations within the cuboctahedral cavities controls, by themselves, the hybrid perovskites' bandgaps. Furthermore, the B metal off-centering displacements within the BX_3^- octahedra proved to be a *sine qua non* condition for the *bulk* Rashba effect (BR) appearance in their band structures, while such off-centering is induced by the presence of non spherically symmetric organic cations within the cuboctahedral cavities. In this way, the BR effect was completely suppressed in $CsPbI_3$, whose relative rotations between its octahedra – essential for the material's stabilization – and the spherical symmetry of Cs favor its *on centering-like* character. Using the generalized quasichemical approximation (GQCA), the influence of structural polymorphism on the thermodynamic stability of solid solutions with formula $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($A = CH_3NH_3^+$ or MA, $CH(NH_2)_2^+$ or FA) was also investigated. It was confirmed that the predominant structural motifs in the crystal structure of such solutions depend directly on the composition (x), and are also a function of temperature. Thus, when computing the $T - x$ phase diagrams of such alloys, the absence of phase segregation was observed when $x = 0.21$ and $T \geq 300$ K for $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$, whose mixing free energy values calculated at 300 K using several

polymorphic degrees of freedom in the same *ensemble* (APD *ensemble*) showed that solid solutions have greater thermodynamic stability than their CsPbI₃ and FAPbI₃ constituents. Thus, by employing the spectroscopically limited maximum efficiency (SLME) model, it was found that the FA_{0.79}Cs_{0.21}PbI₃ system is the best stable candidate, among the investigated solutions, for the application in the active layer of perovskite alloys-based solar cells.

Keywords: Metal halide perovskites. Structural polymorphism. Bulk Rashba effect. Gap energy. Solar cells. Density functional theory. DFT-1/2.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<p>FIGURA 1 – Representação esquemática das principais arquiteturas das SCs baseadas em HPs: (a) mesoscópica n-i-p, (b) planar n-i-p, (c) planar p-i-n, (d) mesoscópica p-i-n e (e) tandem. ETM: material transportador de cargas negativas (elétrons), HTM: material transportador de cargas positivas (buracos).</p>	29
<p>FIGURA 2 – (a) Representação pictórica da estrutura cúbica ideal ($Pm\bar{3}m$) das perovskitas ABX_3. A célula unitária primitiva é indicada através de linhas tracejadas em azul. (b) Espécies químicas comumente presentes na composição das HPs. (c) Representação esquemática da região de estabilidade estrutural das perovskitas, segundo o fator de tolerância de Goldschmidt (t).³⁵ (d) Variação da estrutura das HPs com relação ao valor de t.³⁶ Abreviações – Orto.: ortorrômbica, Tetrag.: tetragonal, Romboé.: romboédrica.</p>	30
<p>FIGURA 3 – Representação pictórica dos arranjos estruturais locais que contribuem para a estrutura polimórfica das HPs, tais como (a) desordem configuracional dos cátions A nas cavidades cuboetaédricas, (b) descentralização dos metais B no interior dos octaedros BX_3, (c) rotações relativas entre octaedros e (d) distorções dos octaedros.</p>	31
<p>FIGURA 4 – Representação das limitações da DRX como técnica de caracterização do polimorfismo estrutural associado às perovskitas.</p>	32
<p>FIGURA 5 – Representação esquemática da estrutura eletrônica das HPs. (a) Efeito da contração da rede cristalina (parâmetros de rede com menores valores) e (b) efeito da rotação relativa entre octaedros sobre o valor do <i>bandgap</i> de uma HP. Na parte central, apresenta-se, para referência, a estrutura eletrônica na ausência de tais distorções.</p>	33
<p>FIGURA 6 – Representação esquemática (a) do par elétron-buraco (éxciton) gerado quando as HPs absorvem fótons, (b) mecanismos de recombinação do par elétron-buraco⁵⁸ e (c) efeito <i>bulk</i> Rashba.</p>	34
<p>FIGURA 7 – Representação esquemática (a) do modelo de prolongamento do tempo de vida dos portadores de carga fotogerados por influência de uma transição proibida por spin⁶⁷ e (b) do modelo no qual tais transições são permitidas.⁶⁸ Nesse último, a principal contribuição para a redução da taxa de recombinação entre elétrons e buracos advém dos diferentes momentos cristalinos associados ao MBV e ao MBC.⁵⁹</p>	35

FIGURA 8 – Representação esquemática da superfície de energia potencial para o movimento nuclear no contexto da aproximação de BO. Tal representação é apenas ilustrativa, não se referindo a qualquer sistema sólido ou molecular em particular.	43
FIGURA 9 – Superfície de energia potencial calculada para a molécula H_2 no estado eletrônico S_0	44
FIGURA 10 – Representação esquemática ilustrando dois exemplos em que a aproximação de BO não seria válida. (a) Estados eletrônicos degenerados e (b) estado vibracional-eletrônico degenerado. As diferentes superfícies de energia potencial são mostradas em vermelho e azul, respectivamente.	45
FIGURA 11 – Representação de um sistema multieletrônico visto da perspectiva (a) de sua função de onda e (b) de sua densidade eletrônica.	46
FIGURA 12 – Ciclo autoconsistente de Kohn-Sham.	52
FIGURA 13 – Escada de Perdew mostrando algumas das gerações de funcionais de troca e correlação usados em cálculos DFT. ¹²⁵	52
FIGURA 14 – Representação do comportamento convexo ¹⁴⁵ da energia em função do número de elétrons para os funcionais GGA. I representa o potencial de ionização do sistema de N elétrons e A a sua afinidade eletrônica.	55
FIGURA 15 – (a) Principais redes de Bravais associadas às diversas fases cristalinas das HPs ABX_3 e (b) exemplos de estruturas cristalinas para as fases cúbica ($Pm\bar{3}m$), tetragonal ($P4/mcm$) e ortorrômbica ($Pnma$) desses materiais, identificadas pela notação de Hermann-Mauguin que descreve seu respectivo grupo espacial.	57
FIGURA 16 – Representação esquemática das partes da função de onda no método PAW, conforme mostrado nas Equações 4.55. Nessa representação, considera-se uma região de aumento Ω_a definida por $ \mathbf{r} - \mathbf{R}^a < r_c^a$, a qual está sombreada.	59
FIGURA 17 – Representação esquemática da dependência da energia exata de um sistema eletrônico em função do número de partículas.	60
FIGURA 18 – Representação esquemática da expansão em <i>clusters</i> de uma liga pseudobinária $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ em termos das espécies A e Cs . O cátion A é representado em vermelho e o cátion Cs em azul. Os <i>clusters</i> são destacados por meio de linhas pontilhadas e as cores ao fundo de cada um deles relacionam aqueles que são isometricamente equivalentes (i.e. pertencem à mesma classe).	64
FIGURA 19 – Representação esquemática dos pontos binodais e espinodais obtidos a partir da energia livre (F) de um sistema (pseudo)binário em função de sua composição para um dado valor de $T = T_A$	68

FIGURA 20 – Representação da notação de Glazer. (a) Eixos ao redor dos quais as rotações relativas entre octaedros ocorrem e (b) representação da configuração $a^0b^-c^+$ ($a^0b^-b^+$), que ocorrem para $\alpha = 0; \beta, \gamma > 0; \beta \neq \gamma$ ($\alpha = 0; \beta, \gamma > 0; \beta = \gamma$).	71
FIGURA 21 – Representação da primeira zona de Brillouin (BZ) para as redes de Bravais (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) ortorrômbica.	73
FIGURA 22 – Estruturas da banda 1s para um cristal 1D formado somente por átomos de H quando ele é representado por (a) sua célula unitária primitiva e (b) uma supercélula contendo dois átomos. Orbitais 1s com sinal positivo na combinação linear de orbitais atômicos são representados em azul e orbitais com sinal negativo em vermelho. Note que a SBZ do painel (b) pode ser originada dobrando a PBZ do painel (a) ao meio, o que dá origem ao nome <i>band folding</i>	73
FIGURA 23 – Representação das quantidades envolvidas no cálculo do parâmetro α apresentado na Equação 4.110 para as bandas de valência (V) e de condução (C).	76
FIGURA 24 – (a) Representação das estruturas cúbica, tetragonal e ortorrômbica, com suas respectivas células unitárias (linhas vermelhas) para as HPs MABl ₃ (B = Si, Ge, Sn e Pb). Otimização do parâmetro <i>CUT</i> para as estruturas cúbicas (b), tetragonais (c) e ortorrômbicas (d), utilizando o protocolo DFT-1/2+SOC. As linhas tracejadas horizontais correspondem aos dados experimentais adquiridos das referências (A) 199, (B) 200, (C) 201, (D) 202, (E) 201 e (F) 203.	79
FIGURA 25 – Representação esquemática (a) do efeito <i>bulk</i> Rashba e (b) de sua supressão para bandas parabólicas abrangendo as configurações da fase cúbica (octaedros não centrossimétricos), tetragonal e ortorrômbica (octaedros centrossimétricos). (c-e) Parâmetros de Rashba α_V (α_C) calculados para as bandas de valência (condução) ao longo de determinados caminhos na zona de Brillouin para as perovskitas MABl ₃ (B = Si, Ge, Sn ou Pb). (f-h) Contribuições das energias de acoplamento spin-órbita (E_{SOC}) para os metais B em relação aos Rashba <i>splittings</i> calculados para o máximo da banda de valência (Δk_V) e o mínimo da banda de condução (Δk_C).	81

- FIGURA 26 – (a) Configurações relaxada não centrossimétrica (M), platônica centrossimétrica (N) e platônica *tilted* centrossimétrica (O) e suas entalpias de síntese ($\Delta_f H$) para as estruturas (b) cúbicas e (c) tetragonais. (d-s) Estruturas de bandas para as perovskitas MASiI_3 , MAGeI_3 , MASnI_3 e MAPbI_3 nas estruturas cúbicas (M, $a^+ a^+ a^+$; N, $a^0 a^0 a^0$; O, $a^0 b^+ b^+$) e tetragonais (M, $a^0 b^+ c^-$; N, $a^0 a^0 a^0$; O, $a^0 a^0 c^-$). As energias são reportadas com relação à energia do máximo da banda de valência (MBV). As estruturas de bandas para a configuração cúbica platônica *tilted* centrossimétrica (supercélula $2 \times 2 \times 2$) foram obtidas através da técnica *unfolding* de bandas para recuperar as estruturas de bandas efetivas nas respectivas células unitárias usando o código BandUp.¹⁹² 83
- FIGURA 27 – Cargas parciais calculadas para B, I, C, N, BI_3 , CH_3 e NH_3 através do método DDEC6¹⁸⁸ para as perovskitas MAPbI_3 , MASnI_3 , MAGeI_3 e MASiI_3 nas configurações totalmente relaxada (M), platônica centrossimétrica (N) e platônica *tilted* centrossimétrica (O). 85
- FIGURA 28 – Representação das configurações utilizadas para investigar o polimorfismo estrutural da fase cúbica (α) das HPs CsBX_3 (B = Ge, Sn e Pb; X = Cl, Br e I). (a) Célula cúbica primitiva (UC), (b) supercélula $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ – configuração regular (R), (c) supercélula $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ – configuração *tilted* (T), (d) supercélula $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2} \times 2$ – configuração regular (R) e (e) supercélula $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2} \times 2$ – configuração polimórfica (P). As células associadas a cada configuração são indicadas em vermelho. Os átomos Cs são indicados em verde turquesa, os átomos X em roxo e os átomos B se encontram dentro dos octaedros, representados nas cores cinza, vermelho acinzentado, verde ou azul, dependendo da estrutura mostrada. 87
- FIGURA 29 – Otimização do parâmetro *CUT* associado à função de corte $\Theta(\mathbf{r}, \text{CUT})$ (Equação 4.69) para os compostos das séries (a) CsGeX_3 , (b) CsSnX_3 , e (c) CsPbX_3 – utilizando o protocolo DFT-1/2+SOC. 88
- FIGURA 30 – Parâmetros de rede para a célula unitária (UC) e as supercélulas das HPs CsBX_3 , nas configurações regular (R), *tilted* (T) e polimórfica (P). (a) CsGeX_3 , (b) CsSnX_3 e (c) CsPbX_3 (X = Cl, Br e I). Valores experimentais: (1) ref.12, (2) ref. 15, (3) ref.212, (4) ref. 209,211, (5) ref.40,210. 89
- FIGURA 31 – (a) Representações das combinações de pares para B–X⁽¹⁾ (primeiros vizinhos), B–Cs, B–B e B–X⁽²⁾ (segundos vizinhos). (b-d) Funções de distribuição radial, $g(r)$, calculadas para todas as HPs inorgânicas em suas configurações regular (R, $a^0 a^0 a^0$), *tilted* (T, $a^0 a^0 c^+$) e polimórfica (P, por exemplo, $a^- b^- c^+$). As combinações de cada um dos pares mostrados em (a) são indicadas nos gráficos (b-d) por retângulos pontilhados ou tracejados com os respectivos símbolos. 90

FIGURA 32 – (a) Representações gráficas dos deslocamentos (descentralizações) das espécies Cs e B nas configurações T e P com relação à configuração R (centralizada). Quantificação da descentralização de B e de Cs para os compostos (b) CsGeX ₃ , (c) CsSnX ₃ e (d) CsPbX ₃ através da raiz quadrada do desvio quadrático médio (RMSD), calculada com o uso do protocolo ArbAlign. ¹⁸²	91
FIGURA 33 – (a) Energias relativas das configurações T e P com relação às suas correspondentes R, calculadas com o protocolo DFT+SOC, para os compostos CsGeX ₃ , CsSnX ₃ e CsPbX ₃ (X = Cl, Br e I). (b) Esquema da estabilização promovida pelo aumento do número de graus de liberdade associados aos arranjos estruturais locais contidos na estrutura cúbica das HPs na sequência R → T → P.	92
FIGURA 34 – Energias do <i>gap</i> (E_g) calculadas com o protocolo DFT-1/2+SOC para as HPs (a) CsGeCl ₃ , (b) CsGeBr ₃ , (c) CsGeI ₃ , (d) CsSnCl ₃ , (e) CsSnBr ₃ , (f) CsSnI ₃ , (g) CsPbCl ₃ , (h) CsPbBr ₃ e (i) CsPbI ₃ em R, T e P. Os valores experimentais para cada composição são indicados pelas barras em vermelho, sendo tomados das referências (A e B) 12, (C) 15, (D) 11, (E) 16, 213, (F) 202, (G) 17, (H) 17, 214 e (I) 18.	94
FIGURA 35 – (a) Diagrama de níveis de energia esquematizando o MBV e o MBC composto pelos estados B ^(s,p) e X ^(p) (orbitais s e p), os quais sofrem influência de arranjos estruturais locais que culminam na abertura da energia do <i>gap</i> na sequência $E_g^R \rightarrow E_g^T \rightarrow E_g^P$. (b) Energias do SOC (E_{SOC}) para os átomos B nas configurações R, T e P dos compostos CsGeX ₃ , CsSnX ₃ e CsPbX ₃ (X = Cl, Br, e I).	96
FIGURA 36 – Coeficientes de absorção (α) calculados com o protocolo DFT-1/2+SOC para as HPs (a) CsGeCl ₃ , (b) CsGeBr ₃ , (c) CsGeI ₃ , (d) CsSnCl ₃ , (e) CsSnBr ₃ , (f) CsSnI ₃ , (g) CsPbCl ₃ , (h) CsPbBr ₃ e (i) CsPbI ₃ nas configurações R, T e P.	97
FIGURA 37 – Correlação entre absorvância total ($\sum\alpha$), energias do <i>gap</i> (E_g) e composição química para as configurações P de todas as HPs CsBX ₃ (B = Ge, Sn ou Pb; X = Cl, Br ou I).	98

FIGURA 38 – (a) Célula unitária, parâmetros de rede e contribuições polimórficas para o CsPbI ₃ conforme a notação de Glazer: ¹⁸⁶ por exemplo, a^+ para rotação em fase, a^- para rotação fora de fase e a^0 para a ausência de rotação ao redor de um dado eixo cristalográfico. (b) Célula unitária e parâmetros de rede calculados para o MAPbI ₃ . (c) Representação esquemática da configuração platônica (PC) do MAPbI ₃ . (d) Configurações do MAPbI ₃ conforme a orientação dos dipolos nas cavidades cuboctaédricas: configuração totalmente relaxada, equatorial paralela z -apical inclinada (I)-FR, equatorial antiparalela z -apical inclinada (II), equatorial antiparalela z -apical não inclinada (III), equatorial antiparalela z -apical inclinada com octaedros relaxados (II)-OR e equatorial antiparalela z -apical não inclinada com octaedros relaxados (III)-OR.	102
FIGURA 39 – Distâncias Pb–I calculadas ao longo das direções equatorial (plano ab) e apical (eixo c) para os polimorfos de (a) CsPbI ₃ e (b) MAPbI ₃ . Para o MAPbI ₃ , os processos de relaxação estrutural (II)→(II)-OR e (III)→(III)-OR são indicados pelas setas em cinza.	103
FIGURA 40 – Entalpias de síntese ($\Delta_f H$) calculadas utilizando DFT+SOC para o processo de síntese (a) CsI(s) + PbI ₂ (s) → CsPbI ₃ (s) ²³⁰ para todas as configurações polimórficas do CsPbI ₃ e (b) 3PbI ₂ (s) + 2CH ₃ NH ₂ (g) + H ₂ O(g) → 2CH ₃ NH ₃ PbI ₃ (s) + PbO(s) ^{229,231} para todas as configurações polimórficas/dipolares do MAPbI ₃	104
FIGURA 41 – Cargas parciais calculadas para C, N, CH ₃ , NH ₃ , Pb e I utilizando o método DDEC6 ¹⁸⁸ para os polimorfos do composto MAPbI ₃	105
FIGURA 42 – Energias do gap (E_g) calculadas para todos os polimorfos de (a) CsPbI ₃ e (b) MAPbI ₃ usando o protocolo DFT-1/2+SOC. Os valores experimentais de referência, indicados pelas barras brancas com contorno preto, são obtidos de (A) 18, 232–234 e (B) 199, 235.	106
FIGURA 43 – Densidade de estados projetada (PDOS) nos respectivos planos indicados pelas cores amarela e verde em (a) para os polimorfos do MAPbI ₃ . De acordo com as identificações mostradas na Figura 38: (b) (I)-FR, (c) (II), (d) (II)-OR, (e) (III), (f) (III)-OR. A escala de energia toma como referencial o máximo da banda de valência (MBV), que foi definido como zero. As contribuições da banda de condução (CB) foram multiplicadas por 5 para melhor visualização. Os átomos de I são mostrados na cor roxa, os de C em marrom, os de N em azul e os de H em branco, enquanto que os octaedros na estrutura da perovskita são representados em cinza. Os momentos de dipolo dos cátions MA são esquematizados como setas transparentes em vermelho.	107

- FIGURA 44 – (a) Parâmetros de Rashba α_V (α_C) para a banda de valência (condução), ao longo dos caminhos $M \leftarrow R$ e $R \rightarrow \Gamma$ na zona de Brillouin, compondo a estrutura eletrônica dos polimorfos do MAPbI₃. (b) Representação esquemática do cálculo dos parâmetros de Rashba para bandas parabólicas em relação ao ponto R.^{198,236,237} (c) Mecanismo mostrando o aparecimento \rightarrow supressão do efeito *bulk* Rashba por meio da substituição dos cátions MA por Cs. (d) Estruturas de bandas para as configurações mostradas no painel (c), calculadas com o protocolo DFT-1/2+SOC e *unfolded* através do protocolo BandUP.¹⁹² A escala de energia é reportada tomando como referência a energia do MBV de cada polimorfo. 108
- FIGURA 45 – Representação pictórica da supressão do efeito *bulk* Rashba nos polimorfos do CsPbI₃ devido à centralização do Pb nos octaedros PbI₃: (a) estrutura não relaxada com os átomos de Pb descentralizados, não correspondendo a um mínimo na respectiva superfície de energia potencial do sistema. (b) Estrutura intermediária com os átomos de Pb menos descentralizados nos octaedros PbI₃. (c) Estrutura resultante da relaxação das posições dos íons da estrutura (a). Todas as configurações apresentam um padrão de rotações relativas entre seus octaedros denotado por $a^0b^+b^+$ 110
- FIGURA 46 – (a) Representação da expansão em supercélula $2 \times 2 \times 2$ da HP APbI₃ (CsPbI₃). Os sítios cuboctaédricos são numerados de 1 até 8, nos quais os cátions orgânicos ($A = MA, FA$) são substituídos por Cs para construir a expansão em clusters das ligas. (b) Esquema da expansão em clusters das ligas. Os cátions orgânicos são mostrados como esferas amarelas e os inorgânicos como esferas na cor turquesa. As setas em cinza indicam a substituição dos cátions orgânicos por Cs. (c) Esquema da notação de Glazer, no qual a^0 representa ausência de rotação relativa entre os octaedros, a^+ rotação em fase e a^- rotação fora de fase. (d) Configurações estruturais das ligas, com as rotações relativas entre octaedros ao redor de cada eixo a, b e c das supercélulas (apontando para fora do plano do papel) nas configurações $a^-a^-a^+, a^-a^-a^-, ROT$ e APD (todas as configurações em um único *ensemble*) sendo mostradas. 112
- FIGURA 47 – Determinação variacional do *CUT* para as HPs (a) CsPbI₃, (b) MAPbI₃ e (c) FAPbI₃. 115
- FIGURA 48 – Parâmetros de rede calculados para os *clusters* (símbolos preenchidos) e seus respectivos valores médios (linhas, $T = 300$ K) associados aos polimorfos (a) $a^-a^-a^+$, (b) $a^-a^-a^-$ e (c) ROT de MA_{1-x}Cs_xPbI₃, assim como aos polimorfos (d) $a^-a^-a^+$, (e) $a^-a^-a^-$ e (f) ROT de FA_{1-x}Cs_xPbI₃. 116

- FIGURA 49 – Maior/menor distância Pb–I (a-c, g-i) e maior/menor ângulo Pb–I–Pb (d-f, j-l) ao longo das direções equatorial (Equat., ab plano) e apical (Api., eixo c), calculados para os *clusters* (scatter) e seus valores médios (linhas sólidas e tracejadas, $T = 300$ K) para os polimorfos $a^-a^-a^+$, $a^-a^-a^-$ e ROT das ligas $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($A = MA, FA$). 118
- FIGURA 50 – Energias de excesso ($\Delta\epsilon_j$, símbolos não preenchidos) calculadas para cada *cluster* j expandindo as ligas $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ (a-d) e $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ (e-h) e seus respectivos perfis de ΔU_{mix} (linhas contínuas) no intervalo de temperaturas 100-800 K. 119
- FIGURA 51 – Representação do ordenamento das ligas (a) $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ (em $x = 0,625$) e (b) $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ (em $x = 0,125$). Para melhor visualização do ordenamento com relação às filas de cátions na parte (a), os átomos Cs alinhados ao longo da direção c foram representados em vermelho. 120
- FIGURA 52 – Energia livre de mistura em função da composição e da temperatura para a liga $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ (a-d) e $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ (e-h) nos polimorfos $a^-a^-a^+$ (a,e), $a^-a^-a^-$ (b,f) e ROT (c,g) e considerando seu efeito em conjunto através da estatística APD (d,h). 121
- FIGURA 53 – Probabilidades para os polimorfos em função da composição no intervalo de temperaturas 100–800 K para as ligas $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ (a-d) e $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ (e-h) considerando todos os graus de liberdade polimórficos analisados (APD), isto é $a^-a^-a^+$ (vermelho), $a^-a^-a^-$ (azul) e ROT (preto). 122
- FIGURA 54 – Divergência de Kullback-Leibler (KL) em função da temperatura para as ligas $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ (a) e $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ (d) considerando APD e as correspondentes probabilidades dos polimorfos para $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ (b,c) e $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ (e,f) nas composições $x = 0,125$ e $x = 0,625$, como identificado na parte superior de cada gráfico. 123
- FIGURA 55 – Diagramas de fase calculados para a liga $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ no polimorfo isoestrutural $a^-a^-a^+$ (a), ROT (b) e considerando todos os graus de liberdade polimórficos (APD) (c) e para a liga $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ no polimorfo isoestrutural $a^-a^-a^+$ (d), ROT (e) e considerando todos os graus de liberdade polimórficos (APD) (f), usando DFT+SOC para ambas as ligas. As regiões de metaestabilidade e instabilidade com relação à segregação de fases são associadas com as regiões roxa e laranja, respectivamente, que são envolvidas pelas linhas binodal e espinodal. A região branca corresponde às soluções sólidas termodinamicamente estáveis. As temperaturas críticas (T_c) são destacadas usando linhas tracejadas. 124

- FIGURA 56 – Energias do *gap* (E_g) em função da composição, calculadas em $T = 300$ K para a liga (a,b) $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ e (c,d) $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$, configuradas nos polimorfos $a^-a^-a^+$ (preto), $a^-a^-a^-$ (vermelho), ROT (verde) e considerando APD (roxo). As regiões sombreadas indicam o desvio estatístico com relação aos valores médios, ambos calculados com o uso do protocolo GQCA. Resultados experimentais, quando disponíveis, são indicados através de símbolos preenchidos em amarelo. 126
- FIGURA 57 – Valores médios das energias do *gap* calculadas para o sistema $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ na configuração ROT usando (a) DFT, (b) DFT+SOC e (c) DFT-1/2+SOC. 127
- FIGURA 58 – Parâmetro de *bowing* ($b(x)$) em função da composição (x) calculado para o sistema $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ no polimorfo ROT com os protocolos (a) DFT, (b) DFT+SOC e (c) DFT-1/2+SOC. 128
- FIGURA 59 – Eficiências de conversão fotovoltaica (PCE) em função da composição, calculadas em $T = 300$ K para a liga (a,b) $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ e (c,d) $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$, configuradas nos polimorfos $a^-a^-a^+$ (preto), $a^-a^-a^-$ (vermelho), ROT (verde) e considerando APD (roxo), mediante a aplicação do modelo SLME em conjunto com a GQCA. As regiões sombreadas indicam o desvio estatístico com relação aos valores médios. A espessura do filme considerada foi igual a $1 \mu m$ 129
- FIGURA 60 – Correlação entre a energia do *gap*, composição e coeficiente de absorção total (Σ_α) calculados com a GQCA em 300 K para (a) $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ e (b) $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ considerando o *ensemble* APD. O mapa de cores corresponde a Σ_α calculado para o intervalo de energias entre 0,0–4,0 eV. 130
- FIGURA 61 – Correlação entre a energia do *gap*, composição e PCE calculados com a GQCA em 300 K para (a) $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ e (b) $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ considerando o *ensemble* APD. O mapa de cores corresponde ao PCE computado usando a GQCA. 131

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	– Parâmetros usados para o cálculo de $\epsilon_c(r_s, 0)$, $\epsilon_c(r_s, 1)$ e $-\alpha_c(r_s)$ por meio da Equação 4.45.	54
TABELA 2	– Parâmetros de rede, comprimentos de ligação B–I, ângulos B–I–B e volumes das células unitárias da estrutura cúbica (α), tetragonal (β) e ortorrômbica (γ), calculados para as perovskitas MABl ₃ (B = Si, Ge, Sn ou Pb).	80
TABELA 3	– Desvios percentuais dos parâmetros de rede calculados com relação aos valores experimentais de referência para todas as composições químicas e tamanhos de célula analisados para as perovskitas CsBX ₃	89
TABELA 4	– As 22 classes de <i>clusters</i> na estrutura pseudocúbica das HPs, com 8 sítios relativos às cavidades cuboctaédricas. O número de átomos de Cs representando a composição de cada <i>cluster</i> é dado pelo valor de n_j . A sequência 12345678 que identifica os sítios segue aquela mostrada na Figura 46 (a), na qual A simboliza o cátion orgânico (FA ou MA) e B são os átomos de Cs. Além disso, g_j simboliza os fatores de degenerescência associados a cada classe.	113

LISTA DE ABREVIATURAS E DE SIGLAS

AIM	Atoms in Materials
APD	All-polymorphic Degrees
ARPES	Angle-resolved Photoemission Spectroscopy
BC	Banda de condução
BO	Born-Oppenheimer
BR	Bulk Rashba
BV	Banda de valência
BZ	Brillouin Zone
CC	Coupled Cluster
CI	Configuration Interaction
DFT	Density Functional Theory
DRX	Difração de Raios-X
EBS	Effective Bandstructure
ETM	Electron Transport Material
FA	Formamidínio
FC	Frozen Core
GGA	Generalized Gradient Approximation
GQCA	Generalized Quasichemical Approximation
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg e Kohn
HP	Halide Perovskite
HTM	Hole Transport Material
JT	Jahn-Teller
KM	Kuhn-Munkres

KS	Kohn-Sham
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
MA	Metilamônio
MBC	Mínimo da banda de condução
MBV	Máximo da banda de valência
MPPT	Many-body perturbation theory
NAC	Net Atomic Charge
PAW	Projector Augmented Wave
PBE	Perdew, Burke and Ernzerhof
PBZ	Primitive Brillouin Zone
PCE	Power Conversion Efficiency
PeLED	Perovskite Light-Emitting Diode
RMSD	Root-Mean-Square Deviation
RPA	Random Phase Approximation
SBZ	Supercell Brillouin Zone
SC	Solar Cell
SHG	Second Harmonic Generation
SLME	Spectroscopic Limited Maximum Efficiency
SOC	Spin-Orbit Coupling
TPA	Two-Photon Absorption
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO	27
2	INTRODUÇÃO	28
3	OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS	38
3.1	OBJETIVO GERAL	38
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	40
4.1	PROBLEMA DE MUITOS CORPOS	40
4.2	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	41
4.3	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	46
4.3.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	46
4.3.2	Método de Kohn-Sham	49
4.3.3	Funcionais de Troca e Correlação: LSDA e GGA	52
4.4	IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL DAS EQUAÇÕES DE KS	56
4.4.1	Ondas Planas	56
4.4.2	Método dos Projetores de Onda Aumentada – PAW	58
4.5	CORREÇÃO PARA A ENERGIA DO <i>GAP</i> : MÉTODO DFT-1/2	60
4.6	LIGAS DE PEROVSKITAS: APROXIMAÇÃO QUASIQÚIMICA GENERALIZADA – GQCA	63
4.7	DIAGRAMA DE FASES	67
4.8	MODELO DA EFICIÊNCIA MÁXIMA ESPECTROSCOPICAMENTE LIMITADA	67
4.9	ANÁLISES GERAIS	69
4.9.1	Propriedades Estruturais	69
4.9.2	População de Cargas	71
4.9.3	Propriedades Eletrônicas	72
5	EFEITO BULK RASHBA NAS PEROVSKITAS HÍBRIDAS	78
5.1	ENERGIA TOTAL E OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL	78
5.2	ANÁLISE ESTRUTURAL	79
5.3	EFEITO <i>BULK RASHBA</i> E ENERGIA DO <i>GAP</i>	80
5.4	CONCLUSÕES PARCIAIS	84
6	POLIMORFISMO ESTRUTURAL E AS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DAS PEROVSKITAS TOTALMENTE INORGÂNICAS	86
6.1	ENERGIA TOTAL, CONFIGURAÇÕES POLIMÓRFICAS E COEFICIENTE DE ABSORÇÃO ÓPTICA	86
6.2	ANÁLISE ESTRUTURAL	88
6.3	ANÁLISE DA ENERGIA RELATIVA	92
6.4	ENERGIAS DO <i>GAP</i> COM O PROTOCOLO DFT-1/2+SOC	93
6.5	COEFICIENTE DE ABSORÇÃO	96
6.6	CONCLUSÕES PARCIAIS	99

7	A NATUREZA DO CÁTION A E SEU IMPACTO SOBRE O EFEITO <i>BULK RASHBA</i>, ENTALPIA DE SÍNTESE E ENERGIA DO <i>GAP</i> DAS PEROVSKITAS APbI_3	100
7.1	CONFIGURAÇÕES, ENERGIA TOTAL, OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL E ENERGIA DO <i>GAP</i>	100
7.2	ANÁLISE ESTRUTURAL E ENTALPIA DE SÍNTESE	102
7.3	ENERGIAS DO <i>GAP</i> CALCULADAS COM O PROTOCOLO DFT-1/2+SOC	105
7.4	INFLUÊNCIA DO CÁTION A SOBRE O EFEITO <i>BULK RASHBA</i>	107
7.5	CONCLUSÕES PARCIAIS	109
8	INFLUÊNCIA DO POLIMORFISMO SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ESTABILIDADE TERMODINÂMICA DE LIGAS DE CÁTIONS $\text{A}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$	111
8.1	EXPANSÃO EM <i>CLUSTERS</i> NO CONTEXTO DA APROXIMAÇÃO QUASIQUÍMICA GENERALIZADA	111
8.2	ENERGIA TOTAL E OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL	114
8.3	ENERGIA DO <i>GAP</i> UTILIZANDO A CORREÇÃO DFT-1/2	114
8.4	ANÁLISE ESTRUTURAL DAS LIGAS	115
8.5	PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	119
8.6	DIAGRAMA DE FASES DAS LIGAS	123
8.7	ENERGIAS DO <i>GAP</i>	125
8.8	PROPRIEDADES ÓPTICAS E EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE ENERGIA	128
8.9	CONCLUSÕES PARCIAIS	130
9	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO	132
	REFERÊNCIAS	137
	 APÊNDICES	 158
	APÊNDICE A.1–DFT E O MÉTODO DE KOHN-SHAM	159
	APÊNDICE A.2–TEOREMA DE BLOCH	162
	APÊNDICE A.3–MÉTODO PAW	164
	APÊNDICE A.4–TEOREMA DE JANAK	170
	APÊNDICE A.5–ENTROPIA NA GQCA	173
	APÊNDICE A.6–DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DOS <i>CLUSTERS</i> NA GQCA	174
	APÊNDICE A.7–MÉTODO DE KUHN-MUNKRES	176
	APÊNDICE A.8–POPULAÇÃO DE CARGAS: DDEC6	177
	APÊNDICE A.9–HAMILTONIANO DE RASHBA	181
	APÊNDICE A.10–DADOS COMPLEMENTARES	183
A.1	EFEITO <i>BULK RASHBA</i> EM POLIMORFOS DE PEROVSKITAS HÍBRIDAS	183
A.2	IMPACTO DO POLIMORFISMO ESTRUTURAL SOBRE AS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE PEROVSKITAS TOTALMENTE INORGÂNICAS	185
A.3	INFLUÊNCIA DO CÁTION A SOBRE O EFEITO <i>BULK RASHBA</i> , ENTALPIA DE SÍNTESE E ENERGIA DO <i>GAP</i> DAS PEROVSKITAS APbI_3	188

A.4	INFLUÊNCIA DO POLIMORFISMO ESTRUTURAL SOBRE AS PROPRI- EDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ESTABILIDADE TERMO- DINÂMICA DE LIGAS DE CÁTIOS $A_{1-x}CS_xPBI_3$	191
-----	---	-----

1 APRESENTAÇÃO

Os resultados desta tese foram parcialmente publicados nos artigos listados abaixo.

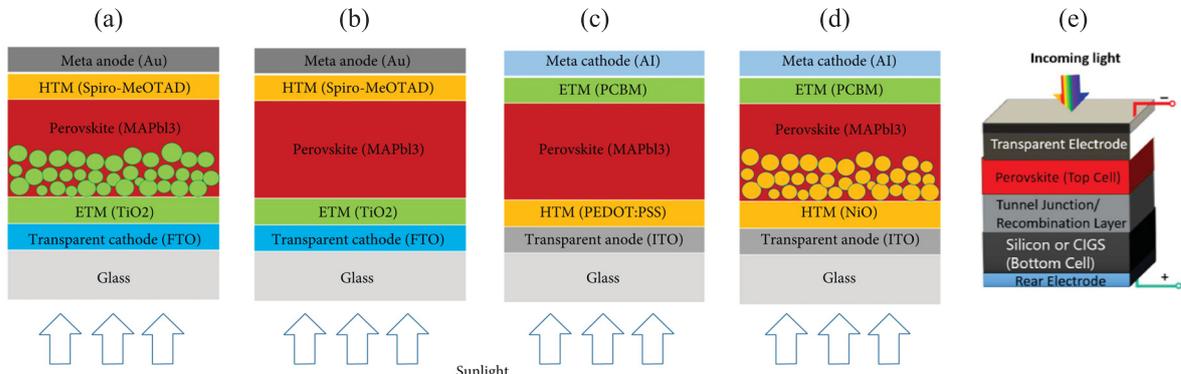
- **ARAUJO, Luis O. de**; SABINO, Fernando P.; RÊGO, Celso R. C.; GUEDES-SOBRINHO, Diego. Bulk Rashba Effect Splitting/Suppression in Metal Iodine Perovskites Polymorphs. *J. Phys. Chem. Lett.* 2021, 12, 30, 7245–725.
- **ARAUJO, Luis O. de**; RÊGO, Celso R. C.; WENZEL, W.; SABINO, Fernando P.; GUEDES-SOBRINHO, Diego. Impact of the Polymorphism and Relativistic Effects on the Electronic Properties of Inorganic Metal Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. C* 2022, 126, 4, 2131–2140.
- **ARAUJO, Luis O. de**; RÊGO, Celso R. C.; WENZEL, W.; SILVEIRA, Danilo N.; PIOTROWSKI, Maurício J.; SABINO, Fernando P.; PRAMUDYA, Yohanes; GUEDES-SOBRINHO, Diego. How Cation Nature Controls the Bandgap and Bulk Rashba Splitting of Halide Perovskites. *J. Comput. Chem.* 2023, 44, 14, 1395–1403.
- **ARAUJO, Luis O. de**; RÊGO, CELSO R.C.; WENZEL, WOLFGANG; PIOTROWSKI, MAURÍCIO J.; DIAS, ALEXANDRE C.; GUEDES-SOBRINHO, DIEGO. Automated Workflow for Analyzing Thermodynamic Stability in Polymorphic Perovskite Alloys. *npj Comput. Mater.* 2024, 10, 146.

2 INTRODUÇÃO

Perovskitas de haleto (*Halide Perovskites* – HPs) são semicondutores que têm se destacado por suas elevadas eficiências em células solares (*Solar Cells* – SCs), cujas principais arquiteturas utilizadas na atualidade são esquematizadas na Figura 1. Nas estruturas mesoscópicas (Figura 1 (a) e (d)), a HP é depositada diretamente sobre uma camada mesoporosa de TiO_2 ou Al_2O_3 , cuja espessura varia entre 150 nm e 300 nm. Já nas planares (Figura 1 (b) e (c)), a camada mesoporosa de óxido não é utilizada, e um filme fino de HP é depositado diretamente entre os materiais transportadores de elétrons (*Electron Transport Material* – ETM) e de buracos (*Hole Transport Material* – HTM).^{1,2} Outrossim, o uso de SCs de HPs em conjunto com SCs baseadas em silício também é possível (Figura 1 (e)), podendo culminar em eficiências de conversão de energia (*Power Conversion Efficiency* – PCE) superiores a 30,2%.^{3,4} Ademais, outras aplicações tecnológicas como *lasers*,⁵ detectores de radiação⁶ e diodos emissores de luz (*Perovskite Light-Emitting Diodes* – PeLEDs)⁷ também estão emergindo, ao mesmo tempo que suas técnicas de síntese estão sendo constantemente aprimoradas.⁸⁻¹⁰ Todavia, uma vez que as propriedades optoeletrônicas das HPs – como a energia do *gap* e o tempo de vida dos portadores de carga – correlacionam-se diretamente com a sua composição química e o impacto dessa sobre a morfologia de sua estrutura cristalina ao nível atômico,¹¹⁻²⁰ elucidar essa última é de importância fundamental para o projeto racional de dispositivos baseados em perovskitas de haleto. Entretanto, diversos indícios têm apontado que as técnicas experimentais comumente empregadas para a caracterização da estrutura de cristais, como a difração de raios-X (DRX), podem não revelar os detalhes subjacentes ao arranjo atômico desses materiais, tornando desafiador o entendimento dos mecanismos responsáveis pelo controle da sua estabilidade a longo prazo, reprodutibilidade, do tempo de vida dos portadores de carga e dos elevados valores de PCE averiguados nas SCs de HPs.²¹⁻²⁹

No que concerne à composição química, HPs fazem parte de uma família de compostos cuja estrutura cristalina cúbica idealizada é esquematizada na Figura 2 (a). Nessa estrutura, as HPs são caracterizadas pela fórmula mínima ABX_3 ,³¹ na qual A é um cátion monovalente (Cs^+ , CH_3NH_3^+ ou MA – metilamônio, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ ou FA – formamidínio), B é um cátion metálico divalente (Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}) e X é um ânion haleto (Cl^- , Br^- , I^-) – dando origem a compostos como FASnX_3 , MAPbX_3 , CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), entre outros.^{32,33} Ademais, os íons B se encontram hexacoordenados pelos ânions X em uma geometria octaédrica, enquanto que os cátions A ocupam as cavidades entre esses octaedros. A partir de dados estritamente empíricos, a estabilidade dessa estrutura com relação às distorções foi analisada, inicialmente, por meio de uma relação matemática entre os raios dos íons que a constituem. Essa relação ficou conhecida como fator de tolerância de Goldschmidt (t – Figura 2 (d)).³⁴ Na sua forma mais simples, ele é calculado usando $t = (r_A + r_X) / \sqrt{2}(r_B + r_X)$, sendo r_L o raio do íon $L =$

FIGURA 1. Representação esquemática das principais arquiteturas das SCs baseadas em HPs: (a) mesoscópica n-i-p, (b) planar n-i-p, (c) planar p-i-n, (d) mesoscópica p-i-n e (e) tandem. ETM: material transportador de cargas negativas (elétrons), HTM: material transportador de cargas positivas (buracos).

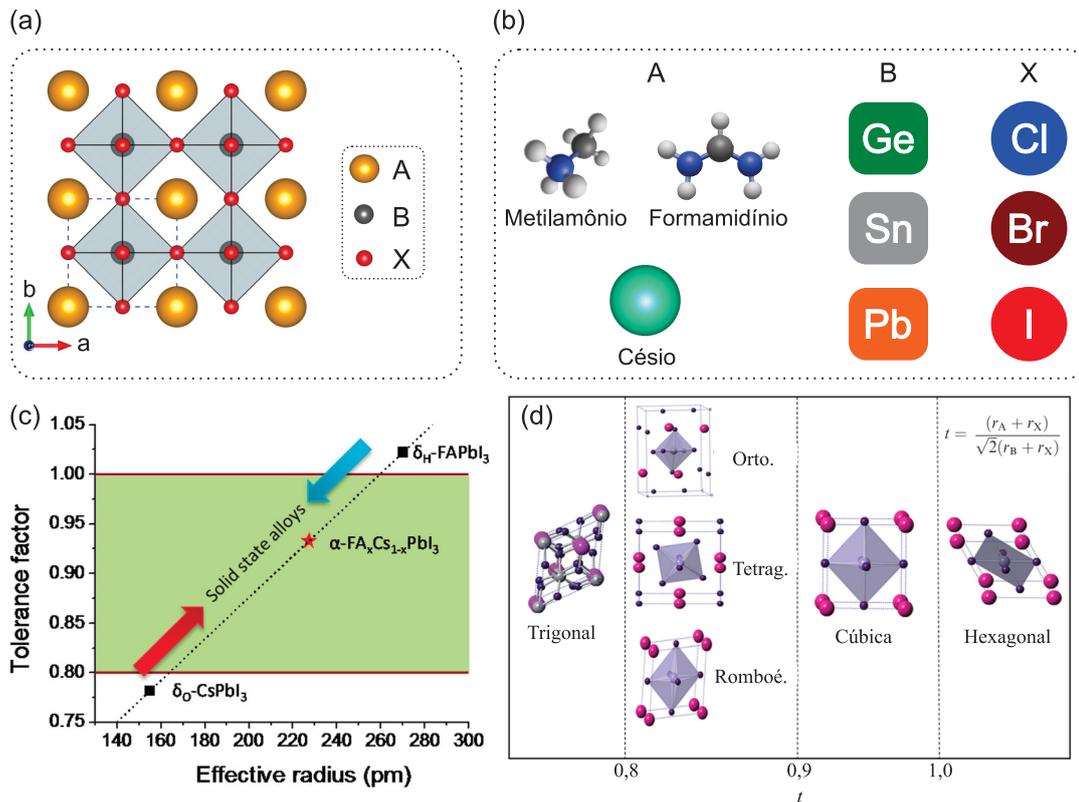


FONTE: Adaptado de Giannouli, 2021² e Wali et al., 2018.³⁰

A, B ou X na fórmula ABX_3 . Como apresentado na Figura 2 (c), combinações de íons cujos valores de t estejam situados na faixa entre 0,8-1,0 foram verificadas estabilizando-se na estrutura esquematizada no painel (a).³⁵ Todavia, quanto mais distante da unidade for o valor de t , maior a tendência da estrutura a apresentar distorções. Consequentemente, valores de $t < 0,8$ e $t > 1,0$ usualmente resultam em estruturas do tipo não perovskita, cujos exemplos são apresentados no painel (d).³⁶ Embora o fator de tolerância tenha se demonstrado útil em um primeiro momento, diversos estudos têm apontado que apenas a sua análise para prever a estabilidade da estrutura das HPs pode não ser suficiente, uma vez que ele desconsidera os efeitos de polimorfismo e de metaestabilidade que esses materiais podem apresentar em suas diversas fases cristalinas.³⁷⁻³⁹

Evidências recentes revelaram que a técnica de DRX, amplamente utilizada para a caracterização e elucidação de estruturas cristalinas, pode não revelar os detalhes microscópicos, ao nível atômico, associados às estruturas das perovskitas. Uma vez que sua fase cúbica – esquematizada na Figura 2 (a) – tem sido caracterizada por meio de uma célula unitária contendo uma única unidade ABX_3 ,⁴⁰⁻⁴³ sua natureza define-se como intrinsecamente monomórfica. A presença de um centro de inversão nessa estrutura culmina no conjunto de operações que deixam-na invariante com relação aos seus elementos de simetria – seu grupo espacial – sendo classificado como simórfico e centrossimétrico. Na notação de Hermann-Mauguin ele é denotado através do símbolo $Pm\bar{3}m$, onde P indica que a rede de Bravais é primitiva e $m\bar{3}m$ refere-se ao grupo pontual do cristal.⁴⁴ Entretanto, como será apresentado adiante, existem diversos fenômenos que foram observados para essa estrutura cúbica que, a princípio, são permitidos somente em estruturas não centrossimétricas.^{21, 24, 27-29} Medidas de funções de distribuição de pares para os compostos $MASnBr_3$, $MAPbI_3$ e $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br, I$) e espectroscopia Raman para o $CsPbI_3$ e $MAPbBr_3$ também revelaram que ela possui octaedros significativamente distorcidos, ainda que a DRX sugira que eles apresentem-se em uma forma platônica regular.^{22, 23, 25, 26} Esse conjunto de evidências conduziu ao questionamento acerca da estrutura $Pm\bar{3}m$ como representante do

FIGURA 2. (a) Representação pictórica da estrutura cúbica ideal ($Pm\bar{3}m$) das perovskitas ABX_3 . A célula unitária primitiva é indicada através de linhas tracejadas em azul. (b) Espécies químicas comumente presentes na composição das HPs. (c) Representação esquemática da região de estabilidade estrutural das perovskitas, segundo o fator de tolerância de Goldschmidt (t).³⁵ (d) Variação da estrutura das HPs com relação ao valor de t .³⁶ Abreviações – Orto.: ortorrômbica, Tetrag.: tetragonal, Romboé.: romboédrica.



FONTE: O autor (2024) – adaptado de Li et al., 2016³⁵ e Yi et al., 2019.³⁶

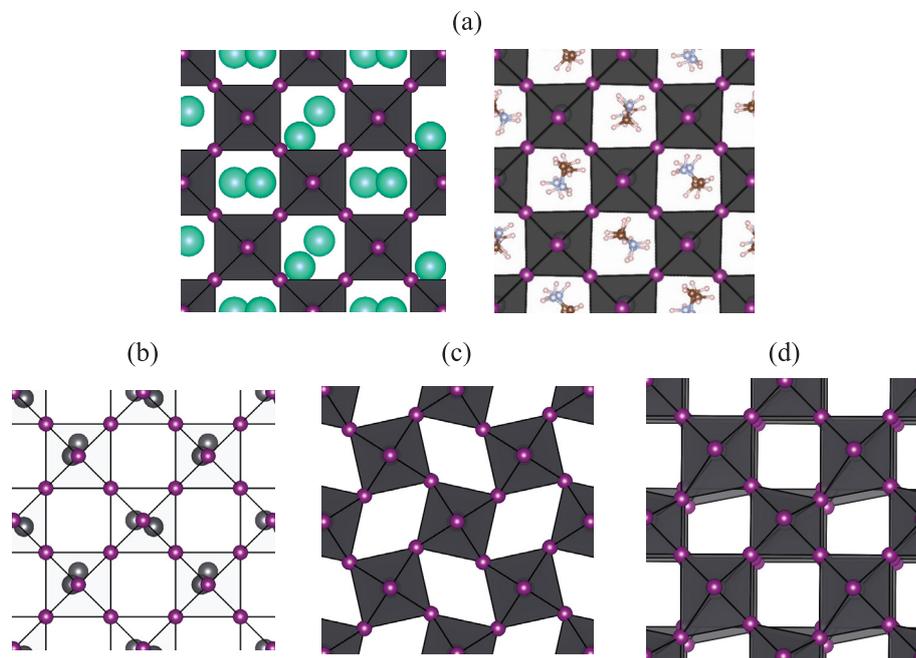
verdadeiro arranjo atômico que as HPs exibem, culminando na proposição de um novo modelo para a sua estrutura cristalina. Em tal modelo, a ocorrência de mais de um arranjo estrutural além do octaedro regular é permitida, consentindo também a ausência de simetria de inversão na estrutura cristalina. Por essa razão, ele ficou conhecido como estrutura polimórfica.^{38,45}

Na estrutura polimórfica, a configuração dos átomos compondo uma dada HP pode ser analisada sob dois pontos de vista. O primeiro deles refere-se ao padrão de ligações químicas que é intrínseco a cada material, estando intimamente ligado à identidade de seus átomos. Dessa maneira, ele é caracterizado pela presença de um conjunto de arranjos estruturais de menor simetria esquematizados na Figura 3, tais como distorções de Jahn-Teller (JT) de segunda ordem (distorção dos octaedros pelo alongamento ou encurtamento das ligações B–X pela mistura entre orbitais ns, np de B e np de X),^{12,46–48} descentralizações dos cátions B no interior dos octaedros BX_3 ,⁴⁹ rotações relativas entre esses octaedros⁵⁰ e desordens posicionais dos cátions A.³⁹ Todas essas distorções estruturais podem estar presentes no material em maior ou menor grau, levando a uma redução de sua energia interna e mantendo-se mesmo em $T = 0$ K. Dada a

sua causa, esse tipo de polimorfismo foi nomeado atérmico ou não dinâmico.³⁸ O outro ponto de vista relaciona-se ao movimento térmico dos átomos da HP ao redor de suas posições de equilíbrio em $T > 0$ K,⁵¹ ficando conhecido como polimorfismo térmico ou dinâmico. Assim, esse polimorfismo sobrevém das coordenadas atômicas do sistema sendo aptas a variar com o passar do tempo, mantendo, na média, as posições de equilíbrio advindas de sua respectiva estrutura polimórfica não dinâmica.

Uma vez que ambos os tipos de polimorfismo mencionados acima coexistem em $T > 0$ K, fica clara a dificuldade relacionada à obtenção de seus detalhes atômicos por meio de técnicas experimentais bem-sucedidas na caracterização de outros materiais. Ademais, medidas baseadas na espectroscopia Raman e em funções de distribuição de pares são capazes somente de evidenciar a presença de distorções estruturais, sendo sua interpretação puramente empírica consideravelmente laboriosa e sujeita a equívocos. Isso coloca os protocolos baseados em cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) em posição de destaque, como ferramenta para a elucidação do complexo polimorfismo estrutural presente nas HPs.

FIGURA 3. Representação pictórica dos arranjos estruturais locais que contribuem para a estrutura polimórfica das HPs, tais como (a) desordem configuracional dos cátions A nas cavidades cuboetaédricas, (b) descentralização dos metais B no interior dos octaedros BX_3 , (c) rotações relativas entre octaedros e (d) distorções dos octaedros.

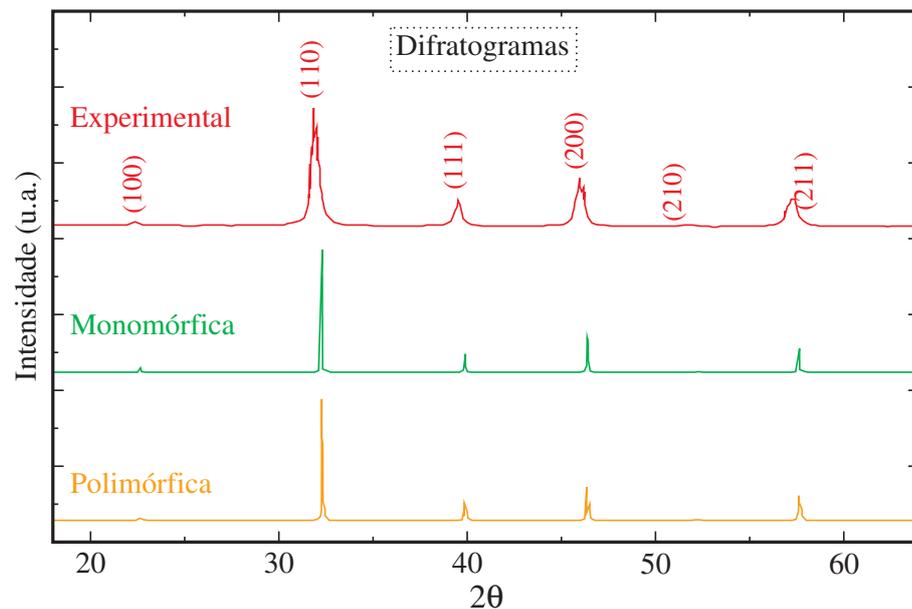


FONTE: O autor (2024).

A importância dos cálculos *ab initio* em verificar detalhes microscópicos não acessíveis experimentalmente nas perovskitas torna-se mais evidente ao analisar os dados presentes na Figura 4, adaptados do trabalho de Zhao et al.⁵² Nessa Figura o difratograma do composto SiTiO_3 , medido a 225 K, é comparado com seus correspondentes calculados utilizando o modelo monomórfico ($Pm\bar{3}m$) e o polimórfico para a sua estrutura cristalina. Embora se trate de uma

perovskita óxida, o mesmo tipo de polimorfismo se aplica às HPs como CsPbI₃, CsPbBr₃, CsPbCl₃, MAPbI₃, entre outras, e as principais correlações obtidas, segundo Zhao et al., permanecem válidas. Os gráficos evidenciam satisfatoriamente que as posições médias dos picos observados experimentalmente são bem reproduzidas por ambos os modelos. Entretanto, uma vez que o difratograma experimental apresenta picos consideravelmente alargados, ele não possibilita resolver os detalhes estruturais de curto alcance associados à estrutura polimórfica, não permitindo distingui-la de sua análoga $Pm\bar{3}m$.³⁸

FIGURA 4. Representação das limitações da DRX como técnica de caracterização do polimorfismo estrutural associado às perovskitas.

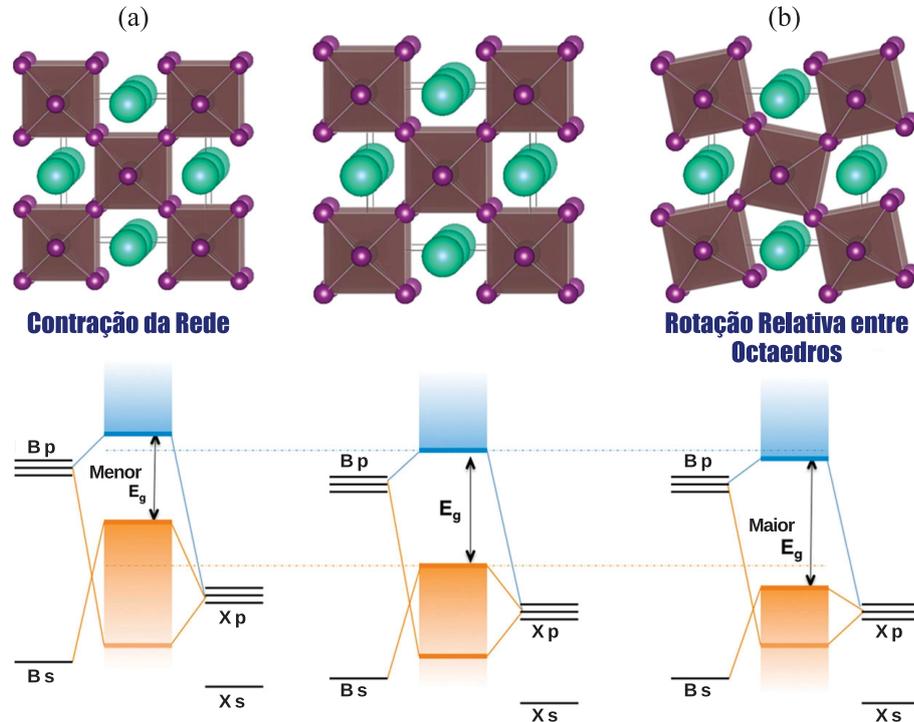


FONTE: O autor (2024) – adaptado de Zhao et al., 2021.⁵²

Ante ao novo modelo estrutural associado à fase cúbica das HPs, as interpretações acerca de suas propriedades optoeletrônicas experimentalmente averiguadas também precisam ser revistas, uma vez que foram amplamente analisadas em termos da estrutura $Pm\bar{3}m$.⁵³ Tomando como exemplo a energia do *gap* desses materiais, a Figura 5 mostra um esquema da estrutura eletrônica de sua banda de valência (BV) e sua banda de condução (BC). Sua observação mostra que o máximo da banda de valência (MBV) de um composto ABX₃ advém principalmente da interação entre os orbitais *s* do metal B e *p* do halogênio X, enquanto que o mínimo de sua banda de condução (MBC) está associado à sobreposição entre os orbitais *p* de B e *p* de X.⁵⁴ Tanto no MBV como no MBC, tal sobreposição entre orbitais atômicos é de caráter antiligante, embora esse seja mais fraco para a BC.⁵⁵ Assim, qualquer mudança na estrutura das HPs que altere essa sobreposição – como a contração da rede cristalina (painel (a)) ou a rotação relativa entre seus octaedros (painel (b)) – pode mudar consideravelmente o valor de sua energia do *gap*.

Além da influência sobre a energia do *gap*, quebras de simetria na estrutura cristalina das HPs podem ter efeito sobre outros parâmetros que impactam seu desempenho nas SCs. Como mostrado na Figura 6 (a), a promoção de um elétron da BV para a BC por intermédio

FIGURA 5. Representação esquemática da estrutura eletrônica das HPs. (a) Efeito da contração da rede cristalina (parâmetros de rede com menores valores) e (b) efeito da rotação relativa entre octaedros sobre o valor do *bandgap* de uma HP. Na parte central, apresenta-se, para referência, a estrutura eletrônica na ausência de tais distorções.

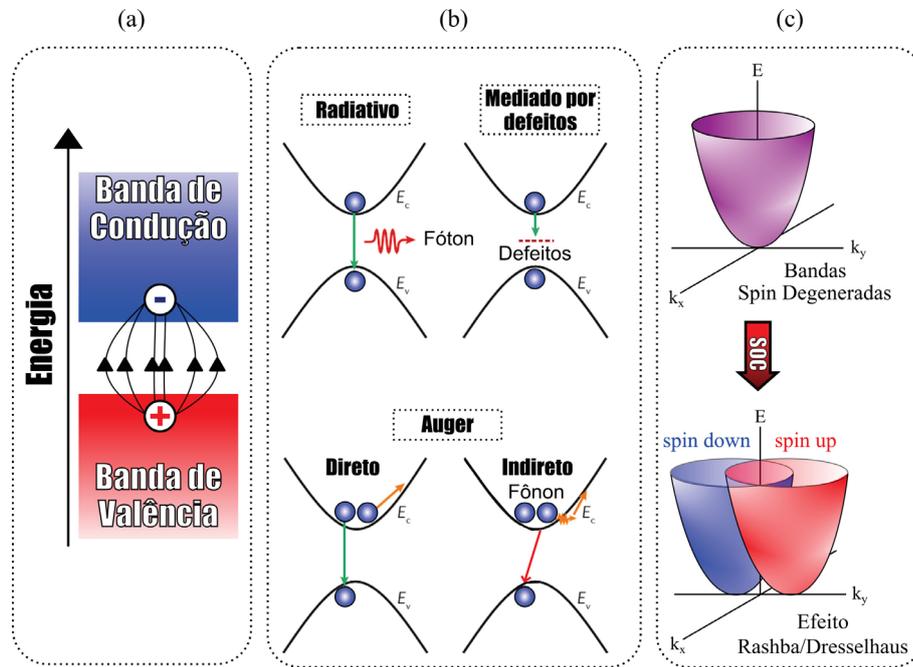


FONTE: O autor (2024) – adaptado de Prasanna et al., 2017.⁵⁵

da absorção de um fóton deixa uma vacância com carga positiva na BV, a qual é nomeada buraco. Por terem cargas opostas, o elétron e o buraco apresentam atração eletrostática, podendo sofrer diversos processos de recombinação. Embora a energia de ligação do par elétron-buraco (também chamado éxciton) nas HPs 3D usualmente varie entre 2–150 meV,^{56,57} o uso desses portadores de carga para a execução de trabalho elétrico – no contexto de uma célula solar – requer que tais processos sejam minimizados. De acordo com a Figura 6 (b), quatro são os mecanismos principais pelos quais os portadores de carga tendem a se recombinar em uma HP.⁵⁸ Uma vez que o processo associado à recombinação mediada por defeitos na estrutura cristalina seja minimizado, os processos banda para banda (radiativo e Auger) podem se tornar dominantes.⁵⁹ Esses, por sua vez, podem depender diretamente da simetria do cristal e o efeito dessa sobre a topologia de suas bandas, como explica-se no que se segue.

Por meio da quebra da simetria de inversão em uma estrutura cristalina – como ocorre na estrutura polimórfica das HPs – campos elétricos associados a momentos dipolares locais, advindos das ligações Pb–I distorcidas, podem surgir em seu interior. Quando o cristal é composto por elementos de elevada massa molar – como o Pb e o I – seus elétrons tendem a se mover com elevadas velocidades e fenômenos de natureza relativística, a citar a contração dos orbitais s e p, expansão de seus congêneres d e f, contração de ligações químicas, entre outros, tornam-se significativamente importantes.⁶⁰ Nesse cenário, campos elétricos podem agir

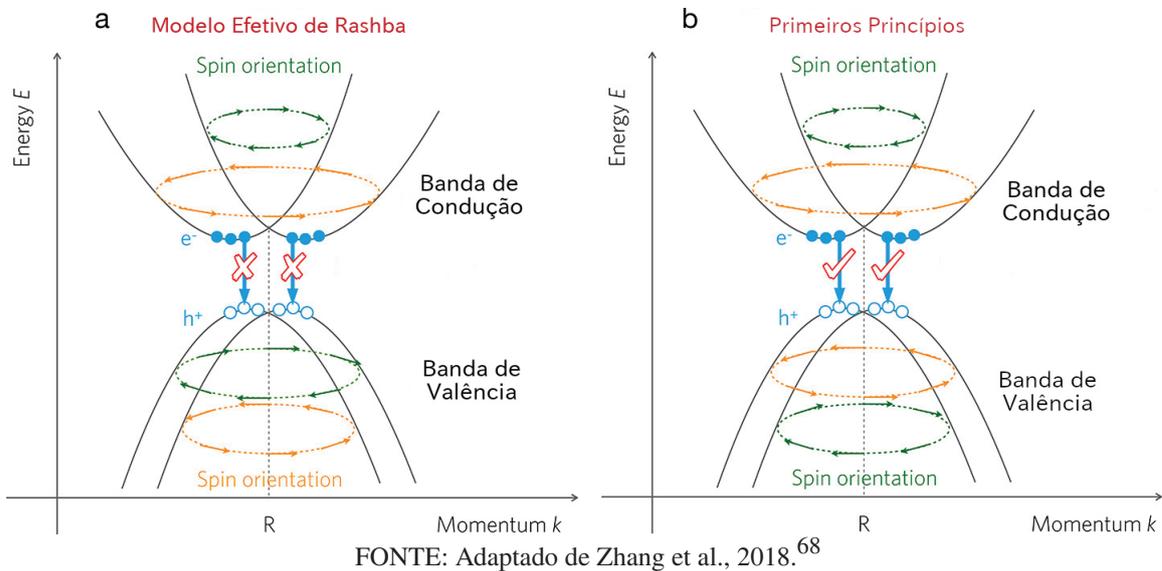
FIGURA 6. Representação esquemática (a) do par elétron-buraco (éxciton) gerado quando as HPs absorvem fótons, (b) mecanismos de recombinação do par elétron-buraco⁵⁸ e (c) efeito *bulk* Rashba.



FONTES: O autor (2024).

como campos magnéticos no referencial de repouso do elétron,⁶¹ interagindo com seu momento angular de spin e permitindo que esse se acople à dinâmica de seu movimento orbital,⁶² fenômeno conhecido como acoplamento spin-órbita (*Spin-Orbit Coupling* – SOC). Como consequência desse acoplamento, uma quebra de degenerescência de spin pode ocorrer na BV e na BC das HPs, originando uma banda spin-*up* e uma spin-*down*, como representado na Figura 6 (c).^{63–65} Tal fenômeno é conhecido como efeito *bulk* Rashba (BR).^{64,66} Quando sua ocorrência leva a uma separação significativa entre os vetores de onda associados ao MBC e o MBV, ele pode contribuir para a redução da taxa de recombinação entre elétrons e buracos em processos do tipo banda para banda, uma vez que a ocorrência dessa transição eletrônica necessita do acoplamento com um *quantum* vibracional apropriado (isto é, um fônon).⁵⁹ Um estudo baseado em um modelo efetivo do tipo *tight-binding* sugeriu que tais transições de recombinação também seriam proibidas por spin, uma vez que a orientação de spin do MBV e do MBC seriam diferentes (Figura 7 (a)).⁶⁷ Contudo, como mostra a Figura 7 (b), um estudo posterior⁶⁸ sugeriu que a orientação de spin sobre o prolongamento do tempo de vida dos portadores de carga não é o fator dominante, dado que ela seria a mesma para o MBC e o MBV. Todavia, a influência do SOC alterando a topologia do MBV e do MBC foi demonstrada reduzir, inclusive, a taxa de recombinação não radiativa por meio da mudança na localização de suas respectivas densidades de carga parciais.⁶⁹ Assim, é evidente que os mecanismos associados ao surgimento ou ausência do efeito BR impactando o tempo de vida dos portadores de carga nas HPs não são bem compreendidos, sendo alvos também de diversas controvérsias e questionamentos concernentes à sua averiguação experimental.

FIGURA 7. Representação esquemática (a) do modelo de prolongamento do tempo de vida dos portadores de carga foto gerados por influência de uma transição proibida por spin⁶⁷ e (b) do modelo no qual tais transições são permitidas.⁶⁸ Nesse último, a principal contribuição para a redução da taxa de recombinação entre elétrons e buracos advém dos diferentes momentos cristalinos associados ao MBV e ao MBC.⁵⁹



Medidas experimentais diretas da estrutura eletrônica de um monocristal de MAPbBr_3 sugeriram que a quebra de degenerescência de spin é bastante pronunciada na banda de valência desse semiconductor,²⁴ ao passo que outras têm indicado a sua ausência.⁷⁰ Suas contrapartes indiretas também levaram a resultados conflitantes, uma vez que as técnicas de espectroscopia de absorção de dois fótons (*Two-Photon Absorption* – TPA)⁷¹ e de fotoluminescência⁷² indicaram a presença do efeito BR no composto MAPbI_3 , enquanto análises baseadas na técnica de geração de segundo harmônico (*Second Harmonic Generation* – SHG) apontaram para a sua ausência.⁷³ Constatações discordantes também foram obtidas para as HPs baseadas em CsBX_3 ,^{70,74} deixando evidente que tanto medidas diretas como indiretas não permitem se chegar em um consenso acerca da presença ou ausência do efeito BR nesses semicondutores. Uma das explicações para tais discordâncias é que algumas das técnicas utilizadas são bastante sensíveis à superfície do material, fazendo com que as condições em que os experimentos foram realizados, as terminações associadas à tal superfície, assim como a presença de impurezas nela adsorvidas, possam ser a origem das consideráveis discrepâncias averiguadas.^{75–78} Contudo, esse não parece ser caso das técnicas baseadas em fotoluminescência, uma vez que a excitação eletrônica pode gerar portadores de carga em profundidades da ordem de nm e cm–mm,⁷⁶ tornando ainda mais difícil formular uma explicação plausível para as observações conflitantes acima descritas.

Apesar dos resultados experimentais controversos acerca do efeito BR nas HPs, estudos teóricos estão em congruência quanto à sua presença nesses materiais.^{65,75,79–83} Não obstante, sua origem ainda não é claramente definida, sendo relacionada, inicialmente, à falta de simetria de inversão na estrutura cristalina da HP em si – ou seja, ela deve apresentar um grupo espacial

não centrossimétrico^{65,75} – o que excluiria sua presença na fase cúbica $Pm\bar{3}m$.⁸⁴ Porém, uma vez que a intensidade do SOC pode variar entre os diversos elementos que compõe o cristal, a simetria local de seus arranjos estruturais pode ter impacto relevante sobre o aparecimento ou supressão de tal efeito. Dado que ambos os fatores dependem estritamente da identidade química dos átomos presentes na HP, o mecanismo responsável por gerar esse efeito deve ser compreendido, podendo projetar-se sobre o prolongamento do tempo de vida dos portadores de carga em uma SC e, conseqüentemente, sobre a sua eficiência final.

Além das objeções relacionadas ao efeito BR, trabalhos recentes mostraram que o papel do cátion A sobre as propriedades optoeletrônicas das HPs ABX_3 também não é completamente estabelecido. Por muito tempo a função desse cátion na composição desses semicondutores foi entendida como intrinsecamente estrutural, uma vez que seus estados eletrônicos não contribuem diretamente para regiões próximas ao MBV e MBC.^{85,86} Não obstante, sua influência sobre a estabilidade termodinâmica do material frente ao calor, à umidade e ao oxigênio é notória,^{87–89} o que leva a distinguir-se entre HPs híbridas – nas quais A é de natureza orgânica (por exemplo MA, FA) – e HPs inorgânicas – com A = Cs.^{90,91} Nesse contexto, os principais efeitos dos arranjos estruturais relacionados às configurações dos cátions A (Figura 3 (a)) ocorreriam através de distorções induzidas na sub-rede inorgânica BX_3 . Outrossim, sua entropia configuracional também deve ser considerada, dado que a maximização dessa entropia através de orientações completamente desordenadas dos cátions MA pode diminuir a temperatura de transição da fase cúbica para a tetragonal do $MAPbI_3$ por cerca de 36 K, permitindo observar a estrutura cúbica na temperatura ambiente em um estado metaestável.⁹² Contudo, domínios locais ordenados levando à soma vetorial nula dos momentos dipolares dos cátions MA na perovskita $MAPbI_3$ puderam alterar a distribuição da densidade eletrônica associada ao seu MBV e MBC, ainda que a geometria da sub-rede inorgânica tenha permanecido inalterada.⁹³ A explicação do mecanismo causando tal localização não foi completamente estabelecida, gerando debate acerca da possibilidade de uso do cátion A no ajuste minucioso das propriedades optoeletrônicas das HPs. Dessa forma, por intermédio do caráter intrinsecamente polimórfico desses materiais, é possível questionar se esse cátion também poderia influenciar a magnitude de seu efeito BR, dado que os tempos de vida dos portadores de carga fotogerados no $MAPbI_3$ (5,0-15,0 μ s) tendem a ser usualmente maiores que aqueles do $CsPbI_3$ (0,1-0,2 μ s).⁹⁴

Além do impacto individual que os cátions A podem ter nas propriedades das HPs, sua combinação para a formação de ligas $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ tem se mostrado uma estratégia promissora para a melhoria da estabilidade termodinâmica dessa classe de materiais. Nesse contexto, $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ destaca-se por não mostrar segregação de fases para $x < 0,15$, enquanto suas energias do *gap* variam apenas entre 1,52-1,53 eV.^{55,95} Células solares fabricadas com a liga $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ com $x = 0,30$ mantiveram cerca de 60 % da sua eficiência de conversão fotovoltaica após 500 h de operação em temperatura ambiente e umidade de 35-45 %, enquanto que dispositivos análogos baseados em $MAPbI_3$ mantiveram somente 30 % de seu PCE sob as mesmas condições. Além disso, a incorporação de Cs no $MAPbI_3$ foi benéfica para a melhoria da cristalinidade dos

filmes de $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ resultantes, aumentando a estabilidade a longo prazo das HPs contra a decomposição química.⁹⁶ Entretanto, dada a natureza polimórfica inerente a cada HP, os mecanismos estruturais e eletrônicos que governam essa melhoria de estabilidade não são claros. Ademais, dado que o polimorfismo estrutural das HPs puras que formam essas ligas pode estar conectado à natureza do cátion A, seu tratamento por protocolos completamente *ab initio* torna-se um desafio à parte, uma vez que o emprego de um único tipo de arranjo estrutural na sub-rede inorgânica PbI_3 associada a esses materiais pode levar à um *ensemble* termodinâmico que não representa adequadamente o sistema experimental correspondente. Por conseguinte, do ponto de vista da mecânica estatística, um *ensemble* polimórfico seria requerido para uma descrição mais realista das ligas de HPs, o que pode culminar em uma grande quantidade de dados a serem tratados para cada sistema sob investigação. Nesse cenário, ferramentas computacionais que automatizem o processo de aquisição desses dados podem ser de grande valor, permitindo uma economia de tempo substancial para a descrição termodinâmica de ligas polimórficas de HPs.⁹⁷

Considerando a temática acerca do polimorfismo estrutural das HPs e sua projeção sobre as propriedades (opto)eletrônicas desses materiais, fica evidente que sua caracterização sobre bases puramente empíricas pode levar à conclusões excepcionalmente conflitantes ou de interpretação extremamente laboriosa. Nesse cenário, esta tese visa empregar cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* – DFT) para gerar correlações que possam contribuir para a solução de tais conflitos, permitindo a consolidação de protocolos preditivos para as propriedades estruturais das HPs e para o cálculo de suas energias do *gap*, os quais envolvem o SOC e a correção de quasipartícula DFT-1/2. Assim, profícuos resultados são gerados, impactando diretamente o projeto futuro de SCs duráveis e de elevado desempenho.

3 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta tese é investigar, através de uma abordagem teórico-computacional baseada na DFT^{98,99} – a qual inclui efeitos relativísticos e a correção de quasipartícula DFT-1/2 – o efeito do polimorfismo estrutural das HPs sobre suas propriedades (opto)eletrônicas, tais como energias do *gap*, coeficientes de absorção óptica, estabilidade termodinâmica, estruturas de bandas, entre outras, visando sua aplicação no projeto racional de SCs baseadas em perovskitas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

No decorrer deste trabalho, o objetivo principal apresentado acima foi dividido nos seguintes tópicos:

- Caracterizar os arranjos estruturais das HPs híbridas com fórmula geral $MABl_3$ ($MA = CH_3NH_3$; $B = Si, Ge, Sn$ e Pb);
- Averiguar o efeito de tais arranjos sobre o aparecimento e a supressão do efeito BR na fase cúbica das HPs, correlacionando as informações obtidas com aquelas associadas às outras fases que apresentam ordem de longo alcance, como é o caso da fase tetragonal e da fase ortorrômbica;
- Quantificar a influência da composição química sobre a intensidade do SOC e seu impacto sobre o efeito BR nas diversas fases investigadas das HPs híbridas;
- Analisar o efeito da composição química sobre o caráter polimórfico das HPs inorgânicas $CsBX_3$ ($B = Ge, Sn$ ou Pb ; $X = Cl, Br$ ou I), possibilitando caracterizar os arranjos estruturais presentes em cada material tanto em função do halogênio como do cátion metálico formando sua rede octaédrica;
- Evidenciar como as características do polimorfismo variam em função da identidade dos átomos que compõe uma dada HP, relacionando isso com a estabilidade relativa de cada material;
- Estudar como a natureza (orgânica ou inorgânica) do cátion A controla a energia do *gap* e o efeito BR nas HPs $APbI_3$ ($A = MA$ ou Cs);
- Verificar as principais relações existentes entre as propriedades citadas acima e a geometria do cátion, presença ou ausência de momento dipolar, raio atômico efetivo e sua respectiva orientação espacial nas cavidades cuboctaédricas, propondo mecanismos de causalidade para cada fenômeno averiguado;

- Baseando-se nos resultados das etapas acima, elencar como o polimorfismo estrutural afeta a estabilidade termodinâmica de ligas de perovskitas definidas pela fórmula $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($A = MA, FA$) com relação à segregação de fases e sua respectiva temperatura crítica;
- Calcular os diagramas de fases $T-x$ das ligas $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($A = MA, FA$) usando a aproximação quiquímica generalizada (*Generalized Quasi-Chemical Approximation – GQCA*), revelando o papel crítico que a topologia do cátion orgânico e seu momento de dipolo – ainda que o sistema como um todo seja eletricamente neutro – possuem sobre o polimorfismo estrutural e a estabilidade termodinâmica de ligas polimórficas.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 PROBLEMA DE MUITOS CORPOS

No paradigma científico atual, o comportamento em nível microscópico de sistemas atômicos, moleculares e sólidos é estudado utilizando o arcabouço teórico da mecânica quântica. Uma de suas principais rupturas com a física clássica foi admitir a existência da dualidade onda-partícula, deixando de lado a descrição da matéria como sendo de natureza estritamente corpuscular e da radiação eletromagnética como sendo de caráter exclusivamente ondulatório.¹⁰⁰ A quantização dos valores de propriedades físicas como a energia, o momento angular, entre outras, é uma característica notória que distingue a mecânica quântica da clássica, advindo tipicamente das condições de contorno relacionadas ao confinamento do sistema em estudo.¹⁰¹

Segundo Richard Feynmann, o surgimento da equação de Schrödinger em 1926 foi um momento histórico, marcando o início da descrição quantomecânica da matéria.¹⁰² Todos os fenômenos relacionados a ela poderiam ser explicados por meio das soluções dessa equação. Para um sistema constituído por N elétrons e M núcleos, a equação de Schrödinger tem a forma

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}, t) = \mathcal{H}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}, t) \quad (4.1)$$

na qual t é o tempo, $\{\mathbf{r}_i\} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ denota o conjunto das coordenadas de todos os N elétrons compondo o sistema e $\{\mathbf{R}_\alpha\} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ o conjunto das coordenadas de seus M núcleos com relação a um dado referencial. $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}, t)$ é chamada função de onda dependente do tempo, representando o estado dinâmico que o sistema se encontra. \mathcal{H} é um operador denominado Hamiltoniano total não relativístico, sendo definido pela expressão

$$\mathcal{H}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \mathcal{T}_e(\{\mathbf{r}_i\}) + \mathcal{T}_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \mathcal{V}_{e-e}(\{\mathbf{r}_i\}) + \mathcal{V}_{e-n}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) + \mathcal{V}_{n-n}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (4.2)$$

na qual $\mathcal{T}_e(\{\mathbf{r}_i\})$ e $\mathcal{T}_n(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ são os operadores associados à energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente

$$\mathcal{T}_e(\{\mathbf{r}_i\}) = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad \text{e} \quad \mathcal{T}_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = -\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2 \quad (4.3)$$

e os termos $\mathcal{V}_{e-e}(\{\mathbf{r}_i\})$, $\mathcal{V}_{e-n}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$ e $\mathcal{V}_{n-n}(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ referem-se, nessa ordem, à energia potencial das interações elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo. Eles são definidos pelas expressões

$$V_{e-e}(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad e \quad V_{e-n}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (4.4)$$

$$V_{n-n}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (4.5)$$

sendo Z_α o número atômico do α -ésimo núcleo. Os laplacianos $\nabla_{\mathbf{r}_i}^2$ e $\nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2$ referem-se, na ordem devida, às operações de diferenciação com relação às coordenadas do i -ésimo elétron e do α -ésimo núcleo. Por simplicidade, todas as expressões acima foram escritas no sistema de unidades atômicas. Nesse sistema, a unidade de comprimento é o bohr ($a_0 = 0,529\,177 \text{ \AA}$), $\hbar = 1$, $e = 1$, $m_e = 1$ e $e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$.¹⁰³

Para sistemas conservativos, nos quais o operador Hamiltoniano não depende explicitamente do tempo, é possível separar a Equação 4.1 em duas equações. Uma delas descreve a variação da parte temporal da função de onda Ψ , enquanto a outra descreve a variação de sua parte espacial. Essa última é conhecida como equação de Schrödinger independente do tempo, sendo definida por

$$\mathcal{H}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) \psi_Q(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_Q \psi_Q(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (4.6)$$

na qual $\psi_Q(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é o Q -ésimo autoestado do operador $\mathcal{H}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$ e E_Q seu autovalor de energia. A relação entre a função de onda dependente do tempo $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}, t)$ e a função $\psi_Q(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$ é dada pela expressão

$$\Psi_Q(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}, t) = \psi_Q(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) e^{-iE_Q t} \quad (4.7)$$

Um sistema que esteja em um estado representado pela função de onda da Equação 4.7 é dito estar em um estado estacionário, uma vez que sua densidade de probabilidade $|\Psi_Q(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}, t)|^2 = |\psi_Q(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})|^2$ não varia com o tempo.¹⁰⁴

4.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Embora a lei física que rege o comportamento de átomos, moléculas e sólidos em seus respectivos estados estacionários seja conhecida, sua complexidade matemática permite que as funções ψ_Q (Equação 4.6) sejam analiticamente conhecidas somente para sistemas muito simples, tais como os átomos hidrogenóides e o íon molecular H_2^+ . Assim, em casos mais gerais, buscam-se por aproximações para ψ_Q que simplifiquem o problema de muitos corpos, ao mesmo tempo que forneçam uma estimativa fisicamente razoável para a verdadeira autofunção do operador \mathcal{H} .¹⁰⁵

No contexto da aproximação de Born-Oppenheimer (BO),¹⁰⁶ divide-se o Hamiltoniano mostrado na Equação 4.2 em duas partes, expressando-o como $\mathcal{H}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \mathcal{H}_{\text{el}}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) + \mathcal{H}'(\{\mathbf{R}_\alpha\})$. Cada parte corresponde às seguintes somas de termos

$$\mathcal{H}_{\text{el}}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \mathcal{T}_e(\{\mathbf{r}_i\}) + \mathcal{V}_{e-e}(\{\mathbf{r}_i\}) + \mathcal{V}_{e-n}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (4.8a)$$

$$\mathcal{H}'(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \mathcal{T}_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \mathcal{V}_{n-n}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (4.8b)$$

sendo $\mathcal{H}_{\text{el}}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$ conhecido como Hamiltoniano eletrônico.¹⁰⁷ Assim, assume-se que as soluções $\phi_k(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})$ da equação de autovalores

$$\mathcal{H}_{\text{el}}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})\phi_k(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \varepsilon_k(\{\mathbf{R}_\alpha\})\phi_k(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (4.9)$$

são conhecidas para certos conjuntos de coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}_\alpha\}$, o que é permitido visto que $[\{\mathbf{R}_\alpha\}, \mathcal{H}_{\text{el}}] = 0$. Dado que elas formam um conjunto completo de funções, o autoestado $\psi_Q(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$ do Hamiltoniano \mathcal{H} pode ser expresso como

$$\psi_Q(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \sum_k \phi_k(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})\chi_{kQ}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (4.10)$$

onde as funções $\chi_{kQ}(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ agem como coeficientes da expansão, dependendo explicitamente das coordenadas nucleares. Essas funções são obtidas por meio do princípio variacional, satisfazendo a relação¹⁰⁸

$$\begin{aligned} - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \left[\nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2 \chi_{lQ}(\mathbf{R}) + 2 \sum_k \mathbf{F}_{lk}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \cdot \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \chi_{kQ}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \sum_k \mathbf{G}_{lk}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \chi_{kQ}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \right] \\ + [\varepsilon_l(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \mathcal{V}_{n-n}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) - E_Q] \chi_{lQ}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = 0 \quad l = 1, 2, \dots, \infty \quad (4.11) \end{aligned}$$

na qual os elementos matriciais \mathbf{F}_{lk} e \mathbf{G}_{lk} são definidos por

$$\mathbf{F}_{lk}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \int d\mathbf{r} \phi_l^*(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \phi_k(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (4.12a)$$

$$\mathbf{G}_{lk}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \int d\mathbf{r} \phi_l^*(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2 \phi_k(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (4.12b)$$

Em geral, a mudança que ocorre em $\phi_k(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})$ quando um núcleo efetua um deslocamento de pequena magnitude é da mesma ordem de grandeza que aquela que ocorre quando esse deslocamento é efetuado por um elétron. Devido à grande disparidade mássica entre os elétrons e os núcleos que compõe o sistema, usualmente $\nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2 \phi_k(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})/M_\alpha \ll \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \phi_k(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})$ por cerca de três ou mais ordens de magnitude.¹⁰⁸ Assim, espera-se que

os termos contendo \mathbf{F}_{lk} e \mathbf{G}_{lk} na Equação 4.11 sejam muito menores que o termo contendo $\varepsilon_l(\{\mathbf{R}_\alpha\})$. Essa é a origem do *misconception* de que a aproximação de BO seria baseada somente na disparidade mássica entre núcleos e elétrons. Se esses termos forem negligenciados na Equação 4.11, origina-se a equação de autovalores para o movimento nuclear

$$\mathcal{H}_{\text{ncl}}(\{\mathbf{R}_\alpha\})\chi_{lQ}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_Q\chi_{lQ}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (4.13a)$$

$$\mathcal{H}_{\text{ncl}}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \mathcal{H}'(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \varepsilon_l(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2 + \mathcal{V}_l^{\text{BO}}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (4.13b)$$

na qual $\mathcal{V}_l^{\text{BO}}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \varepsilon_l(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \mathcal{V}_{\text{n-n}}(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ age como um potencial efetivo para o referido movimento, dando origem ao conceito de superfície de energia potencial em química quântica e física da matéria condensada. Uma representação esquemática dessa superfície é mostrada na Figura 8, cujos máximos e mínimos são representados, respectivamente, nas cores vermelho e azul. Visando mostrar um exemplo mais simples e realista, na Figura 9 também apresenta-se a superfície de energia potencial calculada para a molécula diatômica H_2 em seu estado eletrônico S_0 .

FIGURA 8. Representação esquemática da superfície de energia potencial para o movimento nuclear no contexto da aproximação de BO. Tal representação é apenas ilustrativa, não se referindo a qualquer sistema sólido ou molecular em particular.

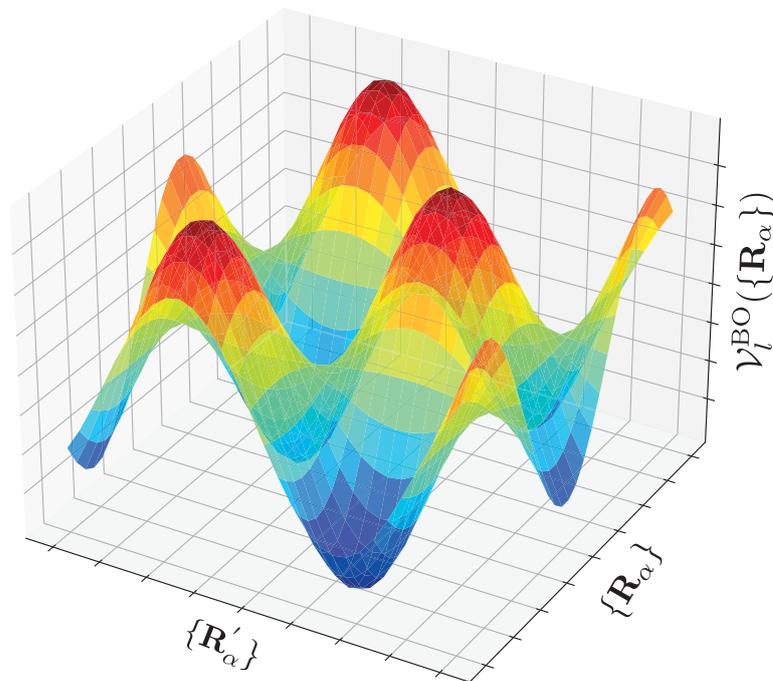
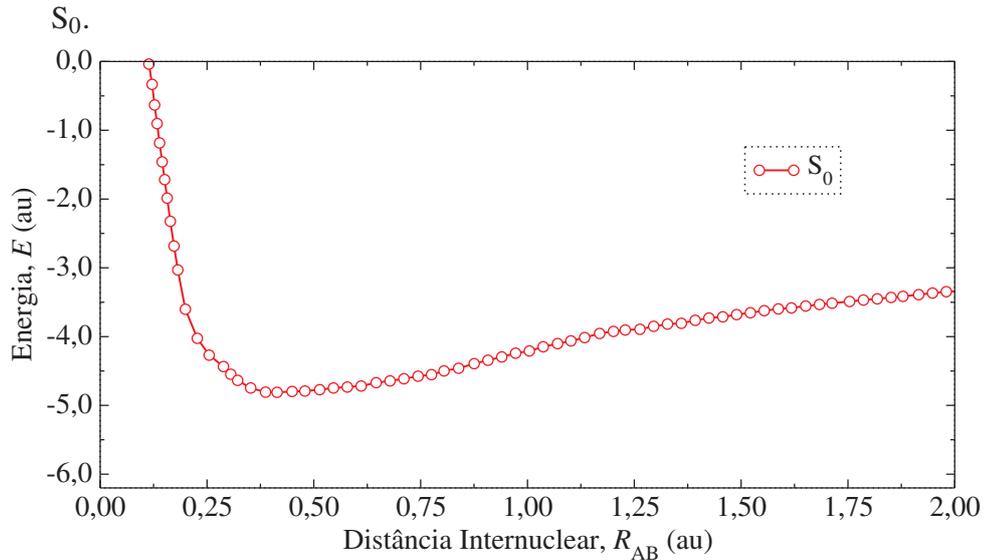


FIGURA 9. Superfície de energia potencial calculada para a molécula H_2 no estado eletrônico

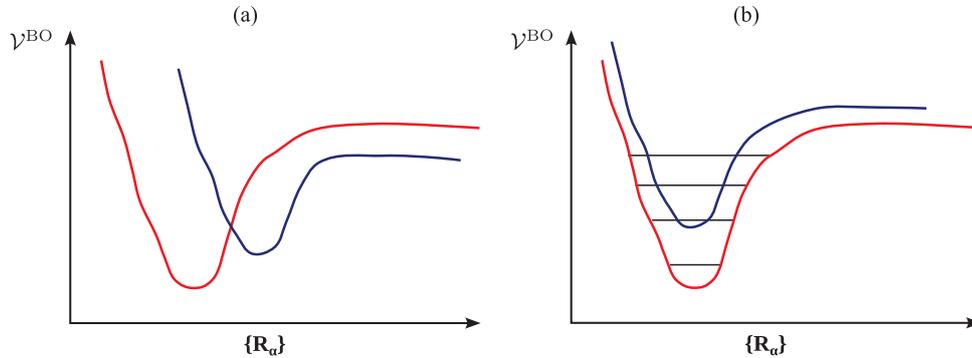
FONTE: O autor (2024) – adaptado de Ge, 2016.¹⁰⁹

Se as Equações 4.13 forem válidas, a solução da Equação 4.6 para o sistema composto por elétrons e núcleos é expressa em termos de um produto único, ou seja, $\Psi_Q(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \phi_k(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})\chi_{kQ}(\{\mathbf{R}_\alpha\})$. Essa é a essência da aproximação de BO. Entretanto, como foi mencionado anteriormente, analisar somente a disparidade mássica entre elétrons e núcleos pode não ser suficiente para a validade de tal aproximação. Assim, essa última deve ser baseada, estritamente, na análise da magnitude dos termos de acoplamento mostrados nas Equações 4.12a e 4.12b.

A desconsideração dos termos não diagonais apresentados nas Equações 4.12a e 4.12b ocorre no caso em que os elétrons não fazem transições entre estados eletrônicos associados a diferentes superfícies de energia potencial mediante o movimento dos núcleos, apenas adaptando-se aos seus deslocamentos. Esse tipo de movimento é conhecido como movimento adiabático. Dois exemplos em que a aproximação de BO seria inválida, nos quais haveria forte acoplamento entre diferentes estados eletrônicos, são mostrados na Figura 10. No caso dos termos diagonais associados à Equação 4.12b, sua negligência é justificada quando o potencial para o movimento nuclear não depende das massas dos núcleos envolvidos, sendo idêntico para diferentes isótopos.^{110,111}

Embora a aproximação de BO possibilite resolver os problemas nuclear (Equação 4.13a) e eletrônico (Equação 4.9) separadamente, ambos ainda caracterizam-se como problemas de muitos corpos. No caso dos elétrons, uma aproximação inicial é negligenciar seu movimento correlacionado, supondo que cada elétron interage com os demais somente por meio de um campo médio. Tal aproximação é usada no chamado método de Hartree-Fock (HF) que, embora seja considerado historicamente um modelo de partículas independentes, leva em consideração a interação de troca entre os elétrons. Essa, por sua vez, não possui análogo clássico e fundamenta-se estatisticamente sobre a indistinguibilidade de tais partículas fermiônicas, as quais devem ser

FIGURA 10. Representação esquemática ilustrando dois exemplos em que a aproximação de BO não seria válida. (a) Estados eletrônicos degenerados e (b) estado vibracional-eletrônico degenerado. As diferentes superfícies de energia potencial são mostradas em vermelho e azul, respectivamente.



FONTE: O autor (2024).

descritas por funções de onda antissimétricas – ou seja, funções que mudam de sinal mediante a permutação dos índices relativos a quaisquer pares de elétrons do sistema

$$\phi_k(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) = -\phi_k(\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$$

onde \mathbf{x} denota as coordenadas coletivas espaciais e de spin dos elétrons. No método de HF a antissimetria de ϕ_k é considerada expressando-a na forma de um determinante de Slater¹⁰⁷

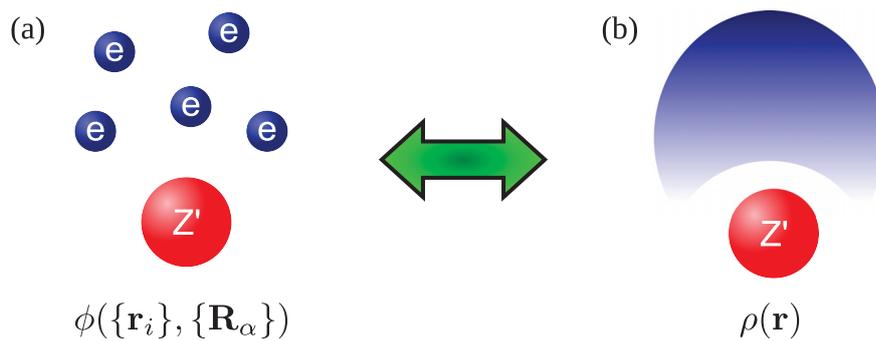
$$\phi_k^{\text{SD}}(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1)\zeta_1(\omega_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_1)\zeta_2(\omega_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_1)\zeta_N(\omega_1) \\ \varphi_1(\mathbf{r}_2)\zeta_1(\omega_2) & \varphi_2(\mathbf{r}_2)\zeta_2(\omega_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_2)\zeta_N(\omega_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N)\zeta_1(\omega_N) & \varphi_2(\mathbf{r}_N)\zeta_2(\omega_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N)\zeta_N(\omega_N) \end{vmatrix} \quad (4.14)$$

que considera a indistinguibilidade de férmions idênticos e associa a cada elétron um orbital (φ_i) e um estado de spin ($\zeta = \alpha$ representando \uparrow e β caracterizando \downarrow). Sua forma manifesta de forma explícita o princípio de exclusão de Pauli, dado que dois elétrons com o mesmo spin ocupando o mesmo orbital culminaria em uma função de onda eletrônica nula.

Para recuperar a correlação eletrônica negligenciada pelo método de HF, métodos pós-Hartree-Fock como interação de configurações (CI),¹¹² *coupled-cluster* (CC)¹¹³ ou a teoria de perturbações de Møller-Plesset (MPPT)¹¹⁴ podem ser utilizados. Entretanto, o grande obstáculo envolvendo seu uso na física e química do estado sólido é que eles são computacionalmente dispendiosos, o que torna sua aplicação proibitiva para sistemas com um número muito grande de graus de liberdade. Uma forma alternativa e computacionalmente mais barata de abordar o problema eletrônico é através do formalismo da teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* – DFT). Ela se fundamenta sobre dois teoremas propostos por Pierre Hohenberg e Walter Kohn (HK) em 1964,⁹⁸ que provaram ser possível utilizar a densidade eletrônica do

sistema – que depende de três variáveis – como grandeza fundamental para a determinação de suas propriedades físico-químicas. Dessa maneira, salienta-se que a DFT não é apenas computacionalmente mais barata que os métodos pós-HF, mas consolida-se como uma teoria exata que faz uso da densidade eletrônica em detrimento da função de onda para descrever o estado fundamental de sistemas multieletrônicos – como esquematiza-se na Figura 11. Dada a importância dos teoremas de HK, eles são introduzidos em detalhes na seção que se segue.

FIGURA 11. Representação de um sistema multieletrônico visto da perspectiva (a) de sua função de onda e (b) de sua densidade eletrônica.



4.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

4.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Originalmente, a ideia de utilizar a densidade eletrônica como quantidade fundamental para calcular a energia de sistemas de muitos elétrons foi proposta em 1927 por L. H. Thomas e E. Fermi.¹¹⁵ Ao supor que os elétrons não interagem e se comportam localmente como um gás uniformemente distribuído ao redor do núcleo atômico, tais autores puderam expressar a energia total desses elétrons como um funcional da densidade eletrônica. Entretanto, a aplicação de seu modelo a sistemas reais culminou em previsões completamente insatisfatórias, uma vez que as hipóteses por eles adotadas conduzem à uma representação imprecisa da energia cinética e à total negligência de efeitos de troca e correlação eletrônica.¹¹⁶ Uma das principais imprecisões do modelo de Thomas-Fermi foi mostrada por E. Teller, que verificou que o modelo é incapaz de descrever a formação de ligações químicas.¹¹⁷ Esse resultado ficou conhecido como *nonbinding theorem*.¹¹⁸

O modelo de Thomas-Fermi possui valor histórico por ter demonstrado que, mediante algumas hipóteses pré-definidas, é possível expressar de forma aproximada a energia total de sistemas multieletrônicos em termos de sua densidade numérica. Entretanto, nenhuma prova formal de que essa densidade poderia ser usada no lugar da função de onda eletrônica para determinar as propriedades do estado fundamental desses sistemas foi feita pelos referidos autores. Tal prova foi realizada somente em 1964, quando Pierre Hohenberg e Walter Kohn apresentaram

seus dois teoremas.⁹⁸ Tais teoremas são apresentados a seguir, constituindo a fundamentação da DFT moderna.

O primeiro teorema de HK é conhecido como teorema da existência, sendo enunciado da seguinte forma:¹¹⁹

Teorema 1 (Teorema da Existência). *Existe uma correspondência biunívoca entre o potencial externo (v_{ext}) agindo sobre um sistema eletrônico e a respectiva densidade numérica ($\rho_0(\mathbf{r})$) associada ao seu estado fundamental. Assim, $\rho_0(\mathbf{r})$ determina v_{ext} – exceto por uma constante aditiva.*

Assumindo que um conjunto de potenciais \mathbb{V} leva a estados fundamentais não degenerados $\phi \in \mathbb{G}$ via Equação 4.9, a correspondência $\mathcal{M} : \mathbb{V} \rightarrow \mathbb{G}$ será sobrejetiva por construção. Sua injetividade é provada por meio da redução ao absurdo. Supõe-se a existência de dois potenciais externos $v_{\text{ext}}^A \in \mathbb{V}$ e $v_{\text{ext}}^B \in \mathbb{V}$, diferindo entre si por mais que uma constante aditiva e gerando o mesmo estado fundamental $\phi_0(\mathbf{r})$

$$\mathcal{H}_e^A = \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{e-e} + \mathcal{V}_{\text{ext}}^A \quad \text{e} \quad \mathcal{H}_e^B = \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{e-e} + \mathcal{V}_{\text{ext}}^B \quad (4.15a)$$

$$\mathcal{V}_{\text{ext}}^A = \sum_{i=1}^N v_{\text{ext}}^A(\mathbf{r}_i) \quad \text{e} \quad \mathcal{V}_{\text{ext}}^B = \sum_{i=1}^N v_{\text{ext}}^B(\mathbf{r}_i) \quad (4.15b)$$

$$\mathcal{H}_e^A \phi_0(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \varepsilon_0^A \phi_0(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad \text{e} \quad \mathcal{H}_e^B \phi_0(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \varepsilon_0^B \phi_0(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (4.15c)$$

que leva à contradição $v_{\text{ext}}^A = v_{\text{ext}}^B + k$, mostrando que \mathcal{M} é também injetivo e, portanto, bijetivo. Assim, cada potencial externo dará origem a um Hamiltoniano eletrônico distinto, possuindo seu próprio conjunto de autofunções – como mostram as Equações 4.16. A correspondência entre os conjuntos \mathbb{V} e \mathbb{G} é biunívoca.

$$\mathcal{H}_e^A \phi_k^A(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \varepsilon_k^A \phi_k^A(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad \text{e} \quad \mathcal{H}_e^B \phi_k^B(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \varepsilon_k^B \phi_k^B(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (4.16)$$

Agora, considerando o mapeamento entre estados fundamentais e densidades eletrônicas $\mathcal{N} : \mathbb{G} \rightarrow \mathbb{D}$ via

$$\rho_0(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int d\sigma_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N |\phi_0(\mathbf{x}_1, \cdots, \mathbf{x}_N; \{\mathbf{R}_\alpha\})|^2 \quad (4.17)$$

sua bijetividade é mostrada também por meio da redução ao absurdo. Assim, supõe-se que dois estados fundamentais distintos, $\phi_0^A(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})$ e $\phi_0^B(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})$ levem à mesma densidade eletrônica $\rho_0(\mathbf{r})$. A energia do estado fundamental associado a cada um dos Hamiltonianos definidos pela Equação 4.15a é dada pelo respectivo valor esperado desses operadores, ou seja

$$\varepsilon_0^A = \langle \phi_0^A | \mathcal{H}_e^A | \phi_0^A \rangle \quad \text{e} \quad \varepsilon_0^B = \langle \phi_0^B | \mathcal{H}_e^B | \phi_0^B \rangle \quad (4.18)$$

Seguindo o princípio variacional, a utilização da função de onda que descreve o estado fundamental associado ao Hamiltoniano \mathcal{H}_e^A como função tentativa para o cálculo do valor esperado da energia do estado fundamental associada ao Hamiltoniano \mathcal{H}_e^B e vice-versa, leva às seguintes desigualdades

$$\varepsilon_0^A < \langle \phi_0^B | \mathcal{H}_e^A | \phi_0^B \rangle = \varepsilon_0^B + \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}^A(\mathbf{r}) - v_{\text{ext}}^B(\mathbf{r})] \quad (4.19)$$

$$\varepsilon_0^B < \langle \phi_0^A | \mathcal{H}_e^B | \phi_0^A \rangle = \varepsilon_0^A - \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}^A(\mathbf{r}) - v_{\text{ext}}^B(\mathbf{r})] \quad (4.20)$$

Somando essas duas expressões, obtém-se a contradição

$$\varepsilon_0^A + \varepsilon_0^B < \varepsilon_0^A + \varepsilon_0^B \quad (4.21)$$

mostrando que a suposição inicial que dois potenciais externos diferindo entre si por mais que uma constante podem levar à mesma densidade eletrônica $\rho_0(\mathbf{r})$ é falsa. Assim, o mapeamento completo entre densidades, estados fundamentais e potenciais externos é biunívoco. Sendo assim, qualquer observável \mathcal{O} associado ao estado fundamental de um sistema multieletrônico também é um funcional de sua densidade $\rho_0(\mathbf{r})$, ou seja

$$O[\rho_0] = \int \cdots \int d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N \phi_0^*[\rho_0](\mathbf{x}_1, \cdots, \mathbf{x}_N; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \mathcal{O} \phi_0[\rho_0](\mathbf{x}_1, \cdots, \mathbf{x}_N; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (4.22)$$

O segundo teorema de HK, chamado teorema variacional, é enunciado como¹¹⁹

Teorema 2 (Teorema Variacional). *A energia do estado fundamental E_0 de um sistema eletrônico corresponde ao mínimo do funcional energia total $E[\rho]$. Ela é obtida utilizando a densidade eletrônica exata do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Qualquer densidade $\rho(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r})$ conduzirá a uma energia maior que E_0 .*

Utilizando o princípio variacional, a energia do estado fundamental é dada por

$$E_0 = \min_{\phi} \langle \phi | \mathcal{H}_e | \phi \rangle \quad (4.23)$$

que, através da expressão para o Hamiltoniano eletrônico (Equação 4.8a), pode ser reescrita como¹²⁰

$$E_0 = \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right\} \quad (4.24)$$

onde $F[\rho] = \min_{\phi \rightarrow \rho} \langle \phi | \mathcal{T}_e + V_{e-e} | \phi \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ é conhecido como funcional universal, uma vez que não depende da escolha de qualquer potencial externo em particular e tem a

mesma forma para todos os sistemas eletrônicos – embora ela seja desconhecida. Originalmente, a Equação 4.24 é legitimada somente no conjunto \mathbb{D} de densidades eletrônicas associadas a um potencial externo no conjunto \mathbb{V} , chamadas de v -representáveis. Entretanto, as condições que garantem a chamada v -representatividade de uma dada densidade não são, nem mesmo, conhecidas. A solução para esse problema foi estabelecida através do formalismo de busca restrita de Levy e Lieb,^{121,122} no qual a restrição sobre a densidade eletrônica é que ela seja N -representável, isto é, advinda de uma função de onda antissimétrica. Nesse formalismo, outra restrição que também foi eliminada é aquela relacionada a estados fundamentais não degenerados, conforme definido por HK em seu teorema da existência.¹¹⁸

Fisicamente, a Equação 4.24 afirma que o funcional energia é um mínimo quando a função ρ corresponde à densidade eletrônica do estado fundamental concernente ao sistema descrito pelo potencial externo v_{ext} . Essa função, por sua vez, deve satisfazer à restrição $\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) = N$, na qual N é o número total de elétrons. Assim, a minimização do funcional energia total mostrada na Equação 4.24 deve ser realizada empregando o método dos multiplicadores de Lagrange. Chamando esse multiplicador de Lagrange de μ e minimizando a energia, as seguintes relações são obtidas

$$\delta \left[E[\rho] - \mu \left(\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) - N \right) \right] = 0 \quad (4.25)$$

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \mu \quad (4.26)$$

nas quais μ é definido como o potencial químico do sistema multieletrônico¹²³

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N} \quad (4.27)$$

Os teoremas introduzidos nesta seção foram cruciais para a fundamentação teórica da DFT moderna. No entanto, o uso prático da Equação 4.26 é limitado, uma vez que a forma analítica do funcional universal $F[\rho]$ é desconhecida. Ademais, a construção de aproximações para $T[\rho]$ em termos da densidade eletrônica tem sido considerada uma tarefa desafiadora, sendo bastante crítica mesmo para a obtenção de resultados qualitativamente corretos.¹²⁴ Para tentar superar essa dificuldade, Kohn e Sham (KS) propuseram mapear o sistema de elétrons interagentes em um sistema auxiliar fictício (sistema de KS), constituído de férmions independentes se movendo em um potencial efetivo $v_s(\mathbf{r})$.⁹⁹ Seu protocolo ficou conhecido como método de Kohn-Sham, cujos fundamentos são apresentados na seção seguinte.

4.3.2 Método de Kohn-Sham

A hipótese fundamental do método de KS é a existência de um sistema auxiliar de elétrons independentes cuja densidade eletrônica é estritamente idêntica àquela do sistema real,

no qual os elétrons interagem mutuamente e seu movimento é correlacionado. Assim, enquanto os elétrons nesse último se movem sob efeito do potencial $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, os elétrons no sistema auxiliar se movem sob a influência de um potencial efetivo $v_s(\mathbf{r})$. A função de onda que descreve o estado do sistema auxiliar é um determinante de Slater, cujos orbitais são soluções da equação de autovalores

$$\hat{h} \varphi_n(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v_s[\rho](\mathbf{r}) \right) \varphi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \varphi_n(\mathbf{r}) \quad n = 1, 2, \dots \quad (4.28)$$

e sua energia total é dada por

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_s(\mathbf{r}) \quad (4.29)$$

onde $T_s[\rho] = (-1/2) \sum_{n=1}^N \int d\mathbf{r} \varphi_n^*[\rho](\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_n[\rho](\mathbf{r})$ e $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N |\varphi_n(\mathbf{r})|^2$. Se a Equação 4.29 for inserida na Equação 4.25, o resultado será

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) = \mu \quad (4.30)$$

Para o sistema de elétrons correlacionados, Kohn e Sham⁹⁹ propuseram expressar o funcional energia como

$$E[\rho] = G[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.31)$$

onde

$$G[\rho] \equiv T_s[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (4.32)$$

assim como $F[\rho]$, também é um funcional universal da densidade eletrônica. Ele é expresso em termos da energia cinética do sistema auxiliar (T_s) com densidade $\rho(\mathbf{r})$ e da energia de troca e correlação do sistema de elétrons interagentes (E_{xc}) com a mesma densidade. Essa última contém a diferença entre $T_s[\rho]$ e $T[\rho]$ (Equação 4.24), assim como todas as interações de troca e correlação (não clássicas) associadas aos elétrons do sistema.

Ao inserir a expressão 4.31 na Equação 4.25 obtém-se

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}[\rho](\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) - \mu \right\} d\mathbf{r} = 0 \quad (4.33)$$

sendo o potencial de troca e correlação definido como

$$v_{\text{xc}}[\rho] \equiv \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (4.34)$$

Mediante as Equações 4.30 e 4.33, o potencial efetivo associado ao sistema auxiliar é dado pela relação

$$v_s[\rho](\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}[\rho](\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) \quad (4.35)$$

Mais detalhes matemáticos relacionados às Equações acima podem ser verificados no Apêndice A.1. Sua extensão para sistemas com polarização de spin é feita usando as Equações 4.36

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) = \sum_{m=\alpha,\beta} \sum_{n=1}^{N_m} |\varphi_{mn}(\mathbf{r})|^2 \quad (4.36a)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v_s^m[\rho^\alpha, \rho^\beta](\mathbf{r}) \right) \varphi_{nm}(\mathbf{r}) = \epsilon_n^m \varphi_{nm}(\mathbf{r}) \quad n = 1, 2, \dots \quad (4.36b)$$

$$v_s^m[\rho^\alpha, \rho^\beta](\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}^m[\rho^\alpha, \rho^\beta](\mathbf{r}) \quad (4.36c)$$

$$v_{\text{xc}}^m[\rho^\alpha, \rho^\beta] \equiv \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^m(\mathbf{r})} \quad (4.36d)$$

cuja observação permite verificar que o potencial v_s^m depende da densidade eletrônica dos elétrons com spin *up* (ρ^α) e com spin *down* (ρ^β) e vice-versa. Portanto, a solução das Equações 4.28, 4.34–4.36 deve ser feita de modo autoconsistente, conforme o esquema apresentado na Figura 12 – chamado ciclo autoconsistente de KS. Na etapa inicial do ciclo, um *guess* para a densidade eletrônica do sistema (ρ_0^I) é fornecido, sendo essa densidade restrita à condição $\int d\mathbf{r} \rho_0^I(\mathbf{r}) = N$. Após isso, calcula-se o potencial efetivo de KS (v_s^m), necessário para a solução das Equações 4.36b. A partir dos orbitais obtidos mediante tal solução (φ_{mn}), uma nova densidade eletrônica (ρ_0^{II}) é calculada. Então, ρ_0^{II} é usada no lugar de ρ_0^I , repetindo-se esse procedimento ciclicamente até que a diferença entre a densidade calculada e a anterior seja minimizada.

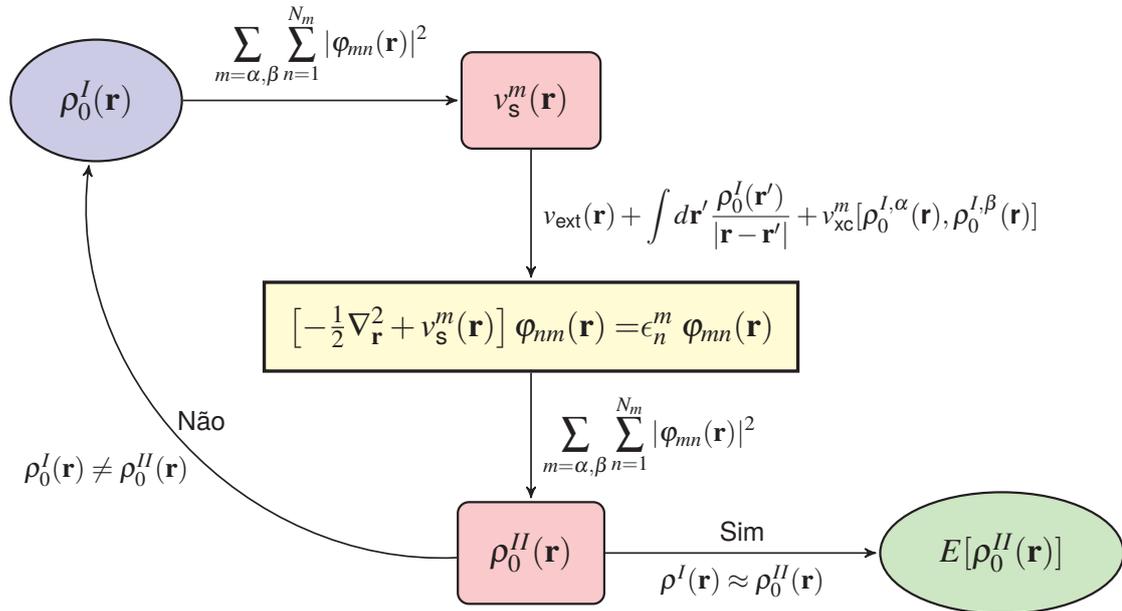
Ao obter a convergência da densidade de carga no ciclo autoconsistente, a energia total do estado fundamental do sistema multieletrônico é calculada como

$$E[\rho] = \sum_{m=\alpha,\beta} \left\{ \sum_{i=1}^{N_m} \epsilon_i^m - \int d\mathbf{r} v_{\text{xc}}^m[\rho^\alpha, \rho^\beta](\mathbf{r}) \rho^m(\mathbf{r}) \right\} + P[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (4.37a)$$

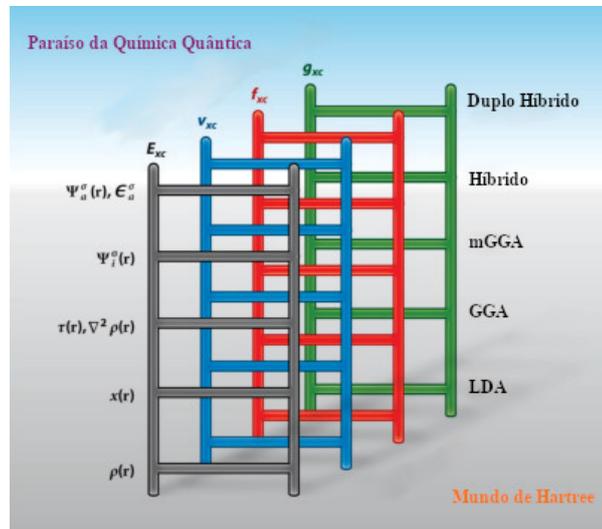
$$P[\rho^\alpha, \rho^\beta] = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + E_{\text{xc}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (4.37b)$$

Nesse ponto, deve ser salientado que a forma exata do funcional $E_{\text{xc}}[\rho]$ não é conhecida. Assim, diversas aproximações foram desenvolvidas para ele, as quais costumam ser classificadas conforme a escada de Perdew mostrada na Figura 13. Em física do estado sólido são comumente empregadas as aproximações da densidade local (*Local Density Approximation* – LDA) ou da densidade de spin local (*Local Spin Density Approximation* – LSDA) e do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* – GGA), que são designadas a seguir.

FIGURA 12. Ciclo autoconsistente de Kohn-Sham.



FONTE: O autor (2024).

FIGURA 13. Escada de Perdew mostrando algumas das gerações de funcionais de troca e correlação usados em cálculos DFT.¹²⁵FONTE: Adaptado de Casida e Huix-Rotllant, 2012.¹²⁶

4.3.3 Funcionais de Troca e Correlação: LSDA e GGA

Como foi apresentado acima, a solução das Equações 4.28, 4.34–4.37 (equações de KS) condiciona-se à construção de expressões aproximadas para o funcional $E_{xc}[\rho]$, uma vez que sua forma universal – hipoteticamente aplicável a todos os sistemas de muitos elétrons – não é conhecida. A aproximação da densidade de spin local (LSDA) é considerada a mais simples entre todas, na qual a energia de troca e correlação é calculada como¹¹⁸

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{LSDA}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (4.38)$$

sendo $\varepsilon_{xc}^{\text{LSDA}}[\rho(\mathbf{r})]$ a energia de troca e correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons com densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r})$. Tipicamente, a LSDA tende a superestimar o caráter ligante entre os átomos de um sólido, o que culmina na subestimação de seus parâmetros de rede e na superestimação de suas energias de coesão, frequências de fônons e módulos de elasticidade.¹²⁷

Para tentar superar as limitações da LSDA, foi proposta a aproximação generalizada em termos de gradientes ou aproximação do gradiente generalizado (GGA).^{128,129} Considerando sistemas com polarização de spin, nessa aproximação o funcional de troca e correlação é escrito como¹³⁰

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int d\mathbf{r} f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta) \quad (4.39)$$

sendo f uma função da densidade eletrônica dos elétrons com spin *up* ($\rho^\alpha(\mathbf{r})$) e spin *down* ($\rho^\beta(\mathbf{r})$) e de seus respectivos gradientes ($\nabla\rho^\alpha(\mathbf{r})$, $\nabla\rho^\beta(\mathbf{r})$). Em geral, ela é representada como¹³¹

$$f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta) = \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{\text{LDA}}(r_s) F_{xc}(r_s, \xi, s) \quad (4.40)$$

sendo $r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3}$ o raio de Wigner-Seitz, $\xi = (\rho^\alpha - \rho^\beta)/\rho$ a polarização relativa de spin e $s = |\nabla\rho|/2k_F\rho$ é chamado gradiente reduzido da densidade, sendo $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$. Esses parâmetros medem, respectivamente, o espaçamento médio entre os elétrons, o excesso relativo de elétrons α com relação aos elétrons β e a variação da densidade eletrônica na escala do comprimento de onda $\lambda_F = 2\pi/k_F$. A função $F_{xc} \geq 0$ considera efeitos de polarização de spin, não homogeneidade espacial e correlação no sistema eletrônico.¹³² Já $\varepsilon_x^{\text{LDA}}(r_s) = -(3/4\pi^2)[3\pi^2\rho(\mathbf{r})]^{1/3}$ é a energia de troca, por partícula, de um gás de elétrons uniforme sem polarização de spin.¹³³ Essa expressão para f é escolhida, principalmente, por poder ser reduzida à LSDA no limite $s \rightarrow 0$,¹³¹ além de ter se mostrado aproximadamente válida para qualquer GGA.¹³⁴

Entre as GGAs, uma das mais utilizadas em física do estado sólido foi desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE). Dado que $F_{xc}(r_s, \xi, s) = F_x(\xi, s) + F_c(r_s, \xi, s)$, o funcional PBE utiliza^{134,135}

$$F_x(\xi = 0, s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (4.41)$$

$$F_x(\xi, s) = \frac{1}{2}(1 + \xi)^{4/3} F_x(\xi = 0, s/(1 + \xi)^{1/3}) + \frac{1}{2}(1 - \xi)^{4/3} F_x(\xi = 0, s/(1 - \xi)^{1/3}) \quad (4.42)$$

$$F_c(r_s, \xi, s) = \frac{\varepsilon_c^{\text{LSDA}}(r_s, \xi)}{\varepsilon_x^{\text{LDA}}(r_s)} + \frac{H(r_s, \xi, s)}{\varepsilon_x^{\text{LDA}}(r_s)} \quad (4.43)$$

respectivamente, para as contribuições de troca e correlação cuja soma resulta em F_{xc} . Na Equação 4.41, $\kappa = 0,804$ e $\mu \approx 0,21951$. Já em 4.43, $\varepsilon_c^{\text{LSDA}}(r_s, \xi)$ denota a energia de correlação, por partícula, para um gás de elétrons uniforme com polarização relativa de spin ξ , cuja expressão é¹³⁶

$$\varepsilon_c^{\text{LSDA}}(r_s, \xi) = \varepsilon_c^{\text{LSDA}}(r_s, 0) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\xi)}{f''(0)} (1 - \xi^4) + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\xi) \xi^4 \quad (4.44a)$$

$$f(\xi) = \frac{(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2}{2^{4/3} - 2} \quad (4.44b)$$

$$\alpha_c(r_s) = f''(0) [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] \quad (4.44c)$$

que foi proposta por Vosko, Wilk e Nusair.¹³⁷ Nessas Equações, $\varepsilon_c(r_s, 0)$, $\varepsilon_c(r_s, 1)$ e $-\alpha_c(r_s)$ são obtidos usando a igualdade

$$G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \times \ln \left[1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right] \quad (4.45)$$

cujos parâmetros podem ser consultados na Tabela 1.¹³⁶

TABELA 1. Parâmetros usados para o cálculo de $\varepsilon_c(r_s, 0)$, $\varepsilon_c(r_s, 1)$ e $-\alpha_c(r_s)$ por meio da Equação 4.45.

G	$\varepsilon_c(r_s, 0)$	$\varepsilon_c(r_s, 1)$	$-\alpha_c(r_s)$
A	0,031091	0,015545	0,016887
α_1	0,21370	0,20548	0,11125
β_1	7,5957	14,1189	10,357
β_2	3,5876	6,1977	3,6231
β_3	1,6382	3,3662	0,88026
β_4	0,49294	0,62517	0,49671

FONTE: O autor (2024), adaptado de Perdew e Wang, 1992.

Para $H(r_s, \xi, s)$ na Equação 4.43 faz-se uso da expressão

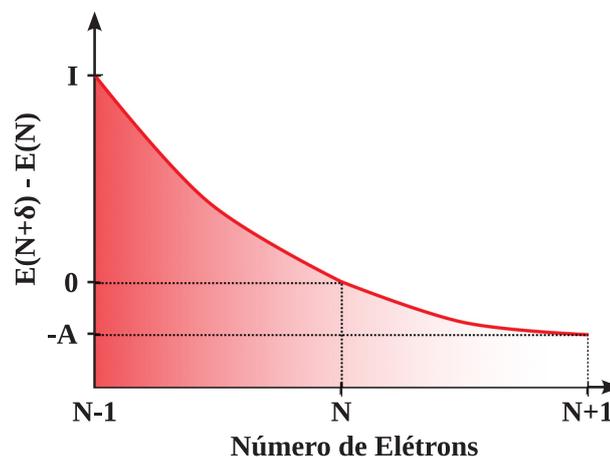
$$H(r_s, \xi, s) = \gamma \phi^3 \times \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \times \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + (At)^2} \right] \right\} \quad (4.46)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(-\varepsilon_c^{\text{LSDA}}(r_s, \xi) / \gamma \phi^3 \right) - 1 \right]^{-1} \quad (4.47)$$

sendo $\gamma \approx 0,031091$ e $\beta = 0,066725$.¹³⁴ Dado que as Equações acima foram formuladas para que o funcional PBE obedecesse quatro restrições físicas com relação ao termo de troca e três com relação ao termo de correlação, sem parâmetros empíricos, ele pode ser classificado como um funcional de natureza *ab initio*. Todas as restrições impostas a esse funcional podem ser verificadas na referência original.¹³⁴ Tal abordagem difere em fundamentação dos chamados funcionais empíricos, que são parametrizados para a reprodução de dados experimentais.¹³⁸ Nesse sentido, a precisão dos resultados adquiridos com o uso do PBE tende a ser mais previsível para sistemas gerais que aquela relacionada aos seus congêneres de natureza empírica, que usualmente funcionam melhor para os sistemas que eles foram parametrizados.¹³⁹ Assim, sabe-se que o PBE tende a superestimar ligeiramente os valores dos parâmetros de rede e comprimentos de ligação de equilíbrio de semicondutores e isolantes,^{140–142} ao passo que usualmente subestima de forma considerável os valores de suas energia do *gap*.^{143,144}

Para as HPs, a subestimação das energias do *gap* (E_g) calculadas com o funcional PBE frente aos seus referenciais experimentais pode ser compreendida através da Figura 14. Nela representa-se, esquematicamente, o comportamento da energia do sistema multieletrônico em função do número de elétrons nele presentes – tanto no contexto da GGA como da LDA.¹⁴⁵ Como será exposto nas seções seguintes, a dependência funcional convexa entre E e N mostrada na Figura culmina em valores de E_g muito menores que seus referenciais experimentais. Entretanto, deve-se salientar que isso não é essencialmente uma regra para as perovskitas de haleto. Energias do *gap* calculadas para HPs baseadas em Pb, por exemplo, tendem a estar em bom acordo com aquelas experimentalmente medidas,¹⁴⁶ embora isso se trate de um resultado espúrio cujas causas serão discutidas na seção 4.5.

FIGURA 14. Representação do comportamento convexo¹⁴⁵ da energia em função do número de elétrons para os funcionais GGA. I representa o potencial de ionização do sistema de N elétrons e A a sua afinidade eletrônica.



FONTE: O autor (2024).

Definidas as principais aproximações utilizadas em física do estado sólido para o funcional $E_{xc}[\rho]$, na seção seguinte descreve-se seu uso mediante a implementação computacional das equações de KS. Ondas planas são introduzidas como funções de base para os orbitais que são soluções das Equações 4.28 e 4.36b, assim como os principais conceitos associados ao método dos projetores de onda aumentada (*Projector Augmented Wave* – PAW) utilizado nesta tese.

4.4 IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL DAS EQUAÇÕES DE KS

4.4.1 Ondas Planas

Idealmente, as HPs adotam estruturas cristalinas caracterizadas pela presença de periodicidade ao longo do espaço tridimensional. Assim, redes de Bravais podem ser atribuídas a elas.¹⁴⁷ Por definição, rede de Bravais é um padrão periódico de pontos que se repetem indefinidamente no espaço, podendo ser conectados entre si por vetores translacionais \mathbf{R}_m escritos conforme a Equação 4.48

$$\mathbf{R}_m = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3 \quad (4.48)$$

na qual m_i ($i = 1, 2, 3$) são números inteiros e \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$) são chamados vetores translacionais primitivos da rede de Bravais. Representações de redes de Bravais que podem ser associadas às diferentes fases cristalinas das HPs, com suas respectivas células primitivas (P) ou convencionais (I e C), são apresentadas na Figura 15 (a). As principais estruturas cristalinas com uma rede P esquematizando o arranjo de seus átomos nas fases cúbica ($Pm\bar{3}m$), tetragonal ($P4/mbm$) e ortorrômbica ($Pnma$) são mostradas no painel (b).

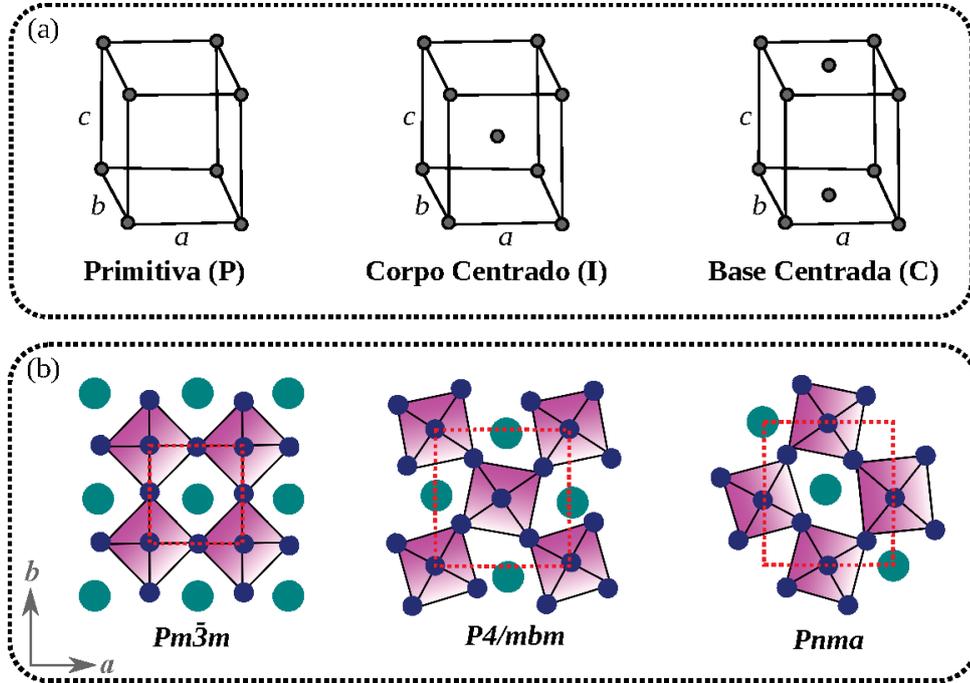
Devido à periodicidade presente nas HPs, o potencial agindo sobre seus elétrons também é periódico. Tal propriedade – descrita pelos vetores \mathbf{R}_m – leva à comutação do operador relacionado à operação de translação pelos vetores \mathbf{R}_m com o operador \hat{h} da Equação 4.28. Como consequência, as autofunções de \hat{h} devem ter a forma mostrada na Equação 4.49, o que ficou conhecido como teorema de Bloch¹⁴⁸

$$\varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.49)$$

Nessa Equação, \mathbf{k} é o vetor de onda ou momento cristalino do elétron e $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m)$ é uma função com a mesma periodicidade da rede de Bravais da HP. Mais detalhes sobre o teorema de Bloch estão disponíveis no Apêndice A.2. Além da rede de Bravais descrita pela Equação 4.48 – conhecida como rede direta – esses materiais também possuem uma rede periódica no espaço dos vetores de onda (ou espaço de Fourier). Essa rede de Bravais no espaço- \mathbf{k} é conhecida como rede recíproca, sendo seus vetores \mathbf{G}_z expressos como:

$$\mathbf{G}_z = z_1\mathbf{b}_1 + z_2\mathbf{b}_2 + z_3\mathbf{b}_3 \quad (4.50)$$

FIGURA 15. (a) Principais redes de Bravais associadas às diversas fases cristalinas das HPs ABX_3 e (b) exemplos de estruturas cristalinas para as fases cúbica ($Pm\bar{3}m$), tetragonal ($P4/mcm$) e ortorrômbica ($Pnma$) desses materiais, identificadas pela notação de Hermann-Mauguin que descreve seu respectivo grupo espacial.



FONTES: O autor (2024).

com os z_i ($i = 1, 2, 3$) sendo números inteiros e os vetores \mathbf{b}_i ($i = 1, 2, 3$) chamados vetores primitivos da rede recíproca. Eles satisfazem a relação $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$, na qual δ_{ij} é o delta de Kronecker, isto é

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (4.51)$$

Uma vez que $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ possui a mesma periodicidade da rede direta associada a uma dada HP, ela pode ser expressa em termos de uma série de Fourier sobre os vetores de sua rede recíproca, ou seja

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\forall \mathbf{G}_z} c_{n,\mathbf{G}_z} \exp(i\mathbf{G}_z \cdot \mathbf{r}) \quad (4.52)$$

sendo Ω o volume de sua célula unitária. A função $\exp(i\mathbf{G}_z \cdot \mathbf{r})$ é conhecida como onda plana – ou, de forma mais rigorosa, a parte espacial de uma função onda plana. Ao combinar as Equações 4.52 e 4.49, obtém-se que os orbitais de KS podem ser convenientemente escritos como

$$\varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\forall \mathbf{G}_z} c_{n,\mathbf{G}_z+\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{G}_z + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] \quad (4.53)$$

Assim, a expressão dos orbitais de KS que são soluções da Equação 4.28 em termos de uma soma sobre ondas planas requer, formalmente, a inclusão de todos os vetores da rede recíproca, como indicado por $\forall \mathbf{G}_z$ na parte inferior do somatório. Todavia, as quantidades limitadas de memória e armazenamento existentes em um computador permitem trabalhar somente com um número finito de dados. Dessa maneira, na prática, essa soma é feita somente sobre uma quantidade finita de vetores \mathbf{G}_z que obedecem à relação $|\mathbf{k} + \mathbf{G}_z| < G_{\text{cut}}$, estando G_{cut} relacionado a uma energia de corte (E_{cut}) através da expressão

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{\text{cut}}^2 \quad (4.54)$$

Uma vez que a cada \mathbf{G}_z associa-se uma onda plana, o valor de E_{cut} controla o número de funções incluídas no somatório da Equação 4.53 e, assim, a quantidade total de funções utilizadas para expandir os orbitais de KS no espaço- \mathbf{k} .

Embora a discussão acima esteja sugerindo que as ondas planas sejam funções de base convenientes para cálculos *ab initio* envolvendo as HPs, as rápidas oscilações de seus orbitais de KS nas regiões próximas aos núcleos atômicos podem tornar seu tratamento numérico ineficiente e, por muitas vezes, impraticável. Para que as ondas planas sejam utilizadas eficientemente, Peter Blöchl desenvolveu o método dos projetores de onda aumentada,¹⁴⁹ cujos fundamentos são apresentados na seção que se segue.

4.4.2 Método dos Projetores de Onda Aumentada – PAW

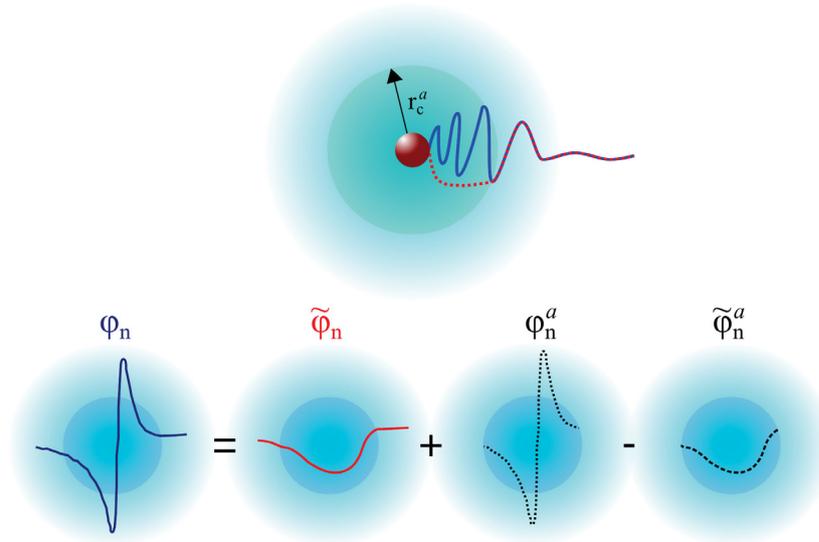
Funções de onda eletrônicas possuem características distintas nas regiões próximas aos núcleos atômicos e nas regiões intersticiais (ou de valência). Quando os elétrons estão próximos aos núcleos, sua energia cinética é elevada. Assim, suas funções de onda tendem a oscilar rapidamente. Nesse cenário, um número muito grande de ondas planas é necessário para que a soma presente na Equação 4.53 represente-as adequadamente. Como consequência, o custo computacional requerido para resolver as equações de KS aumenta, podendo tornar o procedimento ineficiente e até mesmo não factível. Em compensação, nas regiões intersticiais, as funções de onda eletrônicas são suaves e um número menor de ondas planas é requerido para descrevê-las de forma precisa. Assim, o método PAW¹⁴⁹ utiliza como estratégia a divisão do espaço em partes, conforme esquematizado na Figura 16. Nela o volume ao redor de um determinado átomo na posição \mathbf{R}^a foi dividido em duas regiões: uma intersticial ($|\mathbf{r} - \mathbf{R}^a| > r_c^a$) e uma de aumento Ω_a ($|\mathbf{r} - \mathbf{R}^a| < r_c^a$). Nesse contexto, uma função de onda φ_n que é solução da Equação 4.28 (ou da Equação 4.36b) pode ser escrita como uma soma sobre as regiões de aumento a ao redor de cada átomo do sistema

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \tilde{\varphi}_n(\mathbf{r}) + \sum_a \sum_{i \in a} (\Lambda_i^a(\mathbf{r}) - \tilde{\Lambda}_i^a(\mathbf{r})) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\varphi}_n \rangle \quad (4.55a)$$

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \tilde{\varphi}_n(\mathbf{r}) + \sum_a (\varphi_n^a(\mathbf{r}) - \tilde{\varphi}_n^a(\mathbf{r})) \quad (4.55b)$$

que define o conjunto de bases utilizado no método PAW.¹⁵⁰

FIGURA 16. Representação esquemática das partes da função de onda no método PAW, conforme mostrado nas Equações 4.55. Nessa representação, considera-se uma região de aumento Ω_a definida por $|\mathbf{r} - \mathbf{R}^a| < r_c^a$, a qual está sombreada.



FONTE: O autor (2024).

Na Equação 4.55, as funções atômicas $\Lambda_i^a(\mathbf{r})$ são chamadas ondas parciais, cada uma correspondendo a uma onda parcial auxiliar suave $\tilde{\Lambda}_i^a(\mathbf{r})$. Seus coeficientes $\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\varphi}_n \rangle$ são obtidos com o uso de funções nomeadas projetores (\tilde{p}_i^a) através da relação¹⁵¹

$$\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\varphi}_n \rangle = \int d\mathbf{r} \tilde{p}_i^{a*}(\mathbf{r} - \mathbf{R}^a) \tilde{\varphi}_n(\mathbf{r}) \quad (4.56)$$

as quais são fixas e localizadas nas regiões de aumento.¹⁵⁰ Esse procedimento permite reduzir o número total de ondas planas necessárias para a obtenção de resultados apropriadamente convergidos através de cálculos *ab initio* baseados na DFT,¹⁵² haja visto que $\tilde{\varphi}_n$ é suave em todo o espaço. Dessa maneira, a eficiência computacional do método de KS é melhorada enquanto que a estrutura nodal das funções de onda eletrônicas nas regiões próximas aos núcleos atômicos é preservada. Mais detalhes sobre o método PAW e as Equações apresentadas acima podem ser obtidos no Apêndice A.3.

Além da energia total, cálculos DFT que utilizam o método de KS com o formalismo PAW também podem estimar a energia do *gap* de materiais semicondutores como as HPs. Entretanto, o uso de funcionais GGA (como o PBE) em conjunto com o SOC tende a resultar em valores consideravelmente subestimados em comparação com os seus referenciais experimentais.¹⁵³ Uma solução computacionalmente barata para esse problema é utilizar a correção de quasipartícula

DFT-1/2,¹⁵⁴ cujos principais conceitos e aplicações às HPs são apresentados na seção que se segue.

4.5 CORREÇÃO PARA A ENERGIA DO GAP: MÉTODO DFT-1/2

A energia do *gap* (fundamental) de uma HP é definida por¹⁵⁵

$$E_g = I(N) - A(N) \quad (4.57)$$

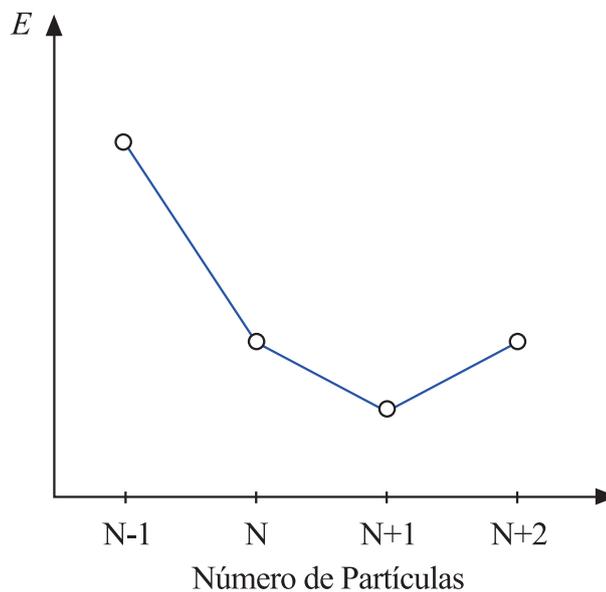
onde $I(N)$ é sua primeira energia de ionização e $A(N)$ sua respectiva afinidade eletrônica¹⁵⁶

$$I(N) = E(N-1) - E(N) \quad (4.58)$$

$$A(N) = E(N) - E(N+1) \quad (4.59)$$

De acordo com o trabalho de Perdew *et al.*,¹²³ a energia exata de um sistema eletrônico deve ter dependência linear por partes sobre o seu número de elétrons, como mostrado esquematicamente na Figura 17.

FIGURA 17. Representação esquemática da dependência da energia exata de um sistema eletrônico em função do número de partículas.



FONTE: O autor (2024).

Assim, a Equação 4.57 pode ser expressa em termos dos potenciais químicos definidos pela Equação 4.27

$$E_g = \lim_{\omega \rightarrow 0^+} \{ \mu(N + \omega) - \mu(N - \omega) \} \quad (4.60)$$

na qual ω é uma quantidade tal que $0 \leq \omega \leq 1$. Quando comparada com a Equação 4.26, essa condição revela que

$$E_g = \lim_{\omega \rightarrow 0^+} \left\{ \left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{N+\omega} - \left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{N-\omega} \right\} \quad (4.61a)$$

$$E_g = \lim_{\omega \rightarrow 0^+} \left\{ \left[\left. \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{N+\omega} - \left. \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{N-\omega} \right] + \left[\left. \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{N+\omega} - \left. \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{N-\omega} \right] \right\} \quad (4.61b)$$

sendo que a última Equação foi expressa em termos dos funcionais energia cinética do sistema de KS e de troca e correlação. O primeiro termo entre colchetes é igual à diferença entre os autovalores de KS associados ao máximo da banda de valência (MBV) e ao mínimo da banda de condução (MBC) da HP, sendo nomeado *gap* de KS (ϵ_g^{KS}).¹⁵⁷ O segundo termo é chamado descontinuidade do potencial de troca e correlação (Δ_{xc}).¹⁵⁸ Logo, em termos dos autovalores do sistema de KS

$$E_g = \epsilon_g^{\text{KS}} + \Delta_{xc} \quad (4.62)$$

Como foi mostrado esquematicamente na Figura 14, a energia calculada com o funcional PBE possui um comportamento convexo e contínuo com relação ao número de elétrons e , assim, o termo Δ_{xc} presente na Equação 4.62 não é reproduzido. No caso das HPs, isso usualmente leva a uma subestimação considerável de suas energias do *gap* quando $B = \text{Ge}, \text{Sn}$ na fórmula ABX_3 ,¹⁵⁹ ao passo que uma situação anômala é verificada quando $B = \text{Pb}$. Nesse último caso, as energias do *gap* calculadas com o uso do funcional PBE tenderam a apresentar um bom acordo com seus valores experimentais de referência. Uma vez que o Pb é mais massivo que Sn e Ge, efeitos relativísticos tornam-se importantes para a correta descrição da estrutura eletrônica das HPs que o contêm. Assim, a boa concordância dos valores de E_g calculados com o PBE e aqueles medidos experimentalmente se deve a um fortuito cancelamento de erros, ocorrendo por causa da negligência parcial de tais efeitos quando o SOC não é considerado.^{160–162} Em sistemas mais complexos, como as ligas $\text{MAPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$, a negligência do SOC torna-se ainda mais proeminente, fazendo com que o comportamento não linear de E_g em função de x averiguado experimentalmente não seja adequadamente reproduzido.¹⁶³ Isso mostra que o funcional PBE sozinho não é sistemático para o estudo da energia do *gap* das HPs, as quais exigem um protocolo completo que inclua o SOC e corrija as deficiências associadas à natureza convexa e contínua desse GGA. Isso motivou a implementação da correção de quasipartícula DFT-1/2 nesse trabalho, a qual é descrita abaixo com mais detalhes.

Dentro do contexto exposto acima, a subestimação das energias do *gap* das HPs pode ser corrigida sem aumentar dramaticamente o custo computacional dos cálculos envolvidos. Para isso, modifica-se o potencial efetivo (v_s) empregado na solução da Equação 4.28 (ou 4.36b) para recuperar o termo Δ_{xc} faltante. Esse procedimento é fundamentado pelo teorema de Janak^{157,164} afirmando que

$$\frac{\partial E}{\partial f_j} = \epsilon_j (f_j) \quad (4.63)$$

sendo E a energia total do sistema de N elétrons, f_j a ocupação do j -ésimo orbital e ϵ_j seu respectivo autovalor de energia. A demonstração matemática desse teorema pode ser consultada no Apêndice A.4. Assumindo que o autovalor de KS nessa Equação varia linearmente com a ocupação, o que demonstra-se ser uma excelente aproximação para diversos sistemas,^{165–167} a integração da Equação 4.63 conduz às seguintes igualdades

$$-I(N) = \epsilon_{\text{MBV}} (1/2) \quad \text{e} \quad -A(N) = \epsilon_{\text{MBC}} (1/2) \quad (4.64)$$

que mostra que a afinidade eletrônica e a primeira energia de ionização das HPs podem ser calculadas a partir dos autovalores de KS com meia-ocupação. Para esses cristais, os autovalores de KS com ocupação fracionária são calculados utilizando um potencial de KS modificado ($v_{\text{mod},s}(\mathbf{r})$), cuja expressão é demonstrada a seguir.

Ao analisar a taxa de variação do autovalor de KS com relação à ocupação do orbital correspondente, Ferreira, Marques e Teles¹⁵⁴ mostraram que

$$\frac{\partial \epsilon_j}{\partial f_j} = 2S_j \quad (4.65)$$

sendo a quantidade S_j positiva e denominada autoenergia. Mediante a relação linear entre o autovalor e a ocupação mencionada acima, a seguinte relação é obtida¹⁵⁴

$$E_g = \epsilon_{\text{MBC}} (1/2) - \epsilon_{\text{MBV}} (1/2) \approx \epsilon_g^{\text{KS}} + S_{\text{MBV}} \quad (4.66)$$

demonstrando que a descontinuidade Δ_{xc} relaciona-se, principalmente, com a autoenergia do elétron no MBV. Nas HPs, a maior contribuição para o MBV advém dos orbitais np de valência dos átomos X na fórmula ABX_3 . Assim, os buracos deixados no sólido mediante sua ionização parcial estarão localizados principalmente ao redor desses átomos. Nesse cenário, seu ambiente químico se assemelhará àquele dos átomos isolados. Expressando a autoenergia S_{MBV} em termos do potencial de autoenergia do seu respectivo orbital (v_{se}^0)¹⁶⁸

$$S_{\text{MBV}} = \int d\mathbf{r} |\phi_{\text{MBV}}(\mathbf{r})|^2 v_{\text{se}}^0(\mathbf{r}) \quad (4.67)$$

verifica-se que o potencial $v_{\text{se}}^0(\mathbf{r})$ pode ser calculado utilizando a diferença entre os potenciais de KS para um átomo X neutro ($v_{s,1}$) e com meio-elétron removido ($v_{s,1/2}$) de seus orbitais np de valência^{163, 167}

$$v_{\text{se}}^0(\mathbf{r}) = v_{s,1}(\mathbf{r}) - v_{s,1/2}(\mathbf{r}) \quad (4.68)$$

o que permite transferir potenciais de autoenergia obtidos a partir de cálculos atômicos para as HPs no estado sólido. Entretanto, essa transferência deve ser feita considerando todas as imagens periódicas do átomo para produzir resultados fisicamente corretos.¹⁶⁸ Uma vez que esse potencial é do tipo coulombiano, ele deve ser truncado em um determinado raio de corte (CUT) ao redor de cada átomo de halogênio, uma vez que sua natureza de longo alcance levaria à divergência do valor da energia total. Assim, introduz-se uma função de corte $\Theta(\mathbf{r}, CUT)$

$$v_{se}(\mathbf{r}) = \Theta(\mathbf{r}, CUT)v_{se}^0(\mathbf{r}) \quad (4.69)$$

$$\Theta(\mathbf{r}, CUT) = \begin{cases} [1 - (\frac{r}{CUT})^n]^3, & r \leq CUT \\ 0, & r > CUT \end{cases}$$

para aparar a cauda do potencial $v_{se}^0(\mathbf{r})$ na distância CUT , prevenindo sua penetração entre átomos vizinhos.^{154, 167} O valor de CUT é determinado variacionalmente, de modo que a energia do *gap* seja maximizada.¹⁵⁴ Assim, a relação entre o potencial de KS para a HP semi-ionizada ($v_{mod,s}$) e para a HP neutra v_s é dada por

$$v_{mod,s}(\mathbf{r}) = v_s(\mathbf{r}) - v_{se}(\mathbf{r}) \quad (4.70)$$

Mediante a descrição da correção de quasipartícula feita nesta seção, na próxima são introduzidos os conceitos gerais concernentes ao cálculo das propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas de soluções sólidas pseudobinárias de HPs, conhecidas popularmente como *alloys* ou ligas de HPs.¹⁶⁹

4.6 LIGAS DE PEROVSKITAS: APROXIMAÇÃO QUASIQUÍMICA GENERALIZADA – GQCA

A GQCA é um modelo estatístico usado para descrever as propriedades termodinâmicas de ligas.¹⁷⁰ Nesta tese são estudadas ligas pseudobinárias de HPs do tipo $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($A=MA, FA$), cujos resultados são descritos no capítulo 8. Em condições de temperatura e pressão constantes, a estabilidade relativa dessas ligas é determinada por sua energia livre de Gibbs¹⁷¹

$$G = H - TS \quad (4.71)$$

sendo H sua entalpia, T a temperatura absoluta e S a sua entropia. Em termos da energia interna (U), da pressão (p) e do volume (V) do sistema, a entalpia é definida como

$$H = U + pV \quad (4.72)$$

Uma vez que sólidos são sistemas bastante incompressíveis, em pressões próximas de 1 atm geralmente $H \approx U$, visto que $pV \ll U$. Nessas circunstâncias, a energia livre de Gibbs pode ser aproximada pela energia livre de Helmholtz (F)¹⁷²

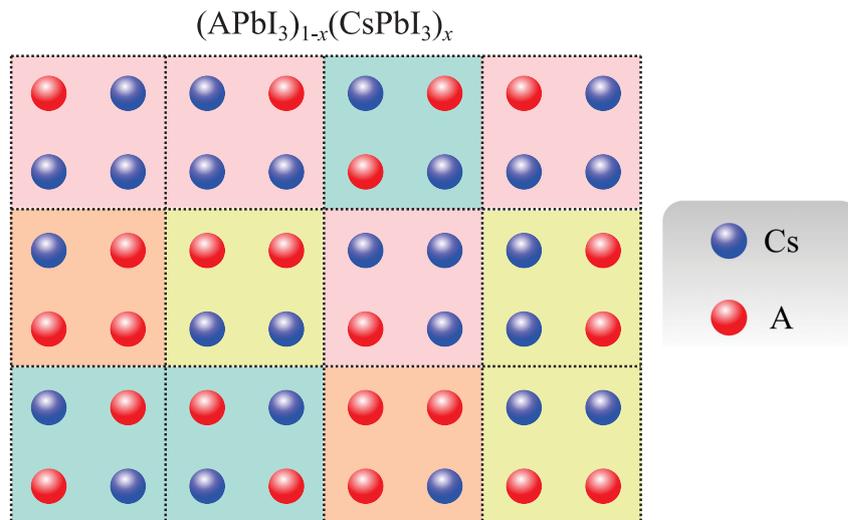
$$G \approx F = U - TS \quad (4.73)$$

e o estado de equilíbrio da liga $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ será atingido quando F for um mínimo.¹⁷¹ Por conseguinte, a energia livre de mistura da liga é dada por

$$\Delta F_{\text{mix}} = \Delta U_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (4.74)$$

na qual ΔU_{mix} é a energia interna de mistura e ΔS_{mix} a entropia de mistura. Na GQCA, expressões analíticas são desenvolvidas para o cálculo de ΔU_{mix} e ΔS_{mix} , o que permite conectar as energias provenientes de cálculos *ab initio* à descrição termodinâmica dos sistemas analisados. No formalismo da expansão em *clusters*, a liga $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ é dividida em M partes – chamadas *clusters* – estatística e energeticamente independentes. Cada *cluster* contém n sítios que podem ser ocupados pelas espécies A ou Cs.¹⁷³ Assim 2^n configurações podem ser formadas no total. Uma representação esquemática da expansão em *clusters* de uma liga $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ é mostrada na Figura 18.

FIGURA 18. Representação esquemática da expansão em *clusters* de uma liga pseudobinária $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ em termos das espécies A e Cs. O cátion A é representado em vermelho e o cátion Cs em azul. Os *clusters* são destacados por meio de linhas pontilhadas e as cores ao fundo de cada um deles relacionam aqueles que são isometricamente equivalentes (i.e. pertencem à mesma classe).



Ao considerar as operações de simetria de um cristal, provenientes de seu grupo espacial, as 2^n configurações podem ser agrupadas em J classes. Todos os *clusters* que pertencem a uma classe são simetricamente equivalentes, podendo ser relacionados através de transformações

isométricas. Dessa maneira, o número g_j de *clusters* contidos na j -ésima classe é nomeado seu fator de degenerescência. Na Figura 18, *clusters* que pertencem à mesma classe são representados pela mesma cor de fundo. Neste trabalho, as operações associadas ao grupo espacial (macroscópico) $Pm\bar{3}m$ foram usadas, baseando-se na simetria dos sítios cuboctaédricos ocupados pelos cátions orgânicos e Cs nas ligas $A_{1-x}Cs_xPbI_3$. Detalhes computacionais sobre a expansão em *clusters* dessas ligas são abordados no capítulo 8.

Se na liga existirem M_j *clusters* da classe j , sua probabilidade de ocorrência será dada por $x_j = M_j/M$. Se o número de espécies Cs em um *cluster* do tipo j for n_j , essas probabilidades devem obedecer às seguintes restrições

$$\sum_{j=1}^J x_j = 1 \quad (4.75a)$$

$$\sum_{j=1}^J n_j x_j = nx \quad (4.75b)$$

mostrando, respectivamente, que a soma das probabilidades deve ser igual a 1 e tais probabilidades devem reproduzir a composição média da liga com relação ao cátion Cs.

A expressão para a entropia configuracional de mistura é obtida considerando $\Delta S_{\text{mix}} = k_B \ln \Phi$, na qual Φ é o número de maneiras de configurar a liga para um dado conjunto $\{M_j\}$ de *clusters*, com N_A espécies indistinguíveis A, N_{Cs} espécies indistinguíveis Cs, N sítios podendo ser ocupados por A ou Cs e $M = \sum_j M_j$

$$\Phi = \frac{N!}{N_A! N_{Cs}!} \frac{M!}{\prod_j M_j!} \prod_i (x_i^0)^{M_i} \quad (4.76)$$

sendo x_j^0 a probabilidade dos *clusters* da j -ésima classe em uma solução regular

$$x_j^0 = g_j (1-x)^{n-n_j} x^{n_j} \quad (4.77)$$

Utilizando a fórmula de Stirling¹⁷⁴ para o logaritmo neperiano do fatorial de um número (veja o Apêndice A.5), obtém-se para a liga $A_{1-x}Cs_xPbI_3$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -Nk_B [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] - Mk_B D_{\text{KL}}(x_j || x_j^0) \quad (4.78)$$

onde $D_{\text{KL}}(x_j || x_j^0)$ denota a divergência de Kullback-Leibler (KL) entre as distribuições de probabilidade $\{x_j\}$ e $\{x_j^0\}$, sendo definida por¹⁷⁵

$$D_{\text{KL}}(x_j || x_j^0) = \sum_{j=1}^J x_j \ln \left(\frac{x_j}{x_j^0} \right) \quad (4.79)$$

a qual mede a distância informacional entre tais distribuições. Em termos das energias dos *clusters*, a expressão para ΔU_{mix} é dada por¹⁶⁹

$$\Delta U_{\text{mix}} = M \sum_{j=1}^J x_j \Delta \varepsilon_j \quad (4.80)$$

na qual

$$\Delta \varepsilon_j = E_j - \frac{n - n_j}{n} E_{\text{APbI}_3} - \frac{n_j}{n} E_{\text{CsPbI}_3} \quad (4.81)$$

é a energia de excesso do j -ésimo *cluster* com relação aos componentes puros APbI₃ e CsPbI₃. A distribuição de probabilidades de equilíbrio $\{x_j\}$ é obtida pela minimização da energia livre de mistura, sujeita às restrições dadas pelas Equações 4.75

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \frac{\Delta F_{\text{mix}}}{M} - \gamma_1 \left(\sum_{j=1}^J x_j - 1 \right) - \gamma_2 \left(\sum_{j=1}^J n_j x_j - nx \right) \right\} = 0 \quad (4.82)$$

na qual γ_1 e γ_2 são chamados multiplicadores de Lagrange. Detalhes acerca do desenvolvimento das Equações 4.82 para $i = 1, \dots, J$ podem ser consultados no Apêndice A.6, levando ao resultado

$$x_i(x, T) = \frac{g_i \eta^{n_i} \exp[-\beta \Delta \varepsilon_i]}{\sum_j g_j \eta^{n_j} \exp[-\beta \Delta \varepsilon_j]} \quad (4.83)$$

no qual $\beta = (k_B T)^{-1}$ e η é um parâmetro cujo valor é determinado pela resolução numérica da Equação 4.75b. A Equação 4.83 é primordial na GQCA, sendo um elo entre as energias obtidas por meio de cálculos *ab initio* (Equação 4.81) e a distribuição estatística que governa as propriedades termodinâmicas, estruturais e eletrônicas da liga em uma dada temperatura. Assim, o método de Connolly-Williams^{173, 176} permite expressar uma propriedade estrutural ou eletrônica (P) da liga como uma média ponderada sobre suas contrapartes associadas aos *clusters* que formam seu *ensemble* representativo (P_j):

$$P(x, T) = \sum_{j=1}^J x_j(x, T) P_j \quad (4.84)$$

Aqui, $P(x, T)$ representa os parâmetros de rede (a , b ou c), distâncias de ligação, ângulos de ligação, energias do *gap*, entre outras propriedades estruturais, termodinâmicas ou eletrônicas associadas às ligas $A_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$. Nesse contexto, suas flutuações ao redor do valor médio são consideradas através do erro quadrático médio (ΔP), calculado por meio da expressão

$$\Delta P(x, T) = \left\{ \sum_{j=1}^J x_j P_j^2 - \left[\sum_{j=1}^J x_j P_j \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (4.85)$$

4.7 DIAGRAMA DE FASES

Para uma liga de perovskita do tipo $A_{1-x}Cs_xPbI_3$, define-se como diagrama de fases $T-x$ a representação gráfica que mostra as condições de temperatura e composição nas quais haverá a existência ou coexistência de fases no equilíbrio termodinâmico. Se sua energia interna de mistura (ΔU_{mix}) for maior que zero, existirá uma temperatura crítica (T_c), abaixo da qual a solução sólida não será estável como um sistema monofásico para todos os valores de x . Dessa forma, um *gap* de miscibilidade ocorre para $x_1 < x < x_2$, sendo x_1 e x_2 as composições que correspondem aos pontos nos quais uma tangente em comum toca a curva de F em função de x . Tais pontos são nomeados pontos binodais.¹⁷³ Eles podem ser obtidos considerando a seguinte expressão para a energia livre

$$F(x, T) = F_M(x, T) + \Delta F_{\text{mix}}(x, T) \quad (4.86)$$

na qual $F_M(x, T) = (1-x)F_{\text{APbI}_3}(T) + xF_{\text{CsPbI}_3}(T)$ descreve a energia livre de uma mistura macroscópica das HPs – APbI_3 e CsPbI_3 – que formam a liga $A_{1-x}Cs_xPbI_3$. ΔF_{mix} é a mudança na energia livre causada pela mistura dos dois componentes,¹⁷⁷ a qual foi definida na Equação 4.74. Além dos pontos binodais, pontos de inflexão em $F(x, T)$ para $T < T_c$ são usados para definir a curva espinodal no diagrama de fases $T-x$. Essa curva representa o limite de metaestabilidade da liga, cujos pontos x'_1 e x'_2 são obtidos pela condição

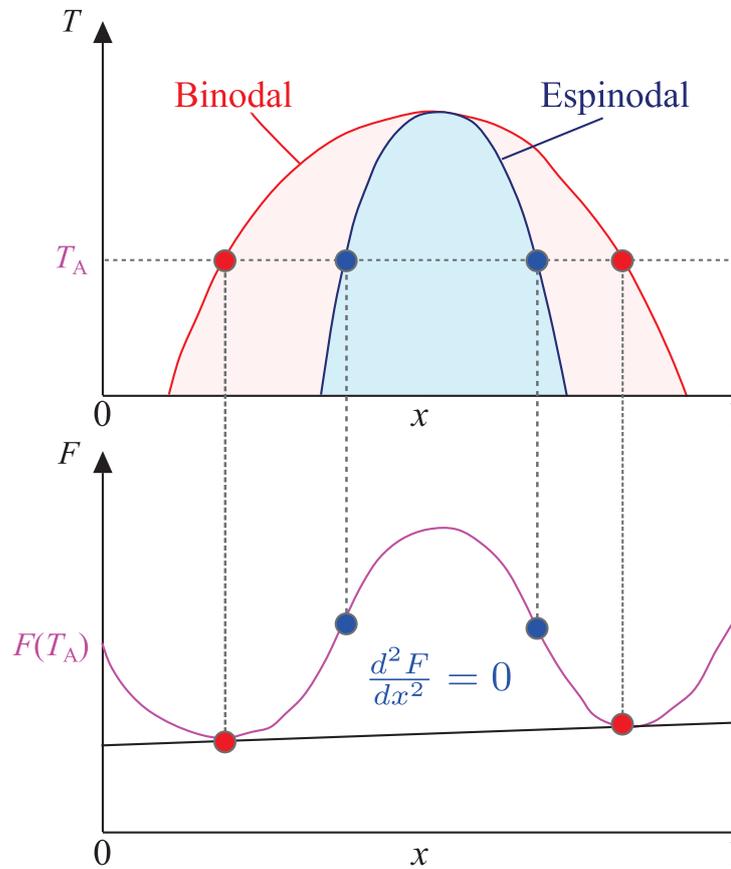
$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} F(x, T) \Big|_{x=x'_1} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} F(x, T) \Big|_{x=x'_2} = 0 \quad (4.87)$$

Assim, se a composição da liga estiver na região $x_1 < x < x'_1$ e $x'_2 < x < x_2$ abaixo de T_c , ela será metaestável contra pequenas flutuações térmicas na composição, uma vez que existe uma barreira de energia para a segregação de fases.¹⁷³ Entretanto, no intervalo $x'_1 < x < x'_2$ a liga é instável quando $T < T_c$, uma vez que mesmo pequenas flutuações na composição culminam em uma redução da energia livre do sistema. Uma ilustração de todos os conceitos aqui descritos é mostrada na Figura 19.

4.8 MODELO DA EFICIÊNCIA MÁXIMA ESPECTROSCOPICAMENTE LIMITADA

O modelo da eficiência máxima espectroscopicamente limitada (*Spectroscopic Limited Maximum Efficiency – SLME*)¹⁷⁸, assim como o modelo de Shockley-Queisser (SQ),¹⁷⁹ é baseado sobre o princípio do balanço detalhado entre os fótons absorvidos e emitidos por um dispositivo fotovoltaico. Contudo, enquanto o modelo SQ considera que todos os fótons com $E > E_g$ são absorvidos pelo dispositivo – o que é equivalente a assumir que a absorvância ($a(\omega)$) é uma função degrau – o modelo SLME incorpora as características de absorção particulares do material na camada ativa da célula solar $a(\omega)$ por meio da expressão

FIGURA 19. Representação esquemática dos pontos binodais e espinodais obtidos a partir da energia livre (F) de um sistema (pseudo)binário em função de sua composição para um dado valor de $T = T_A$.



FORNTE: O autor (2024).

$$a(\omega) = 1 - e^{-2\alpha(\omega)l} \quad (4.88)$$

na qual $\alpha(\omega)$ é o coeficiente de absorção do material, l é a espessura do filme e $E = \hbar\omega$ é a energia do fóton. Outrossim, enquanto no modelo SQ o único processo de recombinação considerado é o radiativo, o modelo SLME permite que processos de recombinação não radiativos possam ser incluídos em semicondutores com *bandgap* indireto. Isso é feito ao considerar a fração de recombinação radiativa do par elétron-buraco $\phi = \exp\{-(E_{\text{opt}} - E_{\text{fund}})/k_B T\}$, na qual E_{opt} define o *gap* óptico da amostra e E_{fund} seu *gap* fundamental.¹⁸⁰

Uma vez que o PCE é definido como $\text{PCE} = P_{\text{PV}}/P_{\text{solar}}$, a densidade de energia total incidindo sobre a célula solar a partir do Sol (P_{solar}) é calculada usando o fluxo de energia solar ($P(E)$),¹⁸⁰ ou seja

$$P_{\text{solar}} = \int_0^{\infty} P(E)dE \quad (4.89)$$

enquanto que a densidade de energia saindo do dispositivo fotovoltaico (P_{PV}) é obtida utilizando a densidade de corrente J na diferença de potencial (V_{max}) que maximiza P_{PV} , a qual é obtida por

meio de gráficos J vs. V

$$P_{PV} = J(V_{\max})V_{\max} \quad (4.90)$$

No modelo SLME, a densidade de corrente J em função da diferença de potencial V é definida por¹⁸¹

$$J(V) = J_{sc} - J_0 \{ \exp\{(eV/k_B T)\} - 1 \} \quad (4.91)$$

na qual k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e e é a carga elementar. Já a densidade de corrente de curto circuito é calculada usando a expressão

$$J_{sc} = e \int_0^{\infty} a(E) \frac{P(E)}{E} dE \quad (4.92)$$

sendo que J_0 define a densidade de corrente de saturação reversa

$$J_0 = \frac{e\pi}{\phi} \int_0^{\infty} a(E) \frac{2E^2}{h^3 c^2} (e^{-\frac{E}{k_B T}} - 1)^{-1} dE \quad (4.93)$$

Nesta tese, o modelo SLME foi combinado com a GQCA para calcular os valores de PCE de células solares baseadas em ligas polimórficas de HPs com fórmula geral $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($A = MA, FA$). Os resultados pertinentes à abordagem são discutidos no capítulo 8.

4.9 ANÁLISES GERAIS

Nesta seção são apresentados os fundamentos das análises gerais referentes às propriedades estruturais, eletrônicas e de população de cargas efetuadas nesta tese.

4.9.1 Propriedades Estruturais

Raiz Quadrada do Desvio Quadrático Médio - RMSD. A raiz quadrada do desvio quadrático médio (*Root-Mean-Square Deviation* – RMSD) é uma medida quantitativa que compara a similaridade entre duas estruturas A e B, sendo definida pela expressão

$$\text{RMSD}(A, B) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{iA} - x_{iB})^2 + (y_{iA} - y_{iB})^2 + (z_{iA} - z_{iB})^2} \quad (4.94)$$

na qual n é o número de átomos em cada configuração. No caso das HPs de uma dada composição, A se refere à uma estrutura $Pm\bar{3}m$, enquanto B se refere à sua correspondente polimórfica. Quanto mais próximo de zero for o valor do RMSD, maior a similaridade entre elas.

Para que o valor de RMSD seja fisicamente significativo, a sobreposição das coordenadas das estruturas que estão sendo comparadas deve ser otimizada. Para isso, seus átomos devem

estar ordenados de forma idêntica e suas coordenadas cartesianas de maneira usualmente correspondente. Entretanto, esses requisitos nem sempre são satisfeitos e valores de RMSD elevados podem ser obtidos mesmo que as estruturas sejam equivalentes. O código ArbAlign¹⁸² foi construído para solucionar esses problemas, efetuando as operações de reordenamento, troca de eixos coordenados e reflexões necessárias para uma melhor comparação entre duas estruturas. No caso do reordenamento dos átomos, o algoritmo de Kuhn-Munkres (KM) é utilizado,^{183,184} permitindo reduzir o custo computacional associado à uma comparação direta entre os elementos pertencentes a uma dada classe de automorfismo. Mais detalhes sobre o método de KM podem ser encontrados no Apêndice A.7.

Durante o funcionamento do programa, 48 geometrias referentes à estrutura B são geradas – correspondendo a 6 trocas de eixo e 8 reflexões. A atribuição entre os átomos das estruturas é feita calculando uma matriz de distâncias (\mathbb{D}), cujos elementos (d_{ij}) exprimem a distância do j -ésimo átomo da estrutura B com relação ao i -ésimo da estrutura A. No método de KM esta matriz também é conhecida como matriz de custo, sendo a quantidade central que permite realizar uma atribuição com o menor custo possível. Assim, para cada atribuição, o valor do RMSD é calculado. A melhor correspondência entre as estruturas é verificada selecionando o menor RMSD obtido.

A princípio, o ArbAlign foi desenvolvido para o uso na área de química molecular. Entretanto, como o único requerimento necessário para seu funcionamento é que ambas as estruturas tenham a mesma composição química, sua funcionalidade para o cálculo do RMSD entre as estruturas monomórfica e polimórfica das HPs foi revelada. Isso permitiu obter uma métrica adicional para quantificar a diferença entre elas, a qual foi calculada por meio da transformação de suas coordenadas atômicas fracionárias para o sistema de coordenadas de eixos principais. Uma modificação adicional do código também foi feita pelo grupo para o cálculo do índice de quiralidade de Hausdorff de *clusters* metálicos, cujos resultados podem ser verificados na referência original.¹⁸⁵

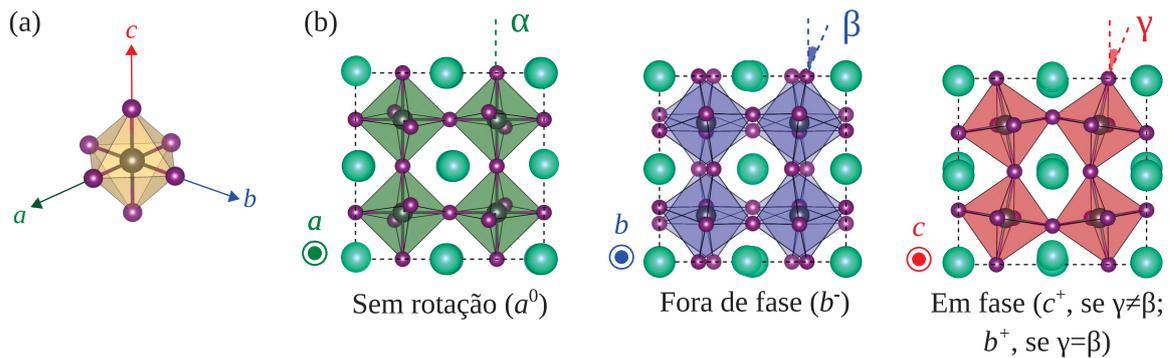
Função de Distribuição Radial. A função de distribuição radial, $g(r)$, caracteriza uma estrutura cristalina através da medida da distância entre os centros dos átomos que a constituem. Ela é definida pela expressão

$$g(r) = \sum_{ij} \delta(r - r_{ij}) \quad (4.95)$$

sendo r_{ij} a distância do j -ésimo átomo com relação ao i -ésimo referencial. Nesta tese, o referencial tomado constitui os átomos da espécie B na fórmula ABX_3 das HPs. Seu cálculo foi realizado através de uma implementação local em um código escrito na linguagem de programação C. Para levar em consideração a periodicidade do sólido no espaço real, as condições de contorno apropriadas foram empregadas, permitindo verificar correlações estruturais em qualquer tamanho de célula representando o cristal de uma dada HP.

Identificação das Estruturas Polimórficas: Notação de Glazer. Para identificar as configurações estruturais associadas às HPs, a notação de Glazer foi utilizada.¹⁸⁶ De acordo com ela, rotações relativas entre octaedros adjacentes nas HPs podem ser identificadas através de um conjunto de três símbolos, escritos com referência aos eixos C_4 de uma célula unitária (pseudo)cúbica. Nesse conjunto, as letras a , b e c são usadas para distinguir rotações em torno das direções $[100]$, $[010]$ e $[001]$, respectivamente (Figura 20 (a)). Contudo, se as magnitudes das rotações em torno de eixos diferentes forem iguais, a letra é repetida (em ordem alfabética). Sobrescritos indicam a orientação relativa das rotações assim descritas. Se elas forem em fase, são indicadas como $+$ e se forem fora de fase como $-$. Se nenhuma rotação ocorre, então o sobrescrito é 0. Na Figura 20 (b) são mostradas representações esquemáticas da notação de Glazer para as configurações $a^0b^-c^+$ e $a^0b^-b^+$. Nessas, os ângulos de rotação em torno dos eixos a (direção $[100]$), b (direção $[010]$) e c (direção $[001]$) são identificados utilizando letras gregas.

FIGURA 20. Representação da notação de Glazer. (a) Eixos ao redor dos quais as rotações relativas entre octaedros ocorrem e (b) representação da configuração $a^0b^-c^+$ ($a^0b^-b^+$), que ocorrem para $\alpha = 0; \beta, \gamma > 0; \beta \neq \gamma$ ($\alpha = 0; \beta, \gamma > 0; \beta = \gamma$).



FONTE: O autor (2024).

4.9.2 População de Cargas

Density Derived Electrostatic and Chemical Charges (DDEC6). Segundo a teoria de átomos em materiais (*Atoms in Materials – AIM*), a densidade eletrônica total $\rho(\mathbf{r})$ de uma molécula ou sólido pode ser particionada em contribuições não negativas associadas aos átomos que compõe o sistema ($\rho_A(\mathbf{r})$). Tal particionamento é assumido ser proporcional aos fatores esfericamente simétricos denotados por $w_A(r_A)$ ¹⁸⁷

$$\rho_A(\mathbf{r}_A) = \frac{w_A(r_A)\rho(\mathbf{r})}{W(\mathbf{r})} \quad (4.96)$$

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r} - m_1\mathbf{a}_1 - m_2\mathbf{a}_2 - m_3\mathbf{a}_3 - \mathbf{L}_A \quad (4.97)$$

$$W(\mathbf{r}) = \sum_{m_1, m_2, m_3, A} w(r_A) \quad (4.98)$$

sendo $\rho_A(\mathbf{r}) \geq 0$ e a soma é sobre todos os átomos nas posições \mathbf{L}_A em uma célula unitária de referência e sobre todas as suas imagens ao longo das direções periódicas definidas pelos três vetores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 (Equação 4.48). Esse tipo de particionamento de carga é chamado vetorizado, uma vez que os valores de $w(r_A)$ formam um *array* 1D correspondendo aos diversos valores de $r_A = |\mathbf{r}_A|$.¹⁸⁸ No método DDEC6,¹⁸⁸ os fatores de ponderação são definidos por

$$w_A^{\text{DDEC6}}(r_A) = [\rho_A^{\text{c,cond}}(r_A)]^\chi [\rho_A^{\text{avg}}(r_A)]^{1-\chi} \quad (4.99)$$

sendo $\rho_A^{\text{c,cond}}(r_A)$ a densidade condicionada do átomo A e $\rho_A^{\text{avg}}(r_A)$ uma distribuição atômica esfericamente simétrica. A Equação 4.99 possui essa forma característica por buscar, respectivamente, garantir uma boa transferibilidade química de $\rho_A(\mathbf{r})$ entre moléculas, átomos e sólidos, assim como levar à reprodução adequada do potencial eletrostático ao redor do material. Dessa maneira, um átomo A fazendo parte de um sólido ou molécula terá carga atômica líquida

$$q_A = Z_A - N_A \quad (4.100)$$

sendo Z_A seu número atômico e $N_A = \int d\mathbf{r} \rho_A(\mathbf{r})$ o número de elétrons atribuídos a ele. Mais detalhes sobre o método DDEC6 são descritos no Apêndice A.8. É importante salientar que o condicionamento de $\rho_A^{\text{c,cond}}(r_A)$ é de importância fundamental, uma vez que permite considerar os efeitos de expansão e contração da densidade eletrônica do átomo em função do ambiente químico em que ele está inserido.

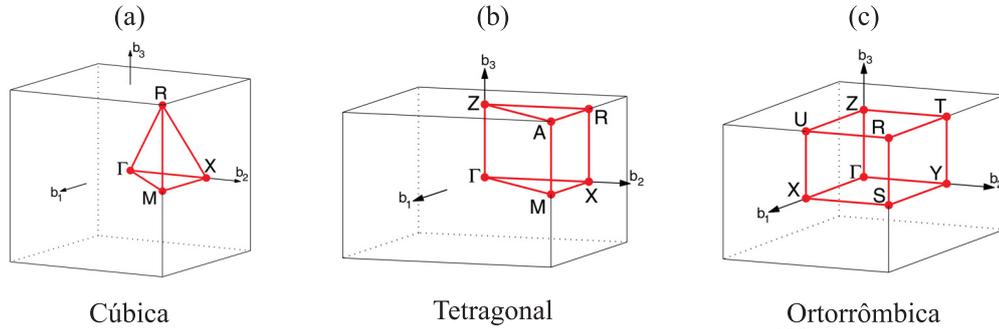
4.9.3 Propriedades Eletrônicas

Estruturas de Bandas. Estrutura de bandas é o nome dado à relação funcional entre a energia de um elétron e seu vetor de onda. Para um sólido 3D, esse último possui três componentes, fazendo com que a referida dependência funcional seja uma superfície em um espaço com quatro dimensões. Assim, versões simplificadas de tal representação são adotadas.

Como apresentado na subseção 4.4.1, toda estrutura cristalina possui uma rede de Bravais no espaço- \mathbf{k} , também chamado espaço recíproco. Nesse espaço, o menor volume contido no interior do poliedro formado pela intersecção entre os planos que bissectam os vetores da rede recíproca ao redor de um ponto dessa rede é conhecido como primeira zona de Brillouin (*Brillouin Zone* – BZ). Tal poliedro constitui uma célula unitária nesse espaço- \mathbf{k} , reproduzindo-o completamente mediante operações de translação. Exemplos desse tipo de construção para as redes de Bravais cúbica, tetragonal e ortorrômbica são mostrados na Figura 21, rotulando-se seus respectivos pontos de alta simetria. Nas representações das estruturas de bandas adotadas nesta tese, a energia do elétron foi calculada percorrendo-se caminhos entre os pontos de alta simetria na BZ, os quais são identificados na Figura em vermelho.

Folding e unfolding das bandas. Usualmente, a zona de Brillouin primitiva (*Primitive Brillouin Zone* – PBZ) é usada para calcular as estruturas de bandas de materiais cristalinos. Se um

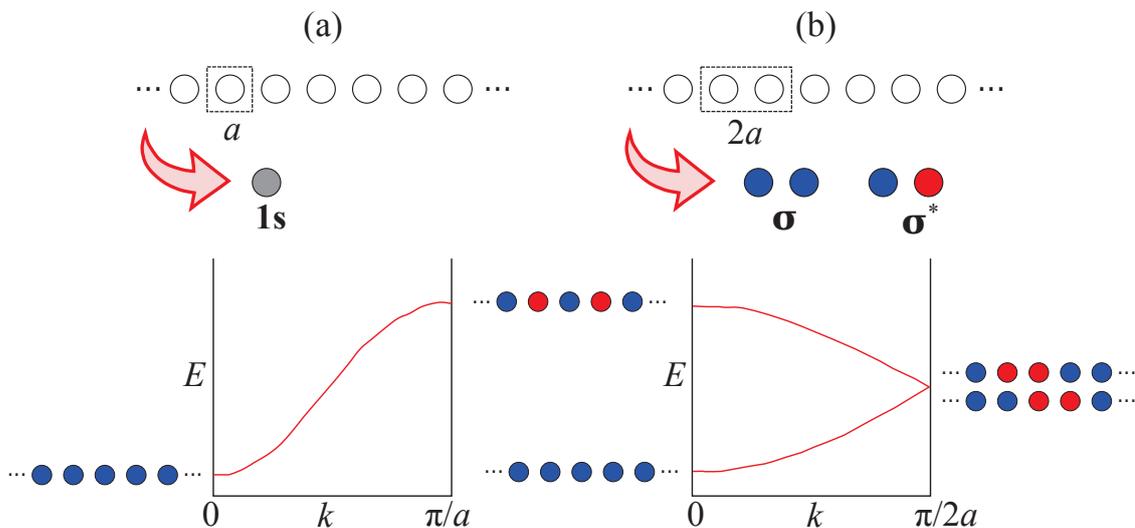
FIGURA 21. Representação da primeira zona de Brillouin (BZ) para as redes de Bravais (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) ortorrômbica.



FONTE: Adaptado de Setyawan e Curtarolo, 2010.¹⁸⁹

protocolo de cálculo adequado for usado, tais estruturas de bandas poderão ser relacionadas com resultados obtidos por meio de experimentos de ARPES (*Angle-resolved Photoemission Spectroscopy*). Todavia, quando supercélulas são usadas para representar o cristal no espaço real, sua BZ no espaço recíproco (*Supercell Brillouin Zone – SBZ*) sofrerá uma contração de volume. Como consequência, o gráfico 2D representativo da estrutura de bandas obtida com o uso da SBZ conterá um número maior de linhas, tornando sua interpretação laboriosa e dificultando sua comparação com dados experimentalmente medidos.¹⁹⁰ Um exemplo ilustrativo desse fenômeno, chamado *band folding*, é mostrado na Figura 22 para o caso de um sólido 1D hipotético – formado somente por átomos de H.

FIGURA 22. Estruturas da banda 1s para um cristal 1D formado somente por átomos de H quando ele é representado por (a) sua célula unitária primitiva e (b) uma supercélula contendo dois átomos. Orbitais 1s com sinal positivo na combinação linear de orbitais atômicos são representados em azul e orbitais com sinal negativo em vermelho. Note que a SBZ do painel (b) pode ser originada dobrando a PBZ do painel (a) ao meio, o que dá origem ao nome *band folding*.



FONTE: O autor (2024).

Embora usar supercélulas para representar uma estrutura cristalina modifique sua estrutura de bandas correspondente, tal procedimento é indispensável para o estudo de defeitos, polimorfismo estrutural e construção de *ensembles* representativos de ligas de HPs. Entretanto, é possível recuperar a representação efetiva da estrutura de bandas calculada em uma SBZ na sua PBZ correspondente. Nesta tese fez-se o uso da técnica de *unfolding* baseada no método de Popescu e Zunger,¹⁹¹ conforme a implementação de Medeiros e coautores.¹⁹² Se Ω_{PBZ} for o volume da BZ associada à célula primitiva do cristal e Ω_{SBZ} o volume da BZ associada à supercélula, para o vetor de onda \mathbf{K} associado à SBZ existirão $N_{\text{fold}} = \Omega_{\text{PBZ}}/\Omega_{\text{SBZ}}$ vetores de onda \mathbf{k}_i contidos na PBZ satisfazendo à igualdade¹⁹²

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{K} + \mathbf{G}_{\mathbf{k}_i \leftarrow \mathbf{K}} \quad i = 1, \dots, N_{\text{fold}} \quad (4.101)$$

com $\mathbf{G}_{\mathbf{k}_i \leftarrow \mathbf{K}}$ pertencendo à rede recíproca associada à supercélula que representa o cristal. Dessa maneira, um orbital de KS $\varphi_{m\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ na SBZ estará relacionado com os orbitais de KS $\varphi_{n\mathbf{k}_i}(\mathbf{r})$ na PBZ apresentando o mesmo autovalor de energia por meio da relação¹⁹²

$$\varphi_{m\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \sum_{n, \mathbf{k}_i \in \tilde{\mathbf{k}}_i} a(\mathbf{k}_i, n; \mathbf{K}, m) \varphi_{n\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) \quad (4.102)$$

A similaridade entre o estado $\varphi_{m\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ e aqueles associados ao vetor de onda \mathbf{k}_i é medida por meio da função de ponderação espectral $P_{m\mathbf{K}}(\mathbf{k}_i)$ ¹⁹²

$$P_{m\mathbf{K}}(\mathbf{k}_i) \equiv \sum_n |\langle \varphi_{m\mathbf{K}} | \varphi_{n\mathbf{k}_i} \rangle|^2 = \sum_{\forall \mathbf{g}} \left| C_{m\mathbf{K}}^{\text{SC}}(\mathbf{g} + \mathbf{k}_i - \mathbf{K}) \right|^2 \quad (4.103)$$

onde \mathbf{g} são os vetores da rede recíproca associada à célula unitária primitiva que representa o cristal e $C_{m\mathbf{K}}^{\text{SC}}$ são os coeficientes das ondas planas usadas como funções de base para expandir os autoestados eletrônicos na supercélula. A partir disso, a função espectral é definida como¹⁹²

$$A(\mathbf{k}_i, \epsilon) = \sum_m P_{m\mathbf{K}}(\mathbf{k}_i) \delta[\epsilon - \epsilon_m(\mathbf{K})] \quad (4.104)$$

na qual somente os pares $(\mathbf{k}_i, \mathbf{K})$ que obedecem à Equação 4.101 são incluídos. A partir da função espectral, a estrutura de bandas efetiva (*effective bandstructure* – EBS) é definida usando a versão infinitesimal da densidade de probabilidade acumulada¹⁹²

$$dS_{\mathbf{k}_i}(\epsilon) = A(\mathbf{k}_i, \epsilon) d\epsilon \quad (4.105)$$

que representa o número de bandas no vetor de onda primitivo \mathbf{k}_i que cruzam o intervalo de energias $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$. Assim, em um *grid* discreto $(\mathbf{k}_i, \epsilon_j)$, um peso¹⁹²

$$\delta N(\mathbf{k}_i, \epsilon_j) = \int_{\epsilon_j - \delta\epsilon/2}^{\epsilon_j + \delta\epsilon/2} dS_{\mathbf{k}_i}(\epsilon) \quad (4.106)$$

fornece o número de bandas associadas à célula primitiva que cruzam o ponto $(\mathbf{k}_i, \epsilon_j)$, com $\delta\epsilon$ sendo o intervalo entre valores sucessivos de ϵ_j .¹⁹²

Densidade de Estados. A Densidade de Estados (*Density of States* – DOS) é amplamente utilizada no estudo de materiais em estado sólido, conectando-se diretamente com seus respectivos níveis de energia eletrônicos e vibracionais. Assim, constitui-se como uma ferramenta bastante útil para a caracterização dos aspectos intrínsecos de suas ligações químicas e transições de fase.^{193, 194} Ela é definida pela relação

$$D(\epsilon) = \sum_{n, \mathbf{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})) \quad (4.107)$$

sendo $\delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k}))$ a função delta de Dirac para o n -ésimo autovalor associado ao vetor de onda \mathbf{k} na BZ. Para analisar as contribuições dos estados atômicos $|r\rangle$ ($r = s, p, d$, etc) aos orbitais de KS $|\varphi_{n, \mathbf{k}}\rangle$, utiliza-se a densidade de estados projetada (*Projected Density of States* – PDOS), calculada como

$$d_r(\epsilon) = \sum_{n, \mathbf{k}} |\langle r | \varphi_{n, \mathbf{k}} \rangle|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})) \quad (4.108)$$

No código VASP, os fatores $\langle r | \varphi_{n, \mathbf{k}} \rangle$ são obtidos por meio de funções associadas às regiões de aumento, visto que na região intersticial ondas planas são utilizadas para a expansão dos orbitais de KS.

Efeito *bulk* Rashba. Como indicado na introdução dessa tese, a quebra da simetria de inversão espacial de um cristal em conjunto com o SOC pode levar a uma quebra de degenerescência entre os estados spin *up* $\epsilon_n^\uparrow(\mathbf{k})$ e spin *down* $\epsilon_n^\downarrow(\mathbf{k})$ em suas BV e BC no espaço recíproco,^{63–65} o que é nomeado efeito *bulk* Rashba.⁶⁶ Esse efeito pode ser descrito por um Hamiltoniano efetivo dado por^{84, 195, 196}

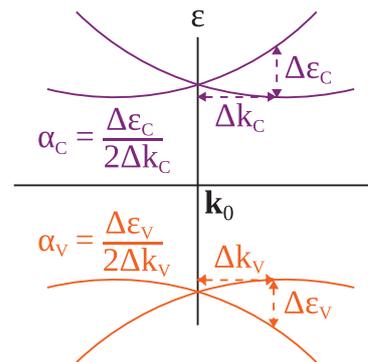
$$\mathcal{H}_R = \alpha(\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (4.109)$$

sendo α chamado coeficiente de Rashba, $\hat{\mathbf{z}}$ a direção do campo elétrico local induzido pelo potencial cristalino assimétrico, \mathbf{k} o vetor de onda do elétron e $\boldsymbol{\sigma}$ o versor de spin. A dedução desse Hamiltoniano usando um modelo do tipo Zeeman para o SOC é mostrada no Apêndice A.9. Considerando um ponto de alta simetria na BZ para o qual a degenerescência de spin é conservada (\mathbf{k}_0), o parâmetro α – associado à intensidade do efeito BR para a BV ou BC – pode ser calculado usando¹⁹⁷

$$\alpha = \frac{\Delta\varepsilon}{2\Delta k} \quad (4.110)$$

sendo $\Delta\varepsilon$ a diferença de autovalores nos vértices da BV ou BC em determinado ponto \mathbf{k} , cuja distância ao ponto \mathbf{k}_0 é definida como Δk . Uma representação esquemática de cada uma destas quantidades é mostrada na Figura 23.

FIGURA 23. Representação das quantidades envolvidas no cálculo do parâmetro α apresentado na Equação 4.110 para as bandas de valência (V) e de condução (C).



FONTE: O autor (2024).

Uma vez exposta a metodologia utilizada nesse trabalho, nos próximos capítulos são apresentados os resultados e discussões referentes aos objetivos geral e específicos elencados no capítulo 3.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 EFEITO BULK RASHBA NAS PEROVSKITAS HÍBRIDAS

Neste capítulo foram estudadas as propriedades das HPs híbridas definidas pela fórmula $MABl_3$ ($MA = CH_3NH_3$; $B = Si, Ge, Sn$ e Pb). O impacto da composição e do polimorfismo estrutural sobre sua estabilidade termodinâmica, energias do *gap* e magnitudes do efeito *bulk* Rashba em suas fases cúbica (α), tetragonal (β) e ortorrômbica (γ) foram avaliados. Os resultados aqui discutidos estão publicados no *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, v. 12, n. 30, p. 7245-7251.¹⁹⁸

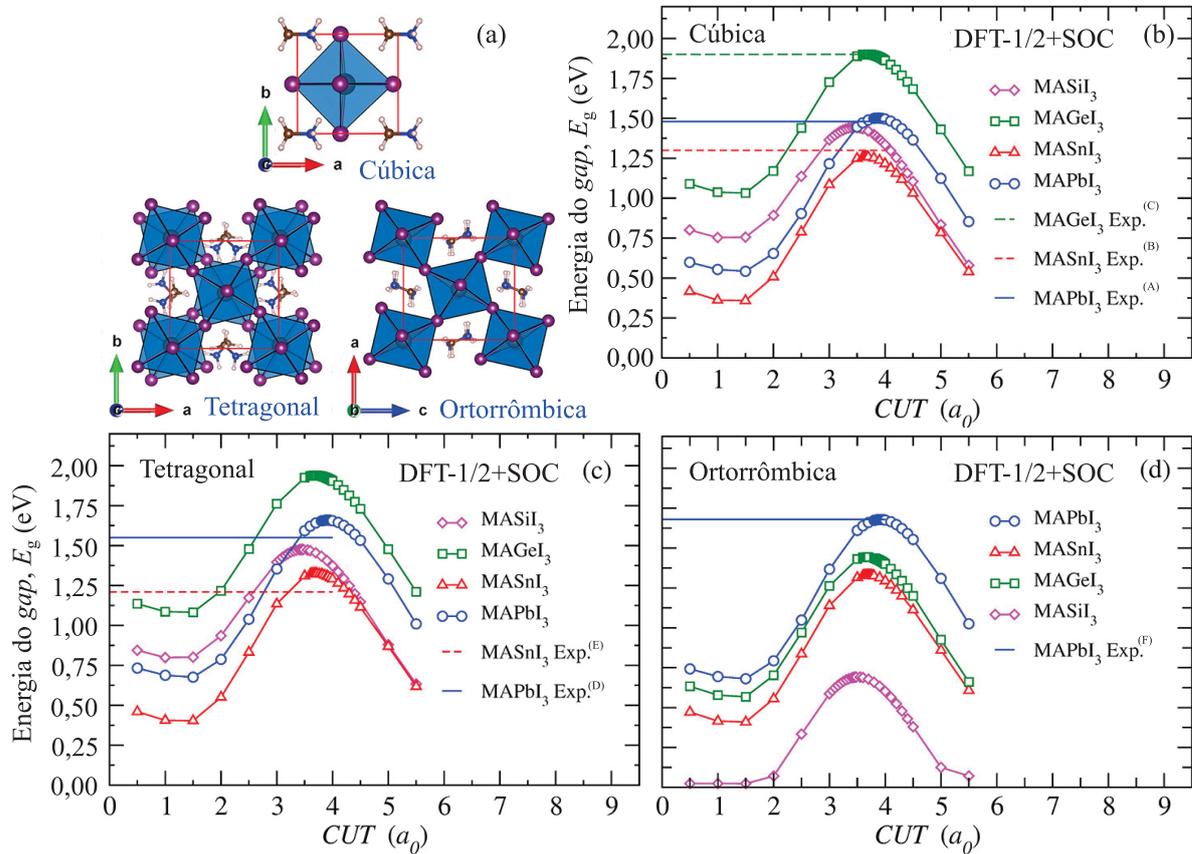
Ao caracterizar os arranjos estruturais presentes nas HPs mencionadas acima, averiguou-se o mecanismo associado ao aparecimento e supressão do efeito BR em sua fase cúbica. Para ampliar a compreensão desse mecanismo, comparações com outras fases que apresentam ordem de longo alcance – como é o caso da fase tetragonal e da fase ortorrômbica – também foram realizadas. Assim, a correlação entre a composição química, a magnitude do SOC e seu impacto sobre o efeito BR nas HPs puderam ser desvendados, mostrando como cada parâmetro influencia suas propriedades experimentalmente averiguadas.

5.1 ENERGIA TOTAL E OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL

A relaxação das estruturas dos compostos $MABl_3$ foi executada com o uso da DFT, empregando a aproximação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para o funcional $E_{xc}[\rho]$. Para resolver as equações de KS utilizou-se o método PAW implementado no código *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP). Para cada espécie química, os seguintes elétrons de valência foram tratados explicitamente: H ($1s^1$), C ($2s^2, 2p^2$), N ($2s^2, 2p^3$), I ($5s^2, 5p^5$), Pb ($5s^2, 5d^{10}, 6s^2, 6p^2$), Sn ($4d^{10}, 5s^2, 5p^2$), Ge ($3d^{10}, 4s^2, 4p^2$) e Si ($3s^2, 3p^2$). Em todos os cálculos o SOC foi considerado para os elétrons *core* e de valência dos átomos. Uma energia de corte igual a 500 eV foi utilizada para definir o número de ondas planas presentes no conjunto de bases. A integração sobre a BZ foi efetuada utilizando malhas de pontos \mathbf{k} contendo $4 \times 4 \times 4$, $6 \times 6 \times 4$ e $6 \times 4 \times 5$ divisões para as estruturas cúbicas, tetragonais e ortorrômbicas, respectivamente (Figura 24 (a)). Durante as otimizações estruturais a forma da célula unitária e as posições atômicas em seu interior foram relaxadas até que as forças de Hellmann-Feynman sobre cada átomo fossem menores que $0,010 \text{ eV \AA}^{-1}$.

As energias do *gap* de todos os sistemas foram calculadas empregando a correção de quasipartícula DFT-1/2, descrita em detalhes no capítulo 4. Para esse fim, meio elétron foi removido do estado $5p$ dos átomos de I associados ao MBV dos compostos analisados. A determinação da função de corte $\Theta(\mathbf{r}, CUT)$ foi feita de maneira variacional, de maneira que as energias do *gap* (E_g) tenham seu valor maximizado. Os resultados obtidos referentes a otimização do valor do *CUT* são apresentados na Figura 24 (b-d).

FIGURA 24. (a) Representação das estruturas cúbica, tetragonal e ortorrômbica, com suas respectivas células unitárias (linhas vermelhas) para as HPs $MABl_3$ ($B = Si, Ge, Sn$ e Pb). Otimização do parâmetro CUT para as estruturas cúbicas (b), tetragonais (c) e ortorrômbicas (d), utilizando o protocolo DFT-1/2+SOC. As linhas tracejadas horizontais correspondem aos dados experimentais adquiridos das referências (A) 199, (B) 200, (C) 201, (D) 202, (E) 201 e (F) 203.



FONTE: O autor (2024).

5.2 ANÁLISE ESTRUTURAL

Os parâmetros de rede, intervalos de distâncias metal-iodo ($B-I$), ângulos de ligação metal-iodo-metal ($B-I-B$) e volumes das células unitárias (V) para a estrutura cúbica (α), tetragonal (β) e ortorrômbica (γ) das perovskitas $MABl_3$ ($MA = CH_3NH_3$; $B = Si, Ge, Sn$ e Pb) são apresentados na Tabela 2. Nessa, nomeou-se como plano equatorial (Equat.) aquele formado pelos eixos ac (ab) associados às células unitárias das estruturas cúbica e ortorrômbica (tetragonal). Já a direção relativa ao eixo b (c) foi nomeada como apical (Api.).

Os dados da Tabela 2 revelam que os intervalos entre as maiores e menores distâncias entre B e I (Δ) tendem a aumentar com a diminuição do raio atômico de B (Tabela A.10.1.1, Apêndice A.10) na sequência $Pb \rightarrow Sn \rightarrow Ge \rightarrow Si$ para as estruturas cúbica e tetragonal. Isso indica que a descentralização do cátion B no interior dos octaedros BI_3 é favorecida ao reduzir o volume

TABELA 2. Parâmetros de rede, comprimentos de ligação B–I, ângulos B–I–B e volumes das células unitárias da estrutura cúbica (α), tetragonal (β) e ortorrômbica (γ), calculados para as perovskitas $MABl_3$ (B = Si, Ge, Sn ou Pb).

Sistema	Parâmetros de Rede (Å)			Distância B–I (Å)				Ângulo B–I–B (°)		V (Å ³)
	a	b	c	Equat.	Δ	Api.	Δ	Equat.	Api.	
α -MAPbI ₃	6,35	6,31	6,40	3,02–3,35	0,33	3,18–3,25	0,07	167–173	167–167	265,63
α -MASnI ₃	6,30	6,21	6,32	2,91–3,43	0,52	3,05–3,31	0,26	169–173	170–170	247,26
α -MAGeI ₃	6,20	6,01	6,14	2,70–3,53	0,83	2,80–3,42	0,62	166–167	163–163	228,79
α -MASiI ₃	6,17	6,00	6,15	2,61–3,38	0,77	2,69–3,53	0,84	165–168	164–164	227,67
β -MAPbI ₃	8,65	8,65	12,78	3,17–3,28	0,11	3,24–3,34	0,10	152–157	172–175	956,23
β -MASnI ₃	8,59	8,59	12,56	3,02–3,25	0,23	3,10–3,35	0,25	153–163	171–176	926,78
β -MAGeI ₃	8,48	8,48	12,19	2,73–3,56	0,83	2,82–3,49	0,67	153–171	165–172	876,59
β -MASiI ₃	8,48	8,48	12,14	2,63–3,61	0,98	2,72–3,58	0,86	157–173	165–170	872,99
γ -MAPbI ₃	8,31	12,57	9,02	3,23–3,25	0,02	3,23–3,25	0,02	152–152	167–167	942,20
γ -MASnI ₃	8,27	12,33	8,92	3,18–3,19	0,01	3,18–3,18	0,00	157–157	168–168	909,56
γ -MAGeI ₃	8,05	11,78	8,55	3,03–3,05	0,02	3,03–3,03	0,00	164–164	171–171	810,79
γ -MASiI ₃	7,97	11,56	8,41	2,98–2,99	0,01	2,97–2,97	0,00	169–169	172–172	774,84

FONTE: O autor (2024).

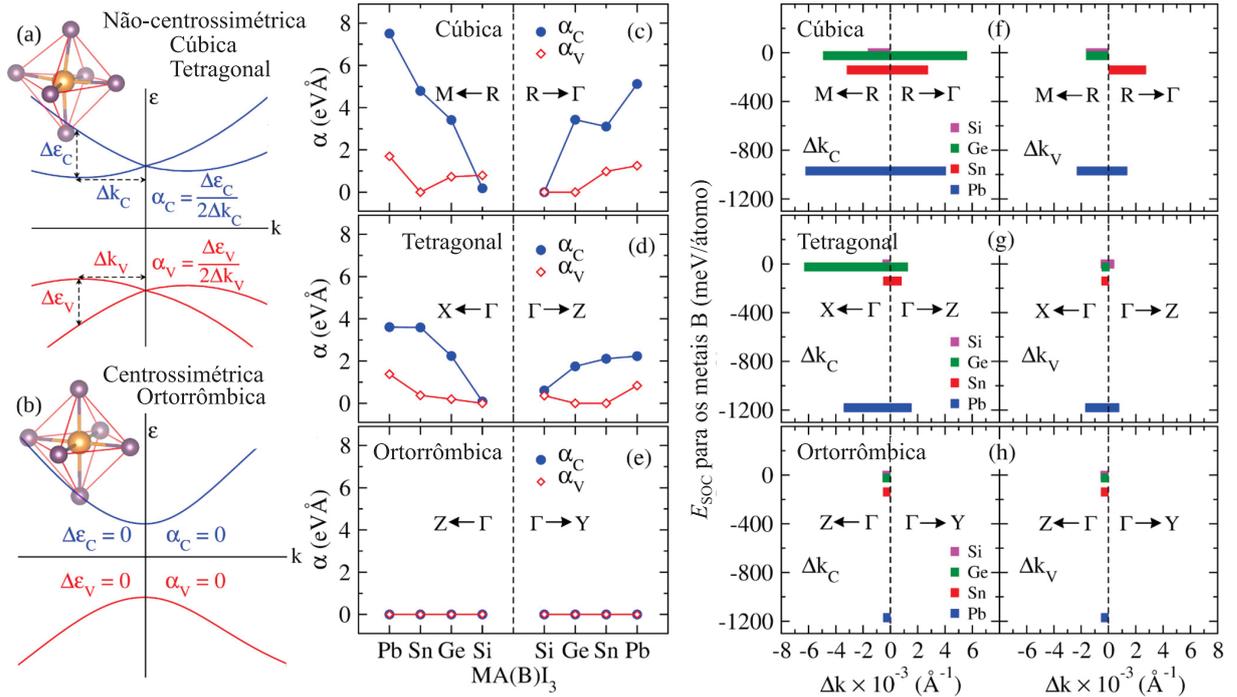
do cátion ocupando o ambiente de coordenação local associado aos átomos de I. Entretanto, ao analisar o comportamento da estrutura ortorrômbica com relação à referida descentralização de B, verifica-se que o alinhamento em fase das rotações relativas entre octaedros adjacentes – que resulta no alinhamento dos cátions MA no interior das cavidades cuboctaédricas – culmina em cátions B completamente centralizados em seu interior. Como discute-se no que se segue, tais características estruturais afetam diretamente a magnitude do efeito BR associado às bandas de valência e condução das HPs aqui analisadas, podendo também influenciar diretamente o valor de suas energias do *gap*.

5.3 EFEITO *BULK* RASHBA E ENERGIA DO *GAP*

O efeito BR associado às HPs $MABl_3$ foi quantificado por meio dos parâmetros de Rashba para suas bandas de valência (α_V) e condução (α_C). Tais parâmetros foram obtidos a partir das estruturas de bandas mostradas nas Figuras 26 e A.10.1.1. Seus valores são apresentados na Figura 25 (painéis c-e).

Para a estrutura cúbica das HPs analisadas, exceto para o $MASiI_3$ ao longo do caminho $M \leftarrow R$, observa-se que $\alpha_C > \alpha_V$. O maior valor de α_C está associado ao $MAPbI_3$ ($\sim 8 \text{ eV \AA}^{-1}$), sendo sua magnitude reduzida ao mudar a composição do material com relação a B na sequência $Pb > Sn > Ge > Si$. Isso se correlaciona com o valor da energia do acoplamento spin-órbita (E_{SOC}) desses metais, cuja magnitude é reduzida na mesma sequência (Figura 25, painéis f-h). Tal constatação sugere que E_{SOC} – juntamente com a descentralização dos metais B no interior dos octaedros Bl_3 – possa ser usado como um parâmetro medindo o campo magnético efetivo agindo sobre os elétrons em regiões próximas do máximo da banda de valência (MBV) e do mínimo da banda de condução (MBC). Seguindo esse raciocínio, $\alpha_V > \alpha_C$ para o $MASiI_3$

FIGURA 25. Representação esquemática (a) do efeito *bulk* Rashba e (b) de sua supressão para bandas parabólicas abrangendo as configurações da fase cúbica (octaedros não centrossimétricos), tetragonal e ortorrômbica (octaedros centrossimétricos). (c-e) Parâmetros de Rashba α_V (α_C) calculados para as bandas de valência (condução) ao longo de determinados caminhos na zona de Brillouin para as perovskitas $MABl_3$ (B = Si, Ge, Sn ou Pb). (f-h) Contribuições das energias de acoplamento spin-órbita (E_{SOC}) para os metais B em relação aos Rashba *splittings* calculados para o máximo da banda de valência (Δk_V) e o mínimo da banda de condução (Δk_C).



FONTE: O autor (2024).

pode ser justificado pela magnitude de E_{SOC} do átomo I ser maior que a magnitude de E_{SOC} correspondendo ao átomo Si, uma vez que os orbitais 5p do I contribuem majoritariamente para os orbitais cristalinos na região do MBV dos materiais analisados.²⁰⁴

Os valores de Δk – denominados Rashba *splittings* – calculados para as bandas de valência (Δk_V) e condução (Δk_C) de cada composição analisada são apresentados no eixo das abscissas dos painéis (f-h) da Figura 25. Nesses painéis, Δk_C e Δk_V são correlacionados com as contribuições de E_{SOC} para cada metal B na fórmula $MABl_3$. Rashba *splittings* com magnitude maior que zero ao longo de ambos os caminhos indicados para as estruturas cúbica e tetragonal de todas as perovskitas são verificados. Entretanto, a condição $\alpha_V = \alpha_C = 0$ para a estrutura ortorrômbica (Figura 25 e,h) revela que a centralização do cátion B em seu respectivo sítio culmina na supressão do efeito BR, uma vez que a magnitude relativa de E_{SOC} entre os metais permanece a mesma (Tabela A.10.1.2, Apêndice A.10). Consequentemente, a geometria platônica dos octaedros presentes na estrutura ortorrômbica totalmente otimizada leva aos valores de Rashba *splittings* consideravelmente menores. Isso reforça o papel da quebra de simetria local

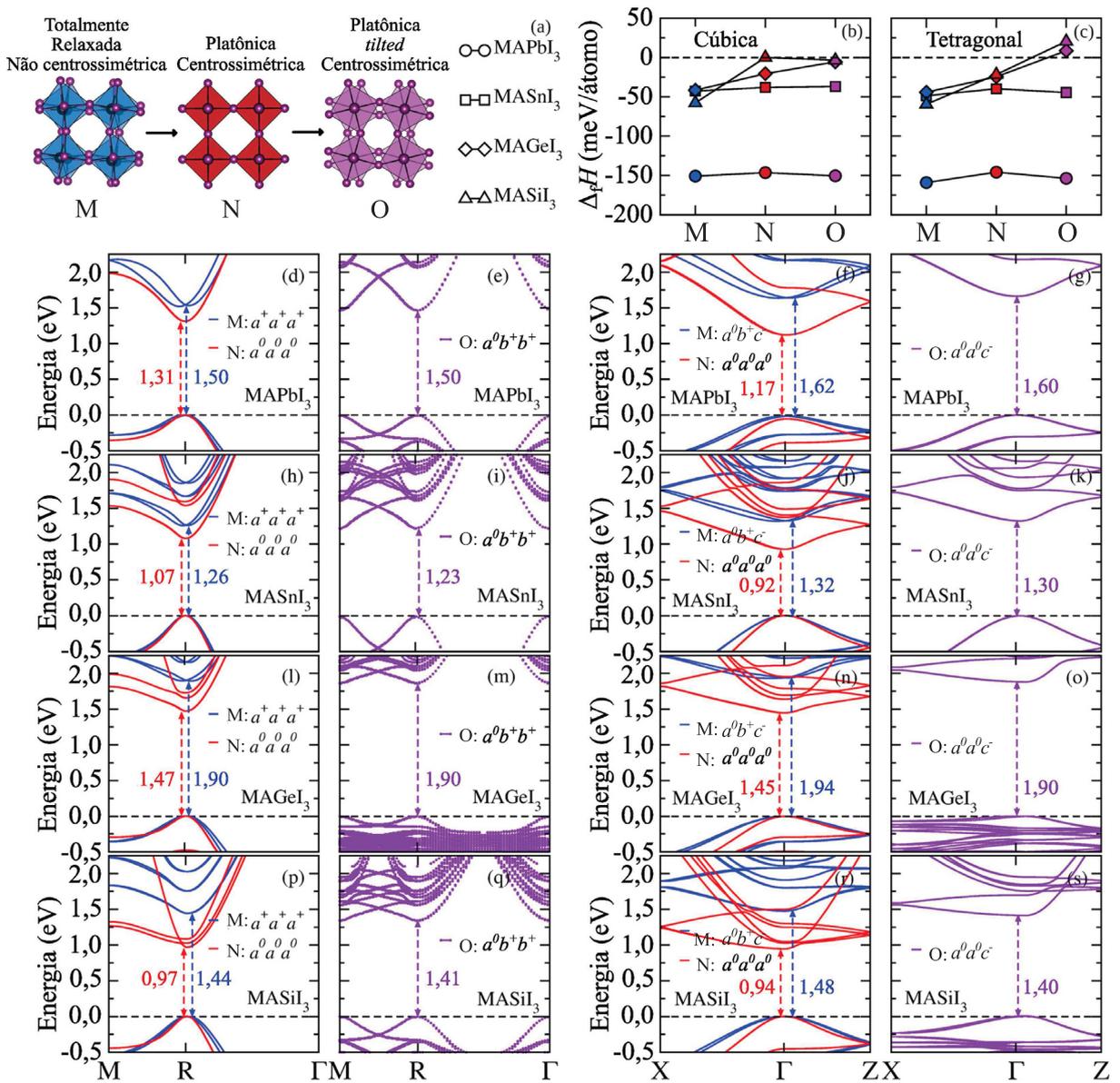
– através da descentralização do cátion B no interior dos octaedros BI_3 – como uma condição necessária para o aparecimento do efeito BR nas HPs analisadas neste capítulo.

A natureza da supressão do efeito BR nas perovskitas $MABl_3$ foi analisada com mais detalhes comparando as propriedades eletrônicas de três possíveis polimorfos para suas estruturas cúbica e tetragonal – mostrados esquematicamente na Figura 26 (a). Partindo das estruturas totalmente relaxadas discutidas acima (M), as quais não são centrossimétricas com relação aos cátions B no interior dos octaedros BI_3 , geraram-se as configurações platônicas centrossimétricas (N) centralizando-se os cátions B em seus respectivos octaedros e ajustando-se todos os ângulos B–I–B para o valor de 180° . Então, as configurações platônicas *tilted* centrossimétricas (O) foram geradas permitindo-se aos ângulos B–I–B desviarem-se do valor de 180° , porém, ainda mantendo os cátions B centralizados em suas posições de Wyckoff. Na notação de Glazer,¹⁸⁶ as configurações dos polimorfos M, N e O podem ser denotadas por $a^+a^+a^+$ ($a^0b^+c^-$), $a^0a^0a^0$ ($a^0a^0a^0$) e $a^0a^0c^+/a^0b^+b^+$ ($a^0a^0c^-$), respectivamente, para a estrutura cúbica (tetragonal). Dado que os polimorfos associados às estruturas cúbicas foram estudados por meio de uma supercélula $2 \times 2 \times 2$, suas estruturas de bandas foram tratadas através do procedimento de *unfolding* implementado no código BandUp.¹⁹² Isso permitiu recuperar as estruturas de bandas dos compostos analisados em termos de suas correspondentes células unitárias.

Para verificar a estabilidade termodinâmica dos polimorfos M, N e O mencionados acima, calcularam-se os valores de suas entalpias da reação de formação ($\Delta_f H$) segundo a equação química $CH_3NH_2(g) + HI(g) + BI_2(s) \rightarrow CH_3NH_3BI_3(s)$.¹⁹⁸ Eles são apresentados na Figura 26 (b e c). Os resultados sugerem que os polimorfos M, N e O associados à estrutura cúbica do $MAPbI_3$ e do $MASnI_3$ são aproximadamente degenerados com relação à entalpia de reação. Ademais, eles também indicam que o $MAPbI_3$ é termodinamicamente favorecido pela rota de síntese considerada, uma vez que $\Delta_f H(MAPbI_3) < \Delta_f H(MASnI_3)$. Já no caso da estrutura tetragonal do $MAGeI_3$ e do $MASiI_3$, o polimorfo O é consideravelmente menos estável que os outros, verificando-se que para o $MAPbI_3$ e o $MASnI_3$ nas estruturas cúbica e tetragonal, a configuração platônica centrossimétrica (N) é menos estável que os polimorfos M e O. Isso sugere que rotações relativas entre octaedros adjacentes, descentralizações dos metais B em seu interior, assim como distorções desses octaedros com relação à forma platônica contribuam para a formação de mínimos termodinâmicos locais associados à estabilização dos materiais. Já no caso do $MAGeI_3$ e do $MASiI_3$, os resultados indicam que a formação do polimorfo O não é favorável pela rota de síntese aqui considerada.

Conforme pode ser constatado nos painéis (d-s) da Figura 26, verifica-se um fechamento do *bandgap* ao comparar os polimorfos M (linhas azuis) e N (linhas vermelhas) para ambas as estruturas cúbica e tetragonal. Ademais, o efeito BR é completamente suprimido no MBV e no MBC mediante a centralização dos átomos B no interior de seus respectivos octaedros. O fechamento do *band gap* para os polimorfos N justifica-se pela elevada hibridização *sp* de caráter antiligante dos orbitais atômicos próximos ao topo da banda de valência quando os

FIGURA 26. (a) Configurações relaxada não centrossimétrica (M), platônica centrossimétrica (N) e platônica *tilted* centrossimétrica (O) e suas entalpias de síntese ($\Delta_f H$) para as estruturas (b) cúbicas e (c) tetragonais. (d-s) Estruturas de bandas para as perovskitas MASiI_3 , MAGeI_3 , MASnI_3 e MAPbI_3 nas estruturas cúbicas (M, $a^+a^+a^+$; N, $a^0a^0a^0$; O, $a^0b^+b^+$) e tetragonais (M, $a^0b^+c^-$; N, $a^0a^0a^0$; O, $a^0a^0c^-$). As energias são reportadas com relação à energia do máximo da banda de valência (MBV). As estruturas de bandas para a configuração cúbica platônica *tilted* centrossimétrica (supercélula $2 \times 2 \times 2$) foram obtidas através da técnica *unfolding* de bandas para recuperar as estruturas de bandas efetivas nas respectivas células unitárias usando o código BandUp.¹⁹²



FONTE: O autor (2024).

ângulos B–I–B são iguais a 180° .²⁰⁴ A maior hibridização faz as energias dos orbitais cristalinos correspondentes ficarem mais próximas ao nível do vácuo. Uma vez que os estados eletrônicos próximos ao fundo da banda de condução são principalmente de caráter não ligante – sofrendo

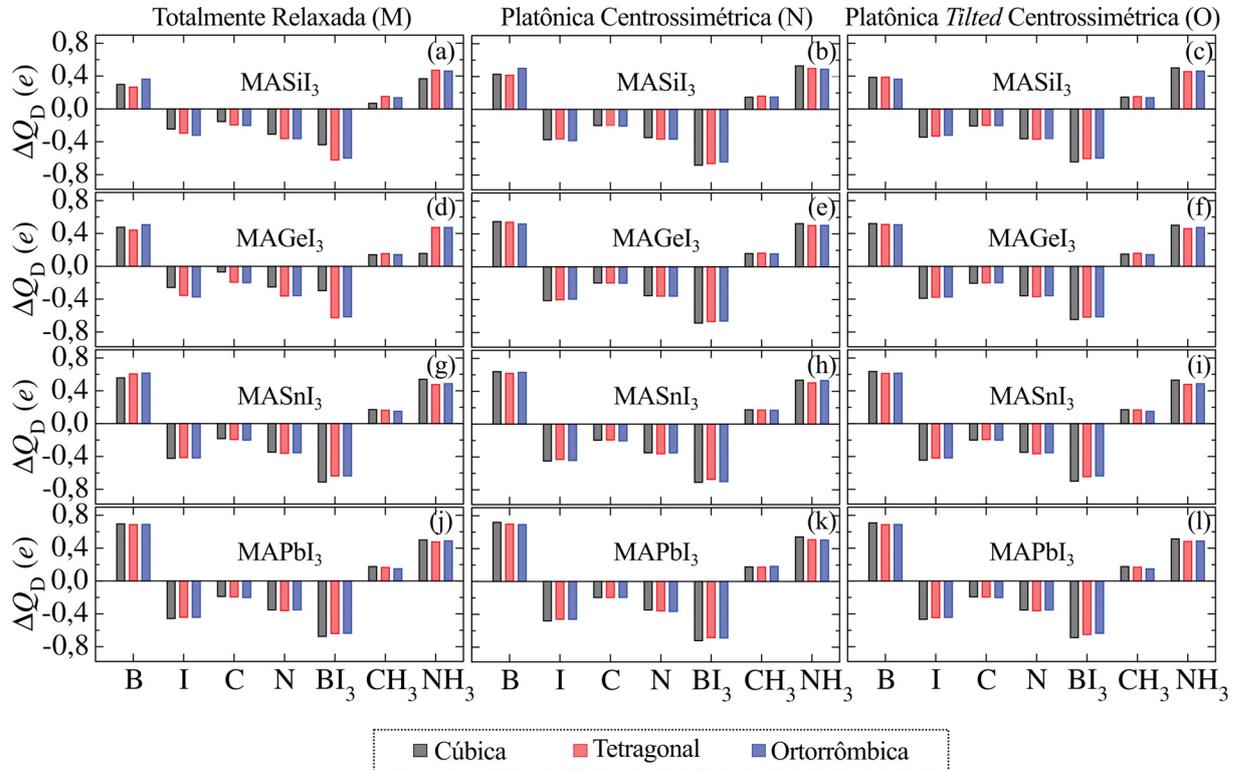
em menor grau os efeitos da hibridização – uma diminuição na magnitude da energia do *gap* das perovskitas MABl_3 é observada. A mesma tendência para a energia do *gap* também foi observada para a estrutura ortorrômbica desses materiais mediante a mudança de suas estruturas seguindo $a^-b^+c^-$ (linhas azuis) $\rightarrow a^0a^0a^0$ (linhas vermelhas), como mostrado na Figura A.10.1.1 (Apêndice A.10). Entretanto, uma vez que as estruturas ortorrômbicas totalmente relaxadas (polimorfo M) são centrossimétricas com relação ao metal B em seu ambiente de coordenação local (distâncias B–I, Tabela 2), o efeito BR é completamente suprimido para tais estruturas.

Ao analisar os dados associados aos polimorfos O na Figura 26, é possível notar que a rotação relativa entre octaedros adjacentes ao longo do plano equatorial da estrutura cúbica é suficiente para aproximar suas energias do *gap* àquelas dos polimorfos M para o MAPbI_3 . Já para os demais compostos, rotações em uma segunda direção também são requeridas. Tais constatações reforçam o efeito colaborativo da descentralização de B, do SOC e das rotações relativas entre octaedros adjacentes sobre as propriedades eletrônicas dos compostos analisados. Constatações similares também são válidas para as estruturas tetragonais e ortorrômbicas. Além disso, através da análise de população de cargas DDEC6 (Figura 27),¹⁸⁸ descobriu-se que a polarização de cargas das ligações B–I é invariante para os polimorfos M, N e O em todas as estruturas das HPs estudadas nesta seção. Isso reforça o papel da descentralização do cátion B no aparecimento do efeito BR em tais materiais, enquanto que sua supressão é alcançada mediante a centralização do cátion B em seus respectivos sítios – como é mostrado esquematicamente na Figura 25 (a e b).

5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

No presente capítulo apresentou-se uma investigação abrangente e detalhada acerca das correlações entre o polimorfismo estrutural e o aparecimento/supressão do efeito BR nas HPs MABl_3 , cujos resultados para as energias do *gap* foram comparáveis aos seus respectivos referenciais experimentais (Figura 24). Mostrou-se a conexão entre o SOC do cátion B (Si, Ge, Sn, Pb) e sua descentralização no interior dos octaedros Bl_3 com o aparecimento do efeito BR nos materiais estudados, nos quais as estruturas platônicas centrossimétricas apresentam uma supressão completa do referido efeito. Embora rotações relativas entre octaedros nos polimorfos platônicos *tilted* centrossimétricos sejam fundamentais para a abertura das energias do *gap*, não são suficientes para o surgimento do efeito BR. Em contrapartida, os resultados da análise de população de cargas DDEC6 sugerem que a polarização de cargas entre os pares B–I é invariante para todos os polimorfos analisados, levando à conclusão que as distorções estruturais associadas ao aparecimento do efeito BR advêm da quebra de simetria ocorrendo mediante a descentralização dos metais B com relação às suas respectivas posições de Wyckoff. Dessa forma, os resultados aqui apresentados contribuem para o projeto de HPs visando sua aplicação em células solares de elevada eficiência, uma vez que caracterizam parâmetros diretamente correlacionados com o ajuste de sua energia do *gap* e do prolongamento do tempo de vida dos

FIGURA 27. Cargas parciais calculadas para B, I, C, N, BI_3 , CH_3 e NH_3 através do método DDEC6¹⁸⁸ para as perovskitas MAPbI_3 , MASnI_3 , MAGeI_3 e MASiI_3 nas configurações totalmente relaxada (M), platônica centrossimétrica (N) e platônica *tilted* centrossimétrica (O).



FONTE: O autor (2024).

portadores de carga fotogerados.

6 POLIMORFISMO ESTRUTURAL E AS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DAS PEROVSKITAS TOTALMENTE INORGÂNICAS

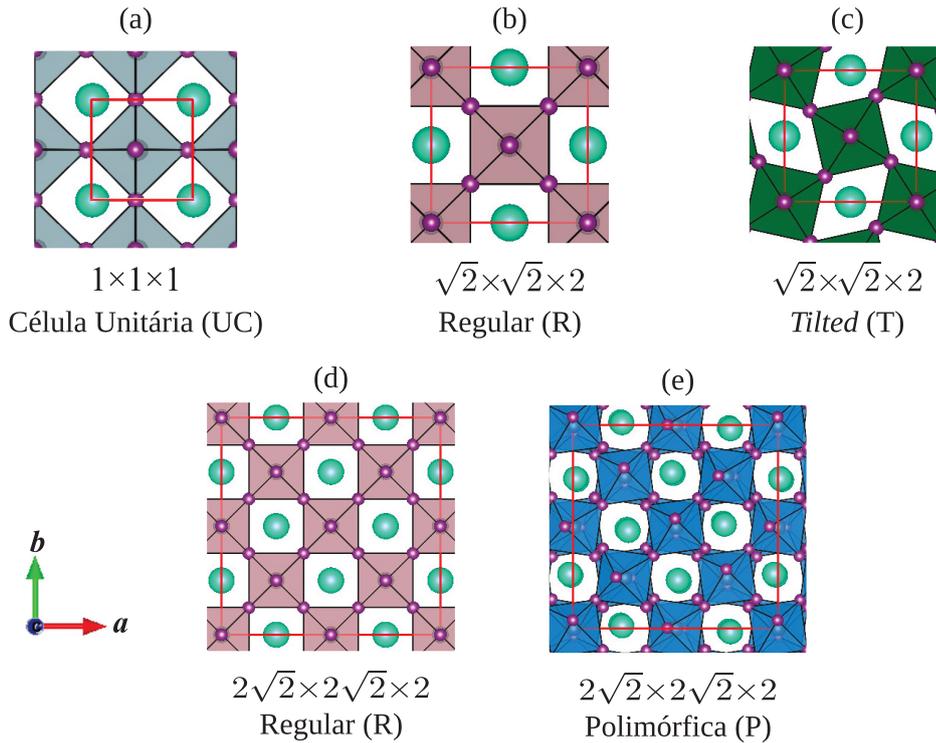
Neste capítulo são apresentados os resultados referentes ao impacto do polimorfismo estrutural sobre a estabilidade energética, coeficientes de absorção e energias do *gap* das HPs inorgânicas CsBX₃ (B = Ge, Sn e Pb; X = Cl, Br e I).¹⁵³ Tal estudo possui lugar primordial no atual estado da arte desses materiais, haja visto que a presença de cátions orgânicos nas HPs foi apontada como uma das causas de sua instabilidade frente ao calor, umidade e oxigênio.⁸⁷⁻⁸⁹ Nesse contexto, materiais completamente inorgânicos apresentaram estabilidade ambiental significativamente melhor, revelando seu potencial concernente ao aumento da durabilidade de dispositivos baseados em HPs sob condições apropriadas.^{33,90,205,206} Os resultados aqui discutidos estão publicados no *Journal of Physical Chemistry C*, 2022, v. 126, n. 4, p. 2131-2140.¹⁵³

6.1 ENERGIA TOTAL, CONFIGURAÇÕES POLIMÓRFICAS E COEFICIENTE DE ABSORÇÃO ÓPTICA

O polimorfismo estrutural da fase cúbica das perovskitas CsBX₃ (B = Ge, Sn e Pb; X = Cl, Br e I) foi estudado empregando três tamanhos de célula, respectivamente, 1×1×1 (célula cúbica primitiva ou *Unit Cell* – UC), $\sqrt{2}\times\sqrt{2}\times 2$ e $2\sqrt{2}\times 2\sqrt{2}\times 2$ (supercélulas). Para as UCs, a estrutura dos compostos CsBX₃ foi otimizada permitindo que todas as coordenadas atômicas internas da célula, seus vetores de rede e volume relaxassem para a configuração de menor energia potencial. A partir das UCs otimizadas, as supercélulas $\sqrt{2}\times\sqrt{2}\times 2$ e $2\sqrt{2}\times 2\sqrt{2}\times 2$ foram geradas, construindo-se duas configurações para cada expansão. Nomearam-se configurações regulares (R) aquelas cuja simetria é descrita pelo grupo espacial $Pm\bar{3}m$, sendo atribuídas à fase cúbica das HPs por meio de experimentos de DRX.^{41,207} Designaram-se por configurações *tilted* (T) aquelas construídas a partir das configurações R nas supercélulas $\sqrt{2}\times\sqrt{2}\times 2$ rotacionando seus octaedros em fase ao redor da direção apical (direção *c*, $a^0a^0c^+$ na notação de Glazer).^{50,186} Configurações polimórficas (P) foi o termo utilizado para identificar aquelas construídas a partir de R nas supercélulas $2\sqrt{2}\times 2\sqrt{2}\times 2$, deslocando-se aleatoriamente os átomos Cs, B e X na direção de todos os seus eixos cristalográficos.³⁸ As configurações R foram otimizadas permitindo a relaxação das coordenadas internas e dos vetores de rede de suas supercélulas. Para as configurações T e P os vetores de rede foram mantidos fixos, permitindo-se somente a variação dos graus de liberdade internos da supercélula durante a relaxação estrutural. Representações da célula cúbica primitiva (UC) e das supercélulas – com suas respectivas configurações atômicas UC, regular (R), *tilted* (T) e polimórfica (P) – são apresentadas na Figura 28.

Todos os cálculos de energia total e otimização estrutural foram executados utilizando o formalismo da DFT,^{98,99} empregando a aproximação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)¹³⁴ para

FIGURA 28. Representação das configurações utilizadas para investigar o polimorfismo estrutural da fase cúbica (α) das HPs CsBX_3 ($B = \text{Ge, Sn e Pb}$; $X = \text{Cl, Br e I}$). (a) Célula cúbica primitiva (UC), (b) supercélula $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ – configuração regular (R), (c) supercélula $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ – configuração *tilted* (T), (d) supercélula $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2} \times 2$ – configuração regular (R) e (e) supercélula $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2} \times 2$ – configuração polimórfica (P). As células associadas a cada configuração são indicadas em vermelho. Os átomos Cs são indicados em verde turquesa, os átomos X em roxo e os átomos B se encontram dentro dos octaedros, representados nas cores cinza, vermelho acinzentado, verde ou azul, dependendo da estrutura mostrada.



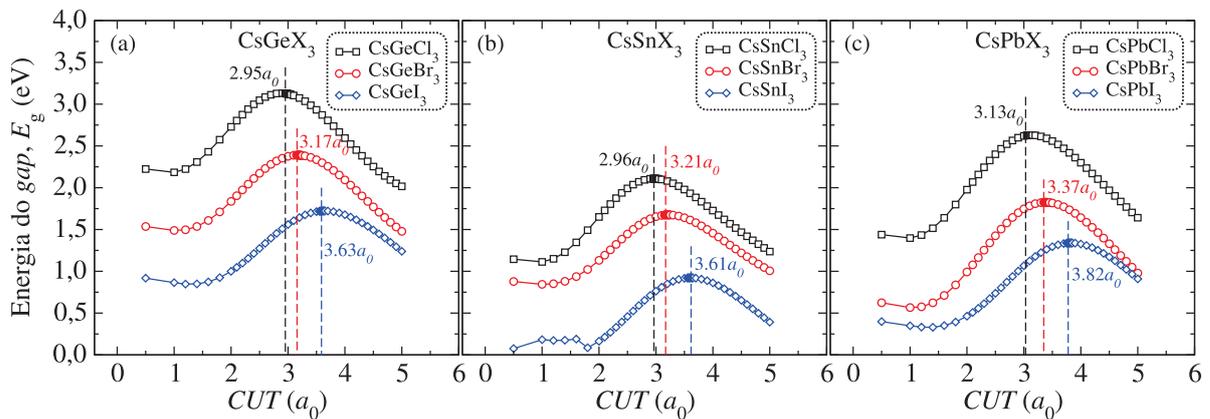
FONTE: O autor (2024).

o funcional $E_{xc}[\rho]$. As equações de KS foram resolvidas usando o método PAW implementado no código VASP,¹⁴⁹ tratando-se explicitamente os seguintes elétrons de valência: Cs ($5s^2, 5p^6, 6s^1$), Pb ($5s^2, 5d^{10}, 6s^2, 6p^2$), Sn ($4d^{10}, 5s^2, 5p^2$), Ge ($3d^{10}, 4s^2, 4p^2$), Cl ($3s^2, 3p^5$), Br ($4s^2, 4p^5$), e I ($5s^2, 5p^5$). O SOC foi considerado tanto para os estados eletrônicos internos (*core*) como para os estados de valência dos átomos. Para integrar sobre a BZ das UCs, uma malha de pontos \mathbf{k} com dimensões $8 \times 8 \times 8$ foi usada para os compostos CsGeBr_3 , CsGeI_3 , CsSnI_3 , CsPbBr_3 e CsPbI_3 , enquanto uma malha de tamanho $9 \times 9 \times 9$ foi utilizada para os compostos CsGeCl_3 , CsSnBr_3 , CsSnCl_3 e CsPbCl_3 . As mesmas densidades de pontos \mathbf{k} foram empregadas para integrar sobre as BZs das expansões em supercélulas, empregando-se em todos os casos uma energia de corte de 430 eV para as ondas planas. Como critério de convergência para a energia total, o valor $1,0 \times 10^{-5}$ eV foi adotado. As forças de Hellmann-Feynman sobre cada átomo foram relaxadas até serem menores que $0,010 \text{ eV \AA}^{-1}$.

Para calcular as energias do *gap* e os coeficientes de absorção óptica das perovskitas CsBX_3 , a correção de quasipartícula DFT-1/2¹⁵⁴ foi empregada. Em sua implementação, meio

elétron foi removido do estado np dos átomos de halogênio X na fórmula CsBX_3 . Os resultados referentes à otimização do parâmetro CUT (Equação 4.69) são mostrados na Figura 29. O critério variacional utilizado foi a maximização da energia do gap para cada composição analisada.

FIGURA 29. Otimização do parâmetro CUT associado à função de corte $\Theta(\mathbf{r}, CUT)$ (Equação 4.69) para os compostos das séries (a) CsGeX_3 , (b) CsSnX_3 , e (c) CsPbX_3 – utilizando o protocolo DFT-1/2+SOC.



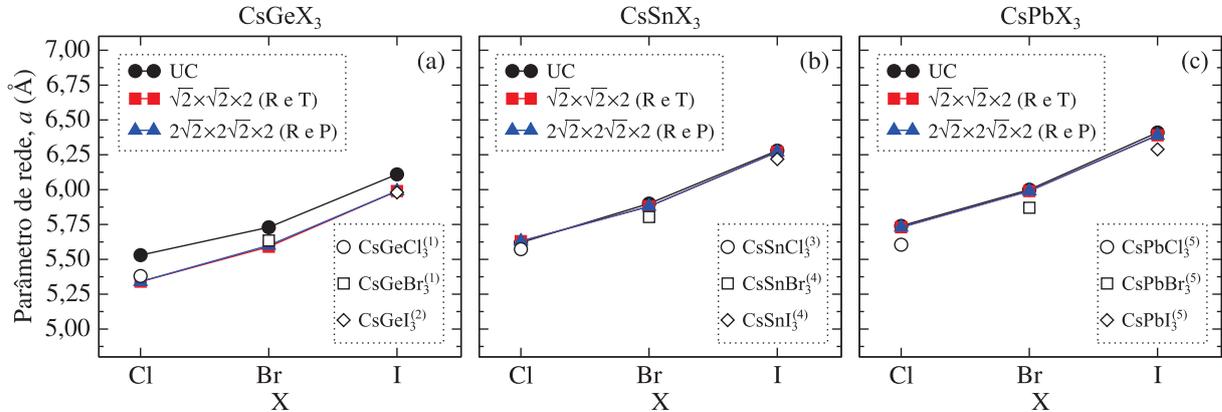
FONTE: O autor (2024).

6.2 ANÁLISE ESTRUTURAL

Os parâmetros de rede (a) calculados para todas as composições químicas analisadas neste trabalho são apresentados na Figura 30. De acordo com ela, os valores de a aumentam de acordo com a tendência de aumento dos raios atômicos dos cátions B e dos ânions X, ou seja, $\text{CsGeX}_3 < \text{CsSnX}_3 < \text{CsPbX}_3$ para $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ou I}$, e $\text{CsBCl}_3 < \text{CsBBr}_3 < \text{CsBI}_3$ para $B = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{ou Pb}$. Os resultados também correlacionam-se com as diferenças percentuais entre os raios atômicos referentes ao Pb e ao I, uma vez que Sn (Ge) é cerca de 7,56 % (38,66 %) menor que Pb, enquanto Br (Cl) é aproximadamente 10,91 % (17,73 %) menor que I.²⁰⁸ Tendências similares com relação aos raios atômicos de B também foram constatadas para as HPs híbridas, como discutido no capítulo anterior. O valores calculados de a também estão em excelente acordo com seus referenciais experimentais,^{12, 15, 40, 209–212} apresentando desvios percentuais absolutos menores que 3 %, como mostrado na Tabela 3. De modo geral, menores desvios tendem a ser observados ao aumentar o tamanho da célula de UC para $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ ($2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2} \times 2$). Isso é evidente na série de compostos CsGeCl_3 , CsGeBr_3 e CsGeI_3 , com os valores de a para as suas UCs apresentando desvios relativos aos valores experimentais iguais a 2,79 %, 1,69 % e 2,17 %, respectivamente. Já nas supercélulas $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2} \times 2$, tais desvios são reduzidos para $-0,74$ %, $-0,62$ %, e $0,17$ %, com tendências similares sendo verificadas para os compostos CsSnX_3 e CsPbX_3 .

A caracterização dos arranjos estruturais presentes nas configurações R, T e P de cada composto estudado neste capítulo foi feita através da análise do perfil de suas funções de distribuição radial ($g(r)$). Para calculá-la, um programa foi escrito localmente na linguagem C.

FIGURA 30. Parâmetros de rede para a célula unitária (UC) e as supercélulas das HPs CsBX_3 , nas configurações regular (R), *tilted* (T) e polimórfica (P). (a) CsGeX_3 , (b) CsSnX_3 e (c) CsPbX_3 ($X = \text{Cl, Br e I}$). Valores experimentais: (1) ref.12, (2) ref. 15, (3) ref.212, (4) ref. 209, 211, (5) ref.40, 210.



FONTE: O autor (2024).

TABELA 3. Desvios percentuais dos parâmetros de rede calculados com relação aos valores experimentais de referência para todas as composições químicas e tamanhos de célula analisados para as perovskitas CsBX_3 .

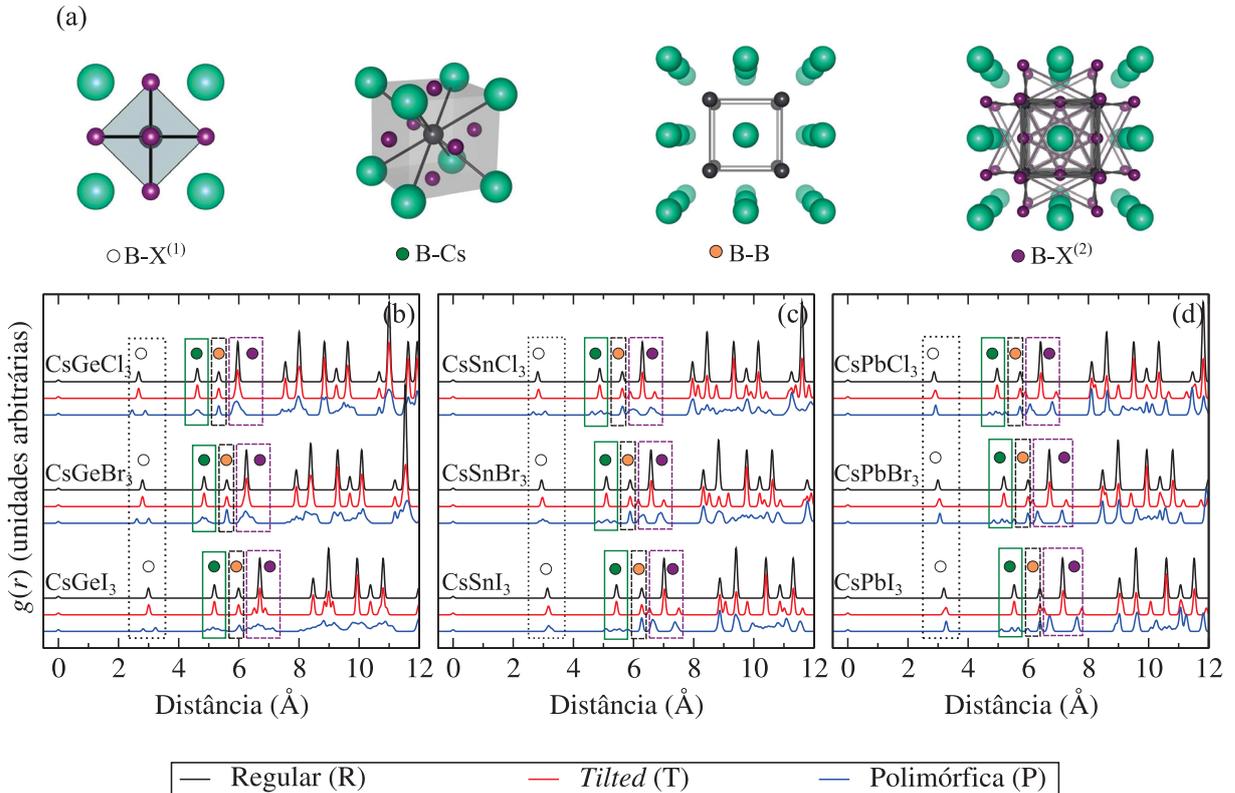
Sistema	Desvio Percentual (%)		
	UC	$\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$	$2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2} \times 2$
CsGeCl_3	2,79	-0,74	-0,74
CsGeBr_3	1,69	-0,80	-0,62
CsGeI_3	2,17	0,17	0,17
CsSnCl_3	0,84	1,02	1,02
CsSnBr_3	1,65	1,31	1,31
CsSnI_3	0,98	0,82	0,82
CsPbCl_3	2,41	2,23	2,23
CsPbBr_3	2,21	2,04	2,04
CsPbI_3	1,92	1,61	1,61

FONTE: O autor (2024).

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 31 (b-d), sendo os cátions B em cada estrutura tomados como referenciais para o cálculo das $g(r)$. Para auxiliar a interpretação dos resultados, destacam-se nesses gráficos os intervalos associados às distâncias B–X, B–B e B–Cs que são esquematizadas no painel (a).

A análise da Figura 31 permite verificar que as configurações R são caracterizadas por perfis de $g(r)$ com distâncias entre pares bem definidas, o que está relacionado com o fato de seus arranjos estruturais locais serem baseados em octaedros platônicos (cuboctaedros arquimedianos). Em tais arranjos, os átomos B (Cs) encontram-se completamente centralizados com relação às suas posições de Wyckoff. Ademais, todos os ângulos B–X–B nessas configurações possuem

FIGURA 31. (a) Representações das combinações de pares para B–X⁽¹⁾ (primeiros vizinhos), B–Cs, B–B e B–X⁽²⁾ (segundos vizinhos). (b-d) Funções de distribuição radial, $g(r)$, calculadas para todas as HPs inorgânicas em suas configurações regular (R, $a^0a^0a^0$), *tilted* (T, $a^0a^0c^+$) e polimórfica (P, por exemplo, $a^-b^-c^+$). As combinações de cada um dos pares mostrados em (a) são indicadas nos gráficos (b-d) por retângulos pontilhados ou tracejados com os respectivos símbolos.



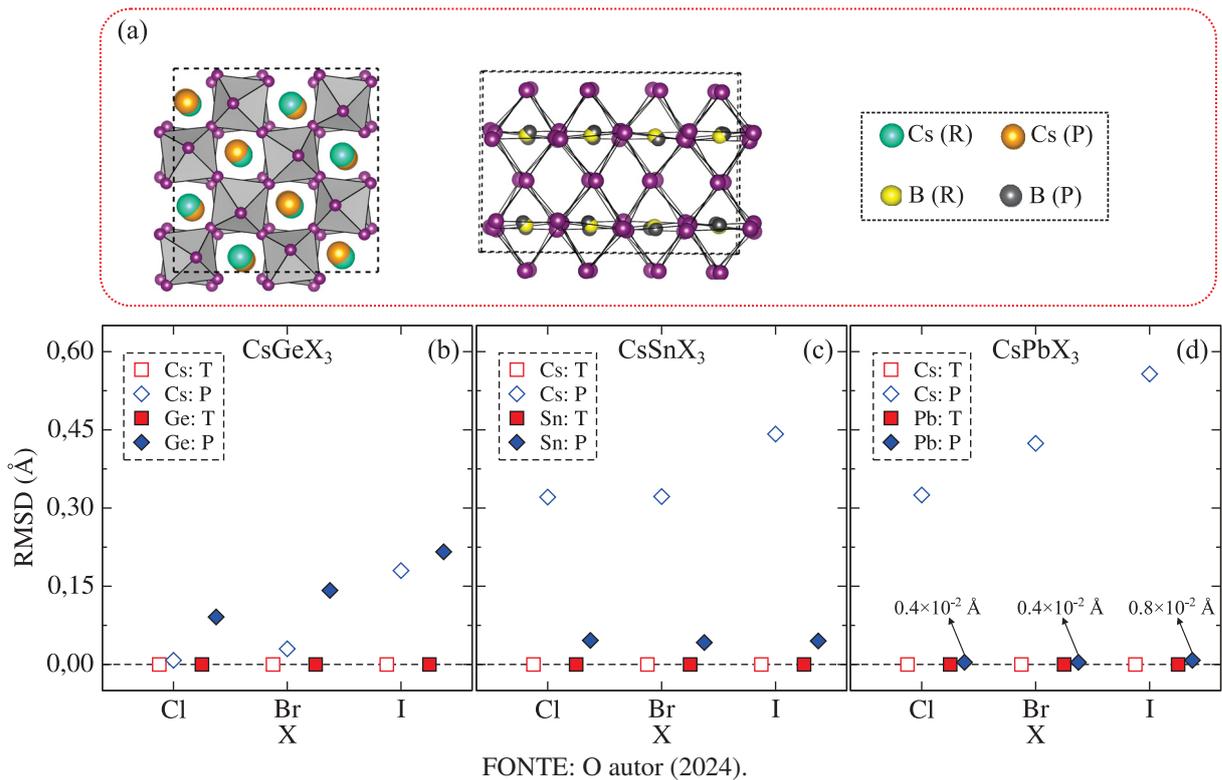
FONTE: O autor (2024).

o valor de 180° ($a^0a^0a^0$ na notação de Glazer), o que permite que elas possam ser tomadas como referenciais para analisar os arranjos estruturais de menor simetria encontrados em T e P. Nesse contexto, rotações relativas em fase dos octaedros nas configurações T ($a^0a^0c^+$ na notação de Glazer) são caracterizadas pelo desdobramento dos picos localizados nos intervalos B–X⁽²⁾ em tripletos. Já os pares associados às distâncias identificadas como B–X⁽¹⁾ não são afetados significativamente por tais rotações. Isso indica que nas configurações T os metais B encontram-se centralizados no interior dos octaedros BX₃, assemelhando-se nesse aspecto às configurações R. Por outro lado, as configurações P tendem a mostrar descentralizações características dos cátions B, distorções dos octaedros com relação à sua forma platônica e deslocamentos dos cátions Cs no interior das cavidades cuboctaédricas. Isso é evidenciado pelos perfis de suas $g(r)$ apresentando superposições e alargamentos de picos (com relação às $g(r)$ das estruturas R) que são consideráveis em todos os intervalos destacados no painel (a).

Para quantificar o impacto dos arranjos estruturais locais mencionados acima sobre a descentralização dos átomos B (Cs) no interior dos octaedros (cuboctaedros) das HPs, o RMSD de T e P com relação a R foi calculado para cada composição química. Para isso, fez-se o uso

do protocolo ArbAlign,¹⁸² baseando-se na melhor sobreposição de um conjunto particular de posições atômicas (B e Cs em T ou P) com relação a um conjunto de referência (B e Cs em R). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 32.

FIGURA 32. (a) Representações gráficas dos deslocamentos (descentralizações) das espécies Cs e B nas configurações T e P com relação à configuração R (centralizada). Quantificação da descentralização de B e de Cs para os compostos (b) CsGeX₃, (c) CsSnX₃ e (d) CsPbX₃ através da raiz quadrada do desvio quadrático médio (RMSD), calculada com o uso do protocolo ArbAlign.¹⁸²



Conforme evidenciado por meio da análise de $g(r)$, todas as configurações T apresentam $\text{RMSD} \sim 0,0 \text{ \AA}$, dado o impacto pouco significativo que rotações relativas entre octaedros adjacentes têm sobre as descentralizações dos cátions B e Cs em seus respectivos sítios. Por outro lado, observa-se que nas configurações P dos compostos CsGeX₃, a descentralização dos átomos Ge é mais pronunciada que aquela dos átomos Sn nas configurações correspondentes aos compostos CsSnX₃. Isso se correlaciona de forma direta com o fato do raio atômico do Ge ser menor que o do Sn. Nessa circunstância, ambas as HPs CsGeX₃ e CsSnX₃ também revelam o importante papel da dimensão dos átomos de halogênio sobre o volume da cavidade cuboctaédrica ocupada pelos átomos de Cs, uma vez que seus deslocamentos médios no interior de tais cavidades aumentam à medida que o raio atômico de X aumenta (Cl < Br < I).

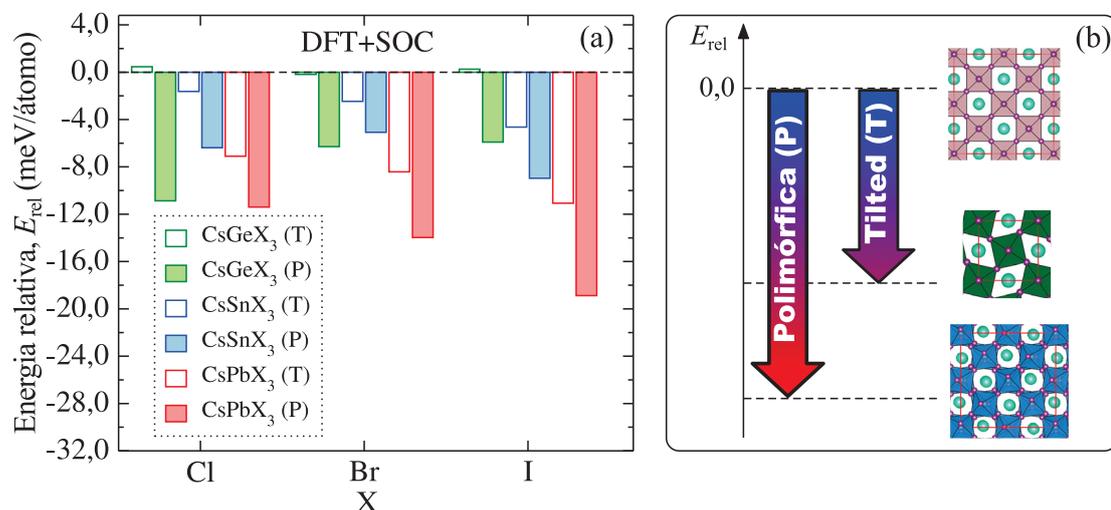
As magnitudes dos deslocamentos dos cátions B no interior dos octaedros BX₃ correlacionam-se inversamente com o aumento do seu raio atômico na sequência Ge < Sn < Pb, dado que o volume dentro de tais octaedros é melhor preenchido à medida que o raio atômico aumenta. Assim, o RMSD associado ao Pb é pequeno para todos os compostos CsPbX₃ (da ordem

de $1,0 \times 10^{-2} \text{ \AA}$), indicando que a descentralização de Pb seja uma contribuição secundária para o polimorfismo estrutural dessas perovskitas quando comparada com os deslocamentos dos átomos Cs nas cavidades cuboetaédricas. Ao mesmo tempo, o RMSD associado ao Cs aumenta na sequência $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Isso evidencia que o maior raio atômico do halogênio aumenta o espaço interno disponível para a mobilidade do Cs. Com base nos resultados apresentados até aqui, fica evidente que a composição química tem um papel bastante crítico sobre os arranjos estruturais que predominam na formação da fase cúbica polimórfica dos materiais analisados. Isso pode ser correlacionado diretamente com os resultados do capítulo anterior para as HPs híbridas, no qual observou-se que a combinação da descentralização do cátion B com a presença de energias de SOC elevadas (como aquelas de Pb e I) são cruciais para a intensificação do efeito BR, o que pode impactar diretamente o desempenho das SCs baseadas nesses materiais.¹⁹⁸

6.3 ANÁLISE DA ENERGIA RELATIVA

Para verificar a estabilidade termodinâmica das configurações T e P com relação às suas contrapartes R, calcularam-se suas respectivas energias relativas (E_{rel}). Para isso, a expressão $E_{\text{rel}} = (E_{\text{P,T}} - E_{\text{R}})/N$ foi utilizada, na qual $E_{\text{P,T}}$ é a energia total da configuração T (ou P), E_{R} é sua contraparte na configuração R e N é o número de átomos na respectiva supercélula. Fisicamente, a análise de E_{rel} permite verificar a estabilidade relativa das configurações T e P tomando como referência suas correspondentes configurações R, o que possibilita averiguar como as contribuições estruturais locais discutidas anteriormente estabilizam a fase cúbica polimórfica das HPs CsBX_3 . Os valores de E_{rel} calculados para as estruturas T e P dos compostos CsGeX_3 , CsSnX_3 e CsPbX_3 para todos os halogênios $\text{X} = \text{Cl, Br e I}$ são apresentados na Figura 33.

FIGURA 33. (a) Energias relativas das configurações T e P com relação às suas correspondentes R, calculadas com o protocolo DFT+SOC, para os compostos CsGeX_3 , CsSnX_3 e CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br e I}$). (b) Esquema da estabilização promovida pelo aumento do número de graus de liberdade associados aos arranjos estruturais locais contidos na estrutura cúbica das HPs na sequência $\text{R} \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{P}$.



FONTE: O autor (2024).

Como esquematizado na Figura 33 (b), verifica-se que todas as configurações P são mais estáveis que suas correspondentes R e T para todos os compostos analisados. Dessa forma, os resultados revelam que as contribuições associadas aos arranjos estruturais locais nas estruturas P, tais como descentralizações dos átomos B, rotações relativas entre octaedros adjacentes e desordens posicionais de Cs, têm um papel importante na estabilidade energética dos materiais investigados. Isso torna-se evidente quando as magnitudes de E_{rel} de T e P são comparadas, por exemplo, entre os compostos da série CsGeX_3 . Suas configurações T – caracterizadas principalmente por rotações dos octaedros no plano equatorial (ab) – são praticamente degeneradas com relação à energia da configuração de alta simetria R, dado seus valores de $E_{\text{rel}} \approx 1$ meV/átomo. Por outro lado, as configurações P da série CsGeX_3 são mais favoráveis, as quais apresentam magnitude de E_{rel} decrescente na sequência $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$. A estabilidade conferida para essas configurações é devida à descentralização dos átomos Ge e Cs em seus respectivos sítios (como mostrado na Figura 32), além de contribuições associadas às distorções de seus octaedros com relação à forma platônica (como mostrado na Figura 31 no intervalo associado às distâncias $\text{B}-\text{X}^{(1)}$). Uma vez que o Ge é 61,17% menor que o Cs,²⁰⁸ cavidades cuboctaédricas mais compactas estão associadas às estruturas cristalinas dos compostos CsGeX_3 . Dessa maneira, quando o raio atômico de X diminui, embora as distorções sejam menores em magnitude para CsGeCl_3 , elas afetam mais pronunciadamente a estabilidade energética desse material quando comparado ao CsGeI_3 , uma vez que a estrutura cristalina do CsGeCl_3 é mais compacta que a do CsGeI_3 .

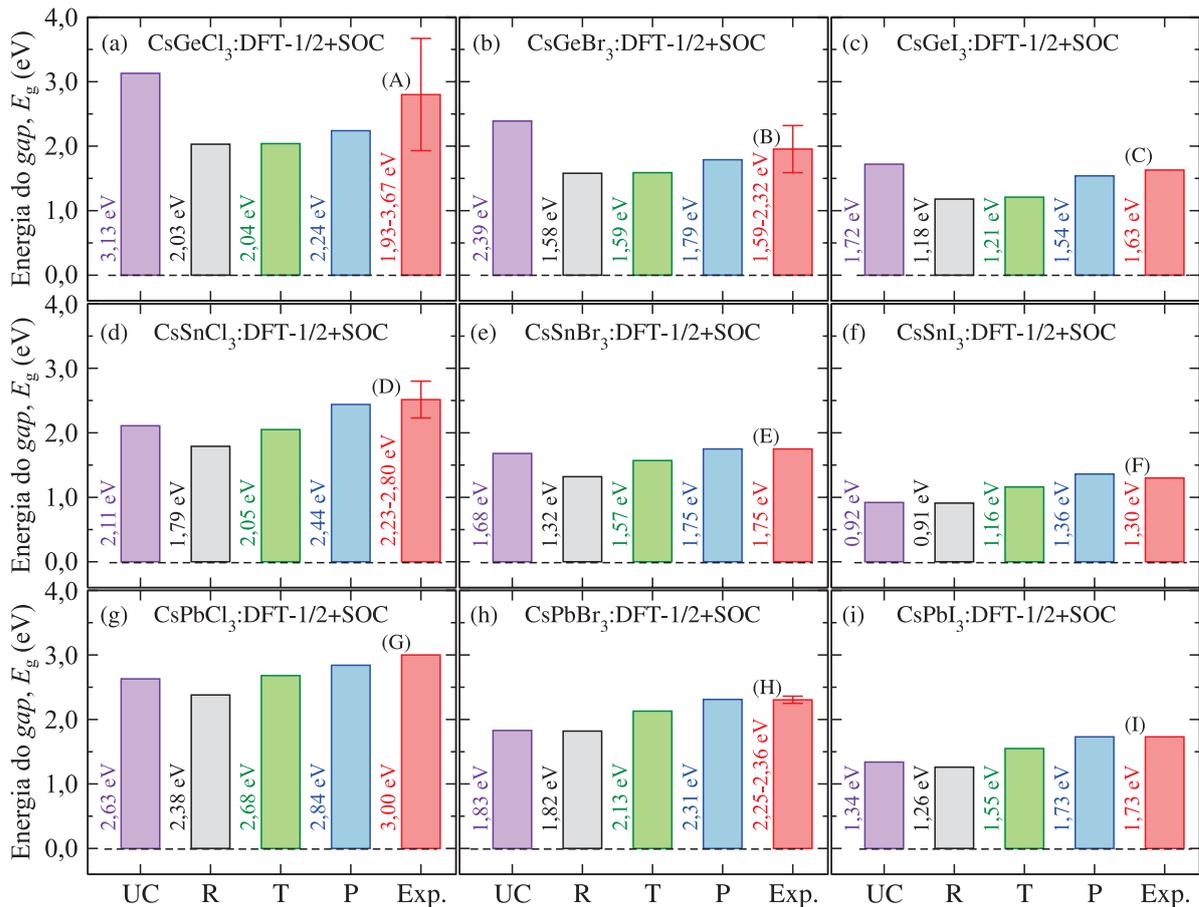
Em oposição ao que ocorre para as HPs CsGeX_3 , a magnitude de E_{rel} de P (e T) para a série de compostos CsPbX_3 aumenta na sequência $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$. Isso destaca a importância de rotações relativas entre octaedros adjacentes, em conjunto com a descentralização dos átomos Cs nas configurações P, na estabilização dos compostos dessa série (visto que, em módulo, $E_{\text{rel}}(\text{P}) > E_{\text{rel}}(\text{T})$). Para a série de compostos CsSnX_3 , $E_{\text{rel}}(\text{T})$ apresenta a mesma tendência verificada para CsPbX_3 , o que é esperado uma vez que Sn é apenas 7,56% menor que Pb. Entretanto, para a configuração P a estabilidade em relação a R aumenta na sequência $\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{I}$, o que sugere que a contribuição energética associada à descentralização dos átomos Sn no interior dos octaedros BX_3 seja maior que aquela associada à descentralização de Cs nas cavidades cuboctaédricas (uma vez que $\text{RMSD}(\text{Cs}) > \text{RMSD}(\text{Sn})$).

6.4 ENERGIAS DO GAP COM O PROTOCOLO DFT-1/2+SOC

As energias do *gap* (E_g) calculadas para as três configurações (R, T e P) das HPs investigadas neste capítulo são mostradas na Figura 34. Como pode ser verificado na Tabela A.10.2.1 do Apêndice A.10, os valores de E_g calculados sem a correção DFT-1/2 (isto é, somente com DFT+SOC) são significativamente subestimados com relação aos referenciais experimentais. Isso destaca a importância de efeitos aproximados de quasipartícula na comparação direta entre teoria e experimentos ao analisar E_g no contexto das HPs como estruturas polimórficas, como

ficará evidente nas discussões se seguem.

FIGURA 34. Energias do gap (E_g) calculadas com o protocolo DFT-1/2+SOC para as HPs (a) CsGeCl₃, (b) CsGeBr₃, (c) CsGeI₃, (d) CsSnCl₃, (e) CsSnBr₃, (f) CsSnI₃, (g) CsPbCl₃, (h) CsPbBr₃ e (i) CsPbI₃ em R, T e P. Os valores experimentais para cada composição são indicados pelas barras em vermelho, sendo tomados das referências (A e B) 12, (C) 15, (D) 11, (E) 16, 213, (F) 202, (G) 17, (H) 17, 214 e (I) 18.



FONTES: O autor (2024).

Os dados presentes na Figura 34 mostram o efeito colaborativo que os arranjos estruturais locais presentes nos materiais analisados têm sobre suas correspondentes energias do gap . Isso é evidenciado ao comparar os valores de E_g calculados para as configurações UC, R, T e P com os valores experimentais de referência. Entretanto, efeitos da quebra de simetria dos octaedros sobre E_g já são revelados mesmo comparando alguns dos resultados calculados para as configurações UC com aqueles advindos das configurações R. Os octaedros de CsGeX₃ nas configurações UC, por exemplo, apresentam o Ge consideravelmente descentralizado com relação às suas correspondentes R, enquanto tal descentralização é suprimida nas UC dos compostos CsSnX₃ e CsPbX₃ (Tabela A.10.2.2 no Apêndice A.10). Isso explica o fato dos valores de E_g para as estruturas UC serem superestimados com relação aos seus referenciais experimentais (barras vermelhas na Figura 34) para os compostos CsGeX₃, enquanto são subestimados para CsSnX₃ e CsPbX₃. Uma segunda diferença entre as configurações UC e R é a ligeira contração dos

parâmetros de rede dessas últimas, levando a um fechamento do *bandgap* que está relacionado com as diferenças entre seus respectivos valores de a (Figura 30).

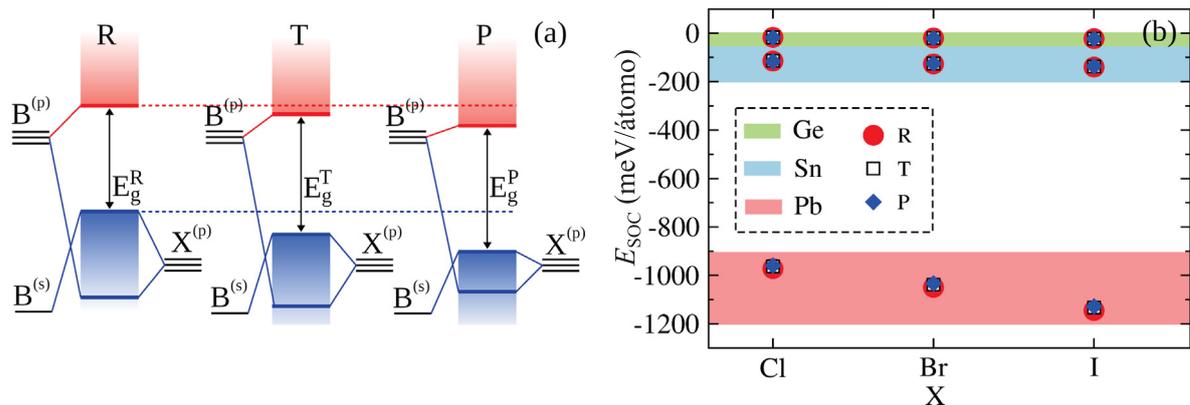
Através dos cálculos aqui realizados, descobriu-se que os valores de E_g convergem para seus referenciais experimentais na sequência $R \rightarrow T \rightarrow P$ para todas as HPs. Como pode ser observado na Figura 34, os valores experimentais para as energias do *gap* das HPs CsGeCl_3 ,¹² CsGeBr_3 ,¹² CsSnCl_3 ,¹¹ e CsPbBr_3 ^{17,214} são reportados na literatura dentro de um intervalo de valores, os quais são indicados por meio de barras de erro nos painéis (a), (b), (d) e (h). Para as demais HPs, um único valor foi encontrado. Assim, é evidente que todas as configurações R dos compostos CsBX_3 têm seu valor de E_g subestimado com relação aos valores experimentais. Contudo, rotações relativas entre octaedros adjacentes presentes nas configurações T provocam a abertura de E_g , o que se deve ao aumento do comprimento médio das ligações B–X ao longo do plano equatorial (ab). Enquanto os valores de E_g para as configurações T de CsGeCl_3 e CsGeBr_3 se aproximam dos limites inferiores associados aos intervalos experimentais – apresentando somente uma pequena abertura de E_g com relação às configurações R (gráficos (a) e (b)) – CsPbBr_3 mostra o segundo melhor valor de E_g – subestimado apenas em cerca de 5,3 %. Também é claro que esse arranjo estrutural em particular tem menor impacto sobre E_g na série de compostos CsGeX_3 em comparação com as séries CsSnX_3 e CsPbX_3 , o que sugere que as outras contribuições locais presentes nas configurações P também devam ser consideradas.

Ao analisar as configurações P, verifica-se que seus valores de E_g estão em excepcional acordo com os referenciais experimentais. Assim, enquanto os valores de E_g para CsGeCl_3 , CsGeBr_3 , CsSnCl_3 e CsPbBr_3 estão dentro dos intervalos reportados na literatura, para CsSnBr_3 (1,75 eV) e CsPbI_3 (1,73 eV) eles estão em total acordo com as medidas experimentais. A maior diferença verificada é para o CsGeI_3 , com $E_g = 1,54$ eV e cujo desvio percentual do valor experimental é de apenas 5,52 %. Nessa circunstância, os resultados de E_g sugerem que todos os arranjos estruturais locais mencionados neste capítulo – como rotações relativas entre octaedros adjacentes, descentralizações de B e de Cs (reunidos em maior ou menor grau nas estruturas P) – contribuam coletivamente para a abertura do *bandgap* dos materiais investigados. Uma vez que para as HPs totalmente inorgânicas o MBV consiste em orbitais s e p dos átomos BX e o MBC em orbitais p dos átomos B,^{215–218} os resultados sugerem, ainda, que o acoplamento spin-órbita (SOC) seja um fator importante a ser considerado quando as distorções locais aqui mencionadas estão presentes na estrutura cristalina das HPs.¹⁹⁸

No contexto exposto acima, as energias do SOC (E_{SOC}) de B nas fórmulas CsBX_3 apresentam um papel relevante sobre os valores de E_g calculados para as HPs aqui analisadas, contribuindo significativamente para sua melhor concordância com os valores experimentais. A Figura 35 esquematiza os principais orbitais atômicos que participam das bandas de valência e de condução das HPs. Assim, sob o efeito das contribuições dos arranjos estruturais locais e uma contribuição adicional do SOC para os átomos B, a abertura da energia do *gap* segue a sequência $E_g^R \rightarrow E_g^T \rightarrow E_g^P$. Essa última, por sua vez, está em excelente acordo com os referenciais

experimentais. O painel (b) mostra os intervalos nos quais E_{SOC} para os átomos Ge, Sn e Pb estão contidos, sendo eles 17–23 meV/átomo, 113–140 meV/átomo, e 900–1200 meV/átomo, respectivamente, para todas as configurações R, T e P. Valores numéricos adicionais de E_g para todas as HPs, configurações estruturais (UC, R, T e P) e cálculos envolvendo DFT (ou seja, sem SOC), DFT+SOC e DFT-1/2+SOC estão disponíveis no Apêndice A.10 (Tabelas A.10.2.1 e A.10.2.3). Uma vez que a descentralização de B é a principal diferença entre as configurações T e P, observa-se que a correlação existente entre a magnitude do SOC e esse arranjo estrutural de baixa simetria ocasiona uma melhora significativa no valor de E_g em correspondência com seu referencial experimental. Para as HPs CsPbX_3 , os átomos de Pb são menos descentralizados do que os átomos Ge e Sn em CsGeX_3 e CsSnX_3 , conforme foi mostrado através do RMSD na Figura 32. Entretanto, embora o deslocamento para o Pb seja pequeno, ele ainda é suficiente para amplificar o efeito do SOC sobre os valores de E_g da série CsPbX_3 .

FIGURA 35. (a) Diagrama de níveis de energia esquematizando o MBV e o MBC composto pelos estados $B^{(s,p)}$ e $X^{(p)}$ (orbitais s e p), os quais sofrem influência de arranjos estruturais locais que culminam na abertura da energia do *gap* na sequência $E_g^R \rightarrow E_g^T \rightarrow E_g^P$. (b) Energias do SOC (E_{SOC}) para os átomos B nas configurações R, T e P dos compostos CsGeX_3 , CsSnX_3 e CsPbX_3 ($X = \text{Cl, Br, e I}$).



FONTE: O autor (2024).

6.5 COEFICIENTE DE ABSORÇÃO

Para analisar a influência do polimorfismo estrutural sobre o espectro de absorção dos compostos CsBX_3 na região do UV-visível, seus coeficientes de absorção (α) foram calculados para as configurações R, T e P através da Equação

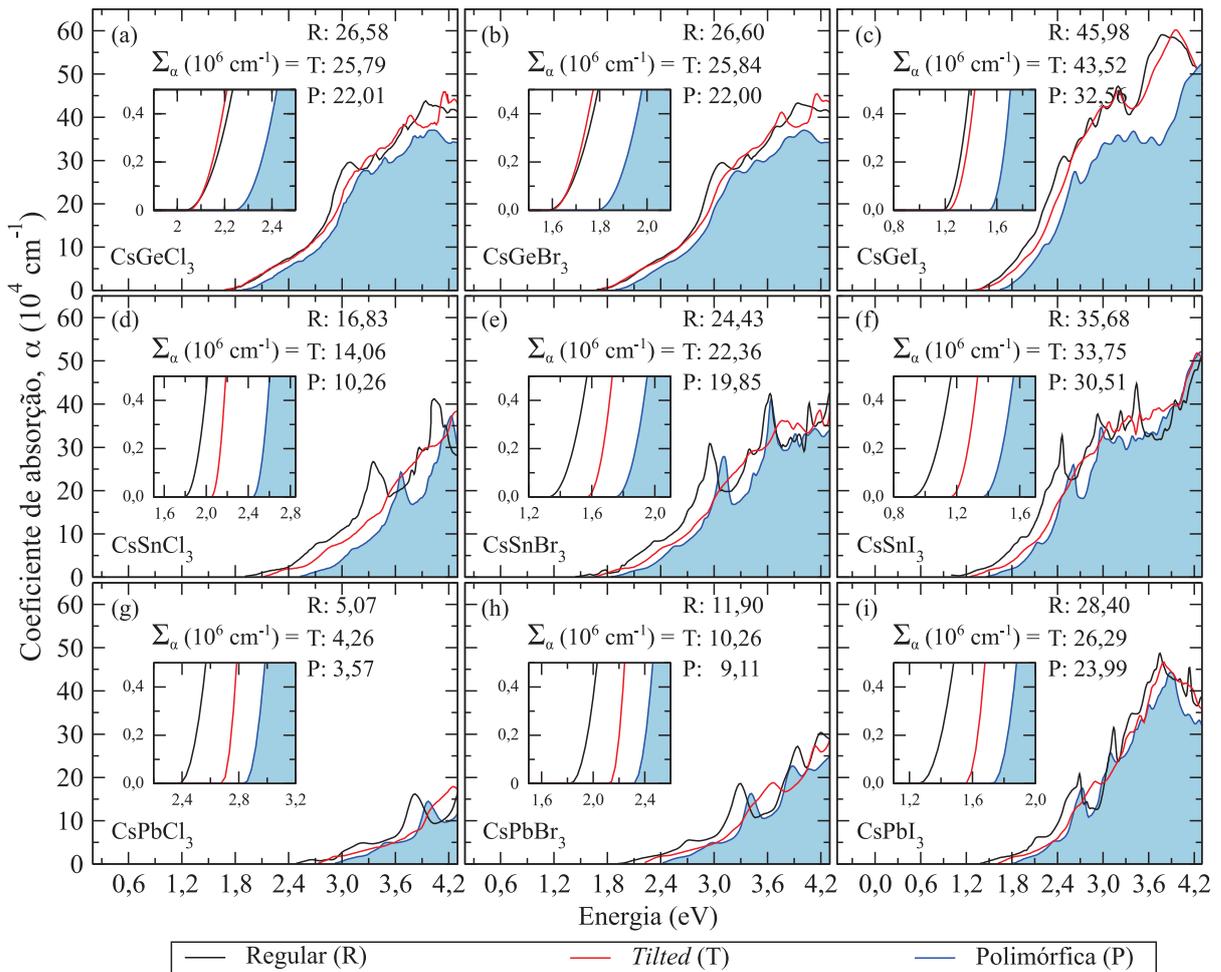
$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left[\sqrt{\varepsilon_{\text{Im}}^2(\omega) + \varepsilon_{\text{Re}}^2(\omega)} - \varepsilon_{\text{Re}}(\omega) \right]^{1/2} \quad (6.1)$$

na qual $\hbar\omega$ é a energia do fóton, c é a velocidade da luz no vácuo, $\varepsilon_{\text{Im}}(\omega)$ é a parte imaginária da função dielétrica e $\varepsilon_{\text{Re}}(\omega)$ a sua parte real. $\varepsilon_{\text{Im}}(\omega)$ foi calculada usando a aproximação de fase aleatória (*random phase approximation* – RPA)²¹⁹ enquanto que $\varepsilon_{\text{Re}}(\omega)$ foi calculada por meio da transformação de Kramers-Kronig²²⁰

$$\epsilon_{\text{Re}}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_{\text{Im}}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} d\omega' \quad (6.2)$$

Os resultados obtidos são mostrados na Figura 36, a qual revela que os coeficientes de absorção seguem as mesmas tendências encontradas anteriormente para as energias do *gap*, com o início da absorção deslocando-se para o azul na sequência R \rightarrow T \rightarrow P. Por outro lado, considerando uma dada configuração (R, T ou P), a variação do átomo de halogênio na fórmula CsBX₃ para um B fixo mostra que a abertura do *bandgap* correlaciona-se com o aumento da diferença de eletronegatividade de Pauling entre os átomos formando as ligações B–X, dado que quando a diferença de eletronegatividade entre os metais e os halogênios aumenta, a hibridização entre seus respectivos orbitais tende a diminuir. Isso fica evidente ao observar os valores de tais eletronegatividades para os metais Ge (2,01), Sn (1,96), Pb (2,33) e para os halogênios Cl (3,16), Br (2,96), I (2,66).^{221,222}

FIGURA 36. Coeficientes de absorção (α) calculados com o protocolo DFT-1/2+SOC para as HPs (a) CsGeCl₃, (b) CsGeBr₃, (c) CsGeI₃, (d) CsSnCl₃, (e) CsSnBr₃, (f) CsSnI₃, (g) CsPbCl₃, (h) CsPbBr₃ e (i) CsPbI₃ nas configurações R, T e P.



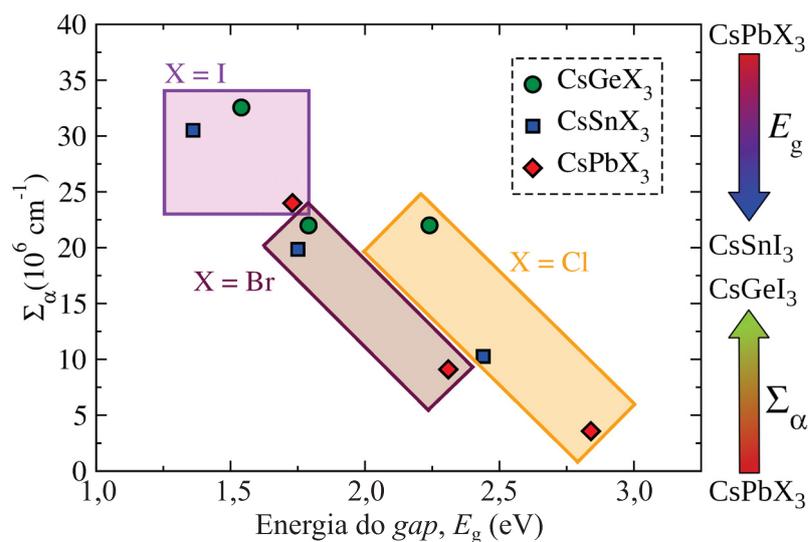
FONTE: O autor (2024).

Conforme destacado pelos gráficos menores contidos nos painéis (a-i) da Figura 36,

todos os *gaps* ópticos das HPs CsBX_3 tendem a coincidir com seus respectivos *gaps* fundamentais (Figura 34). Isso indica que não há transições proibidas próximas ao MBV e MBC para tais sistemas. Contudo, é importante mencionar que a intensidade associada às transições eletrônicas para além do MBC (com energias superiores às energias do *gap*) tende a ser reduzida na sequência $\text{R} \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{P}$, em acordo com os valores de absorvância total (Σ_α para o intervalo de energias de 0,0 até 4,2 eV). Dessa maneira, as tendências em Σ_α deixam evidente que os efeitos coletivos envolvendo todos os arranjos estruturais locais contidos em P têm um impacto significativo sobre o coeficiente de absorção dos materiais analisados.

O efeito da composição química – em conjunto com o caráter polimórfico das HPs – levando à maximização do valor de Σ_α e à minimização do valor de E_g é mostrado na Figura 37. Do ponto de vista do cátion B, constata-se uma redução de Σ_α na sequência $\text{CsBI}_3 \rightarrow \text{CsBCl}_3$ de cerca de 32 %, 66 % e 85 % para B = Ge, Sn e Pb, respectivamente. Já ao manter um determinado halogênio X fixo e alterar o metal B na composição, a magnitude de Σ_α é reduzida de forma menos pronunciada. Na sequência $\text{CsGeX}_3 \rightarrow \text{CsPbX}_3$, a redução de Σ_α fica em torno de 83 %, 58 % e 26 % para X = Cl, Br e I, respectivamente. Dessa maneira, os resultados apresentados indicam que para evitar uma supressão pronunciada de Σ_α , é mais indicado substituir o Pb por Sn ou Ge nas HPs CsBI_3 . Isso destaca os compostos CsSnI_3 e CsGeI_3 como alternativas de menor toxicidade ambiental que aquelas baseadas em Pb, porém, com propriedades ópticas e valores de energia do *gap* comparáveis à HP CsPbI_3 – que é a representante totalmente inorgânica usualmente mais explorada em dispositivos fotovoltaicos.

FIGURA 37. Correlação entre absorvância total (Σ_α), energias do *gap* (E_g) e composição química para as configurações P de todas as HPs CsBX_3 (B = Ge, Sn ou Pb; X = Cl, Br ou I).



FONTE: O autor (2024).

6.6 CONCLUSÕES PARCIAIS

Neste capítulo apresentou-se uma investigação sobre a natureza polimórfica da fase cúbica das perovskitas CsBX_3 ($\text{B} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ou Pb ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I), analisando a influência de seus arranjos estruturais locais – caracterizados por meio das análises de RMSD e funções de distribuição radial ($g(r)$) – sobre suas energias do *gap*, estabilidade termodinâmica e coeficientes de absorção. Nesse sentido, foi verificado que um conjunto de distorções locais de menor simetria, tais como as distorções de JT de segunda ordem, rotações relativas entre octaedros e descentralizações dos cátions B, são fundamentais para conferir aos materiais analisados maior estabilidade energética e valores de energia do *gap* em excelente acordo com aqueles experimentalmente averiguados. Assim, esses últimos constituem-se de uma média sobre as diversas contribuições locais associadas a cada composição, culminando em um deslocamento do início do espectro de absorção das HPs para o azul. Perspectivas adicionais, visando o projeto de HPs mais ecológicas como CsGeX_3 e CsSnX_3 em detrimento de CsPbI_3 , também foram criadas. Os resultados revelaram que para evitar uma supressão pronunciada da absorvância total enquanto se busca por um fechamento do *bandgap* do material, deve-se priorizar o estudo da aplicação dos compostos CsGeBr_3 , CsSnBr_3 , CsGeI_3 e CsSnI_3 em SCs. Assim, a compreensão mais profunda das correlações entre estrutura, composição e propriedades optoeletrônicas das HPs inorgânicas aqui analisadas mostra-se como fundamental para o projeto de células solares otimizadas, com os mecanismos aqui propostos podendo ser utilizados para controlar parâmetros diretamente relacionados à melhoria de seu desempenho final.

7 A NATUREZA DO CÁTION A E SEU IMPACTO SOBRE O EFEITO *BULK RASHBA*, ENTALPIA DE SÍNTESE E ENERGIA DO *GAP* DAS PEROVSKITAS APbI_3

Baseando-se nos resultados obtidos para as perovskitas híbridas no capítulo 5 e para as perovskitas totalmente inorgânicas no capítulo 6, neste capítulo analisa-se com mais detalhes o efeito do cátion da cavidade cuboctaédrica sobre as propriedades optoeletrônicas de compostos representativos de cada classe. Eles são definidos pela fórmula química APbI_3 ($A = \text{MA}, \text{Cs}$). Considerando que interações eletrostáticas relacionadas à distribuição de carga não esférica e não isotrópica dos cátions MA também podem influenciar o comportamento dos elétrons associados às bandas de valência e condução na sub-rede inorgânica PbI_3^- , importantes correlações são obtidas acerca das contribuições polimórficas termodinamicamente favoráveis que conferem às HPs suas energias do *gap* e influenciam o aparecimento/supressão do efeito *bulk Rashba* em suas estruturas de bandas. Os resultados aqui reportados estão publicados no *Journal of Computational Chemistry*, 2023, v. 44, n. 14, p. 1395-1403.²²³

7.1 CONFIGURAÇÕES, ENERGIA TOTAL, OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL E ENERGIA DO *GAP*

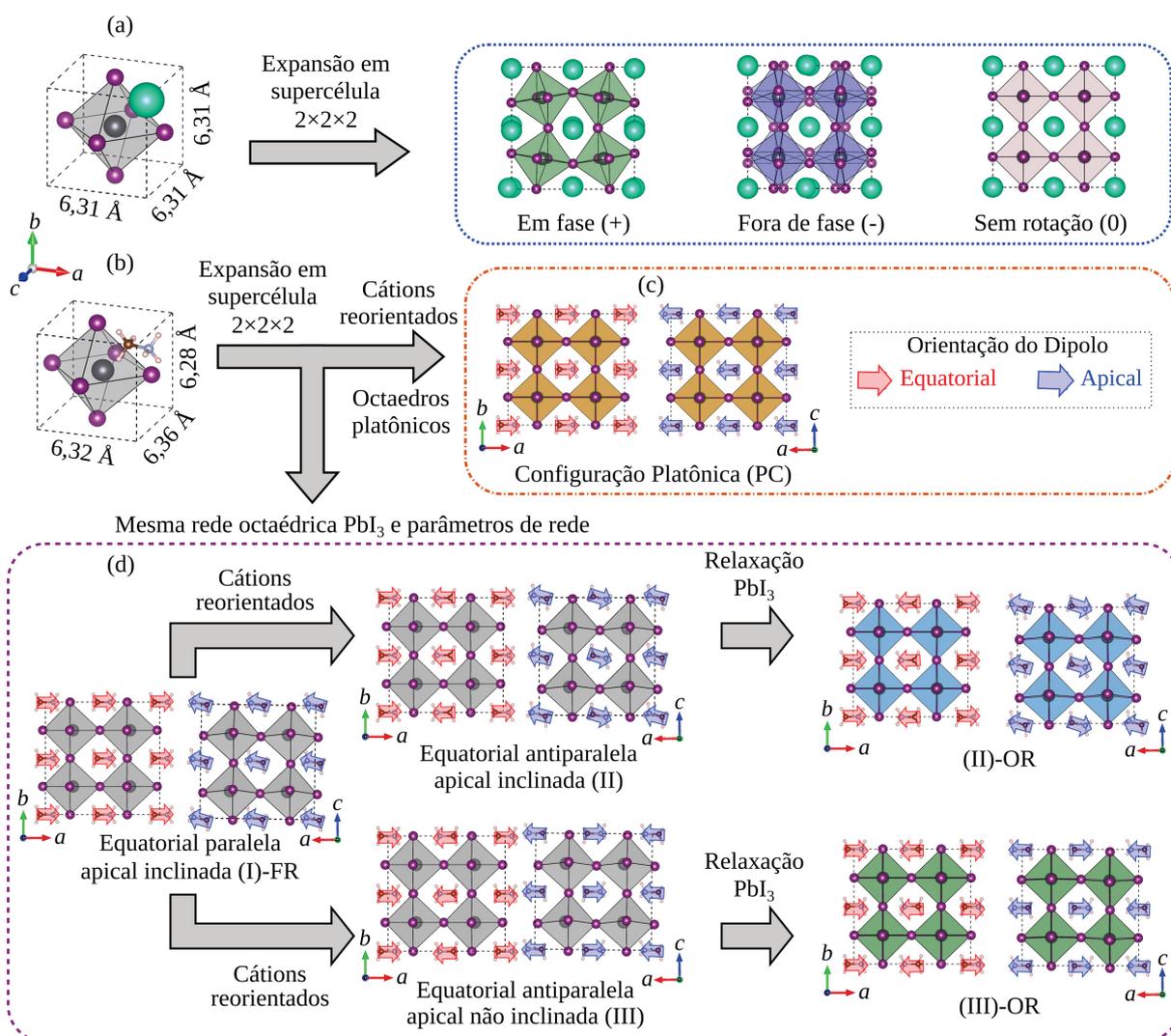
Geração das Configurações. A partir das UCs cúbicas das HPs CsPbI_3 e MAPbI_3 (Figura 38 (a,b)), supercélulas $2 \times 2 \times 2$ foram construídas para obter as configurações de seus polimorfos. Para o CsPbI_3 , esses foram identificados usando a notação de Glazer,¹⁸⁶ com o lado direito da Figura 38 (a) mostrando as configurações empregadas para construir suas estruturas iniciais. Após a relaxação estrutural, elas convergiram para $a^0 a^0 a^0$, $a^0 b^+ b^+$, $a^0 b^- b^+$, $a^0 b^- b^-$, $a^+ a^+ a^+$, $a^+ a^- a^+$, $a^- a^- a^+$ e $a^- a^- a^-$.

Como os cátions MA no composto MAPbI_3 possuem uma distribuição de carga não esférica, não isotrópica, suas orientações espaciais nas cavidades cuboctaédricas também podem ser importantes. Assim, exploraram-se nas configurações polimórficas do MAPbI_3 diferentes orientações dos cátions MA – tomando como referência seus momentos de dipolo permanente – objetivando investigar sua influência sobre as propriedades eletrônicas desse composto. As configurações foram nomeadas de acordo com as orientações das componentes vetoriais dos dipolos dos cátions MA nas direções equatorial (plano ab) e apical (eixo c). Como mostrado na Figura 38 (d): (I)-FR refere-se à configuração com orientação equatorial paralela e z -apical inclinada, com momentos de dipolo alinhados $\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}$, sendo totalmente relaxada com relação às posições dos íons; (II) refere-se à configuração equatorial antiparalela e z -apical inclinada, com momentos de dipolo parcialmente cancelados $\vec{\mu} \cdot \overleftarrow{\mu}$; (III) refere-se à configuração equatorial antiparalela e z -apical não inclinada, com momentos de dipolo completamente cancelados $\vec{\mu} \cdot \overleftarrow{\mu}$. Dessa maneira, os polimorfos do MAPbI_3 foram concebidos em três etapas: 1) a supercélula do polimorfo (I)-FR mostrada na Figura 38 (d) foi obtida expandindo a UC e relaxando as posições

dos íons; 2) as configurações (II) e (III) foram geradas mantendo a sub-rede inorgânica PbI_3^- de (I)-FR fixa, somente reorientando os cátions nas cavidades cuboetaédricas; 3) as configurações (II)-OR e (III)-OR foram obtidas relaxando a sub-rede inorgânica PbI_3^- das configurações (II) e (III), esse procedimento sendo denotado por (II)→(II)-OR e (III)→(III)-OR. Para completar a investigação, também explorou-se uma configuração do tipo platônica centrossimétrica (PC – Figura 38 (c)), a qual possui octaedros PbI_3 não distorcidos e com o metal Pb centralizado em seu interior. Nessa, os momentos de dipolo dos cátions MA nas cavidades cuboetaédricas encontram-se completamente alinhados $\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}$ no plano equatorial (sem componentes na direção apical). Deve-se destacar que mediante a reotimização das posições dos íons nas supercélulas $2 \times 2 \times 2$, seus parâmetros de rede foram sempre mantidos constantes.^{38,153} Todas as estruturas foram construídas usando scripts localmente escritos pelo autor na linguagem Python, versão 3.10.

Cálculo da Energia Total e Otimização Estrutural. Os cálculos DFT^{98,99} realizados nesta etapa utilizaram a aproximação GGA proposta por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)¹³⁴ para o funcional $E_{xc}[\rho]$, conforme implementada no código VASP.^{224,225} Para a solução das equações de KS fez-se uso do método PAW,¹⁴⁹ que utiliza funções de base do tipo ondas planas para expandir os orbitais de KS na região intersticial. Os estados *core* dos átomos foram descritos de modo completamente relativístico, enquanto que seus estados de valência foram tratados por meio de uma aproximação escalar-relativística, incluindo-se também o SOC. As seguintes configurações eletrônicas foram consideradas para os elétrons de valência: Cs ($5s^2, 5p^6, 6s^1$), H ($1s^1$), C ($2s^2, 2p^2$), N ($2s^2, 2p^3$), Pb ($5s^2, 5d^{10}, 6s^2, 6p^2$), e I ($5s^2, 5p^5$). As integrações sobre a zona de Brillouin foram feitas usando uma malha de pontos \mathbf{k} com dimensões $8 \times 8 \times 8$ para as células unitárias, enquanto que para as supercélulas $2 \times 2 \times 2$ uma malha de pontos \mathbf{k} com dimensões $4 \times 4 \times 4$ foi usada. As ondas planas foram expandidas até uma energia de corte de 430 eV para o CsPbI_3 e de 500 eV para o MAPbI_3 . O critério de convergência para a energia foi definido como $1,0 \times 10^{-5}$ eV. Os parâmetros de rede e os tensores de *stress* das células unitárias foram completamente otimizados, considerando nesse processo a correção D3^{226,227} para descrever as interações de van der Waals atrativas, não locais e de longo alcance. As forças de Hellmann-Feynman foram relaxadas até o limiar de $0,010 \text{ eV \AA}^{-1}$ sobre cada átomo. Energias do *gap*, estruturas de bandas e densidades de estado projetadas (*Projected Density of States* – PDOS) foram calculadas com o uso da correção de quasipartícula DFT-1/2¹⁵⁴ juntamente com o SOC (DFT-1/2+SOC).^{153,163,198} Salienta-se que esse protocolo fornece resultados com acurácia similar à abordagem GW, porém, com custo computacional semelhante ao da DFT-GGA padrão. Para o cálculo das PDOS, scripts foram localmente desenvolvidos pelo autor utilizando a linguagem Python em sua versão 3.10.

FIGURA 38. (a) Célula unitária, parâmetros de rede e contribuições polimórficas para o CsPbI_3 conforme a notação de Glazer:¹⁸⁶ por exemplo, a^+ para rotação em fase, a^- para rotação fora de fase e a^0 para a ausência de rotação ao redor de um dado eixo cristalográfico. (b) Célula unitária e parâmetros de rede calculados para o MAPbI_3 . (c) Representação esquemática da configuração platônica (PC) do MAPbI_3 . (d) Configurações do MAPbI_3 conforme a orientação dos dipolos nas cavidades cuboetaédricas: configuração totalmente relaxada, equatorial paralela z -apical inclinada (I)-FR, equatorial antiparalela z -apical inclinada (II), equatorial antiparalela z -apical não inclinada (III), equatorial antiparalela z -apical inclinada com octaedros relaxados (II)-OR e equatorial antiparalela z -apical não inclinada com octaedros relaxados (III)-OR.



FONTE: O autor (2024).

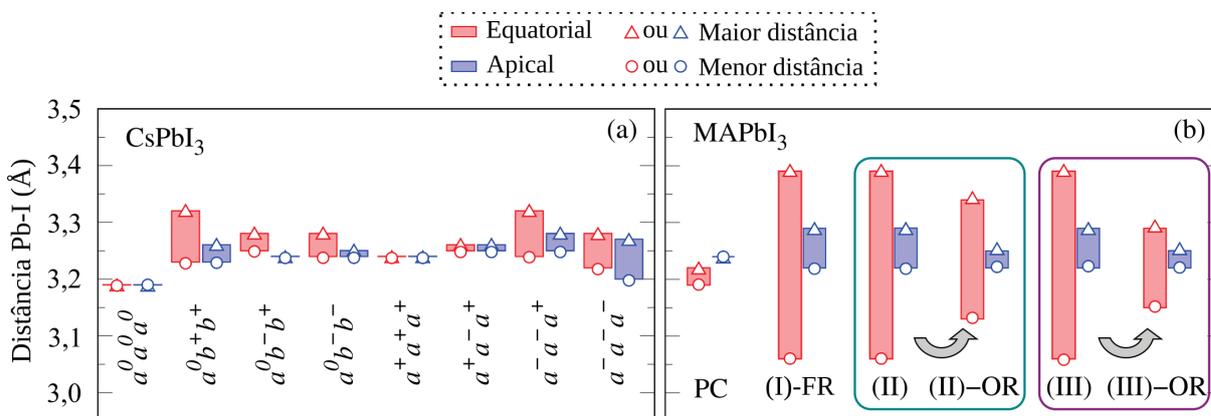
7.2 ANÁLISE ESTRUTURAL E ENTALPIA DE SÍNTESE

Os parâmetros de rede calculados para os compostos CsPbI_3 e MAPbI_3 – mostrados na Figura 38 (a) e (b) – apresentam desvios percentuais menores que 1% em comparação com os valores experimentais de referência (a saber CsPbI_3 :²¹⁰ $6,28 \text{ \AA}$ e MAPbI_3 :²²⁸ $6,32 \text{ \AA}$). Para o CsPbI_3 , seus valores nas direções dos três eixos cristalográficos são equivalentes, o

que é consequência dos cátions Cs possuírem simetria esférica. Já para o MAPbI_3 a tendência $c > a > b$ é seguida. Isso é consequência da ligação química C–N dos cátions MA estar orientada principalmente na direção [100] da célula unitária, culminando em uma redução da magnitude de a e b em relação ao valor de c .

Os efeitos dos cátions Cs e MA sobre as distâncias Pb–I nas supercélulas $2 \times 2 \times 2$ são mostrados na Figura 39 (a) e (b). Os resultados indicam que para o MAPbI_3 existem descentralizações pronunciadas do cátion Pb no interior dos seus respectivos octaedros, verificando-se maiores intervalos de valores entre as distâncias Pb–I mais longas e mais curtas calculadas para cada estrutura. Como (II) e (III) são baseadas em (I)-FR, suas distâncias Pb–I são idênticas. Através da relaxação estrutural de (II) para (II)-OR e de (III) para (III)-OR, nota-se que o efeito conferido pelos momentos de dipolo parcialmente ou completamente cancelados ($\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}$) é reduzir a descentralização do Pb com relação aos octaedros PbI_3 . Isso ocorre tanto na direção equatorial como na apical, como evidenciado no painel (b) pelas setas em cinza.

FIGURA 39. Distâncias Pb–I calculadas ao longo das direções equatorial (plano ab) e apical (eixo c) para os polimorfos de (a) CsPbI_3 e (b) MAPbI_3 . Para o MAPbI_3 , os processos de relaxação estrutural (II)→(II)-OR e (III)→(III)-OR são indicados pelas setas em cinza.



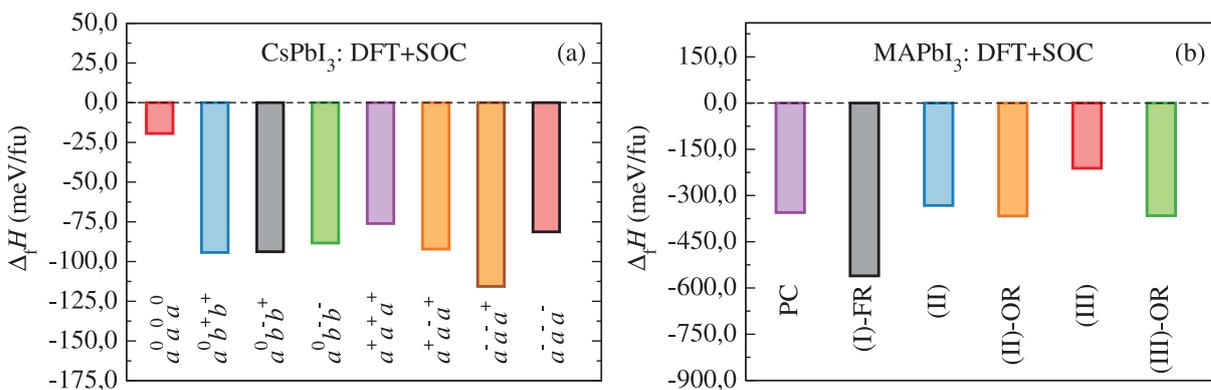
FONTE: O autor (2024).

Para os polimorfos do composto CsPbI_3 , uma maior centralização dos átomos Pb dentro de seu ambiente de coordenação é verificada. Isso se deve à ausência de momento de dipolo elétrico permanente no Cs e à sua simetria esférica, assim como ao grande volume dos átomos Pb e I, o que está em conformidade com um trabalho recentemente publicado no qual se verificou que o CsPbI_3 possui seu cátion divalente mais centralizado que seus congêneres CsSnI_3 e CsGeI_3 .¹⁵³ Ademais, observa-se na Figura 39 (a) que as distâncias Pb–I tendem a ser ligeiramente afetadas pelas combinações em fase e fora de fase das rotações relativas entre os octaedros PbI_3 nas estruturas dessa perovskita. Sendo assim, os dados indicam que os átomos Pb estão mais descentralizados nos polimorfos identificados por $a^0b^+b^+$, $a^-a^-a^+$ e $a^-a^-a^-$ segundo a notação de Glazer.

A estabilidade termodinâmica das configurações polimórficas do CsPbI_3 e do MAPbI_3

foi analisada através de suas entalpias de síntese ($\Delta_f H$). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 40 (a) e (b), sendo calculados por meio das seguintes rotas de síntese: $\text{CsI(s)} + \text{PbI}_2\text{(s)} \rightarrow \text{CsPbI}_3\text{(s)}$ e $3\text{PbI}_2\text{(s)} + 2\text{CH}_3\text{NH}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{(s)} + \text{PbO(s)}$.^{229–231} Os valores de $\Delta_f H$ para o CsPbI_3 sugerem, segundo o conceito de polimorfismo não dinâmico das HPs apresentado na introdução desta tese, que esse material pode ser entendido como um conjunto de configurações de Glazer denotando as rotações relativas entre seus octaedros. Nesse contexto, a configuração $a^- a^- a^+$ apresenta-se como a contribuição com menor $\Delta_f H$, sugerindo que a descentralização do Pb seja crucial para conferir estabilidade ao material (como pode ser observado na Figura 39 (a)).

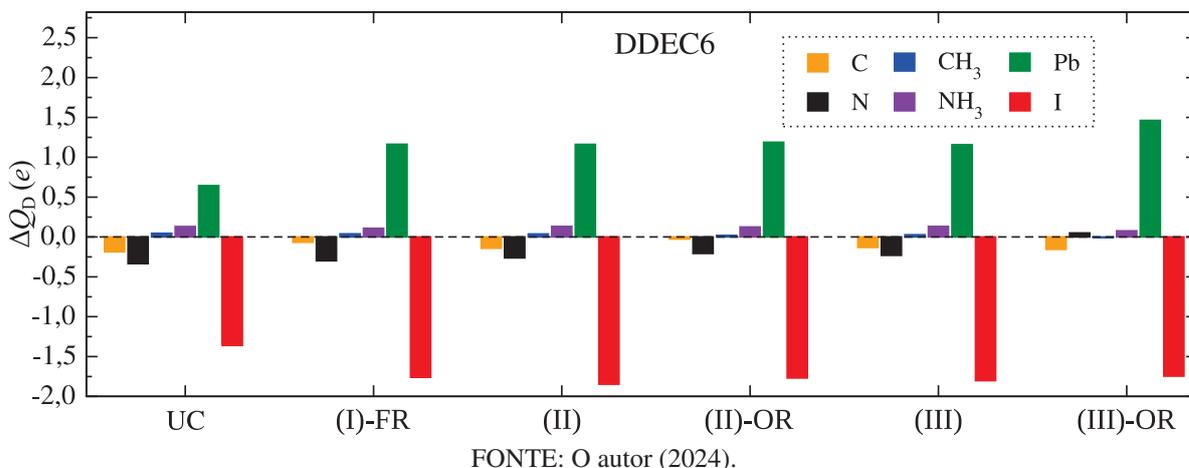
FIGURA 40. Entalpias de síntese ($\Delta_f H$) calculadas utilizando DFT+SOC para o processo de síntese (a) $\text{CsI(s)} + \text{PbI}_2\text{(s)} \rightarrow \text{CsPbI}_3\text{(s)}$ ²³⁰ para todas as configurações polimórficas do CsPbI_3 e (b) $3\text{PbI}_2\text{(s)} + 2\text{CH}_3\text{NH}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{(s)} + \text{PbO(s)}$ ^{229,231} para todas as configurações polimórficas/dipolares do MAPbI_3 .



FONTE: O autor (2024).

Para o MAPbI_3 , os resultados revelaram que a configuração (I)-FR é termodinamicamente favorecida quando comparada às outras analisadas. Isso se deve ao alinhamento dos cátions MA de maneira mais paralela e suas respectivas distribuições de cargas não esféricas, não isotrópicas, como revelado pela análise de população de cargas DDEC6¹⁸⁸ na Figura 41. Isso aumenta a interação de longo alcance entre MAs que estão em cavidades cubooctaédricas vizinhas. Ademais, as interações com as distorções dipolares associadas às descentralizações do Pb na sub-rede PbI_3^- também são intensificadas. Em contraste, essas interações são reduzidas em configurações com arranjo dipolar $\vec{\mu} \cdot \overleftarrow{\mu}$, ou seja, (II) e (III). Com a relaxação da sub-rede inorgânica de chumbo e iodo, suas distorções dipolares desfavoráveis – associadas às descentralizações dos átomos de Pb no interior dos octaedros PbI_3^- – são suprimidas, fazendo as configurações (II)-OR e (III)-OR termodinamicamente favorecidas em relação às suas contrapartes não relaxadas (II e III, respectivamente). Em contraste, a configuração PC é ligeiramente desfavorável em relação à (I)-FR, reforçando o papel da descentralização dos átomos de Pb em aumentar a estabilidade termodinâmica do material. Abaixo, mostrar-se-á que as características estruturais das HPs discutidas até aqui são cruciais para entender a concordância entre experimentos e resultados *ab initio* obtidos acerca de suas propriedades eletrônicas.

FIGURA 41. Cargas parciais calculadas para C, N, CH₃, NH₃, Pb e I utilizando o método DDEC6¹⁸⁸ para os polimorfos do composto MAPbI₃.



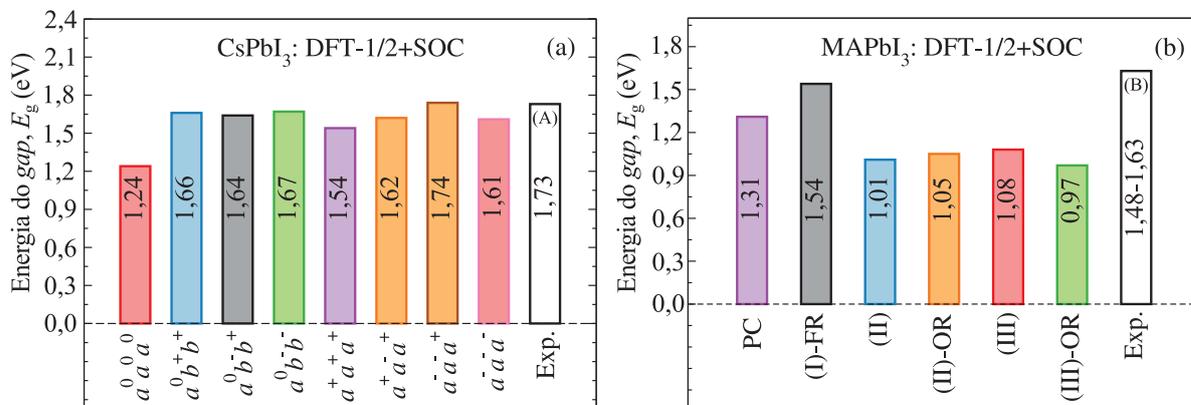
7.3 ENERGIAS DO GAP CALCULADAS COM O PROTOCOLO DFT-1/2+SOC

As energias do *gap* (E_g) foram calculadas para todos os polimorfos do CsPbI₃ e do MAPbI₃ utilizando o protocolo DFT-1/2+SOC,¹⁵³ sendo os resultados obtidos mostrados na Figura 42. Através deles descobriu-se que as rotações relativas entre os octaedros do CsPbI₃, juntamente com a descentralização dos átomos Pb, são determinantes para uma melhor concordância entre o valor de E_g calculado e o valor experimental de referência (1,73 eV).^{18, 232–234} Enquanto na configuração $a^0a^0a^0$ o valor de E_g difere -28,3 % do valor experimental, os desvios percentuais para todas as outras configurações estão na faixa de -11,0 a 0,6 %. O desvio superior corresponde à configuração $a^-a^-a^+$ que, a partir dos valores de $\Delta_f H$ calculados nesta tese, é termodinamicamente mais estável. Essa configuração apresenta $E_g = 1,74$ eV, que é o valor de energia de *gap* mais próximo daquele obtido por meio das medidas experimentais tomadas como referência.

Para o MAPbI₃, as contribuições provenientes das descentralizações do Pb e das rotações relativas entre seus octaedros causam a abertura do *gap* – seguindo a ordem 1,31 eV → 1,54 eV para PC → (I)-FR. Ao analisar o efeito da supressão dos momentos de dipolo dos cátions MA sobre a sub-rede PbI₃⁻ – de forma que a sua configuração é alterada de $\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}$ ((I)-FR) para $\vec{\mu} \cdot \overleftarrow{\mu}$ (II/III) – verifica-se que tal supressão ocasiona o fechamento de E_g em 0,46–0,53 eV (Figura 42 (b)). Ao permitir a relaxação da sub-rede PbI₃⁻ por meio dos processos (II) → (II)-OR e (III) → (III)-OR (Figura 38 (d)), E_g modifica-se de forma muito menos significativa. Isso indica que o fechamento do *gap* é impulsionado principalmente pelo mecanismo de supressão dos momentos dipolares $\vec{\mu} \cdot \overleftarrow{\mu}$. Esse resultado está em acordo com dados previamente reportados na literatura acerca do fechamento da energia do *gap* mediante a supressão de momentos dipolares de diversos cátions orgânicos em perovskitas híbridas 3D.⁹³ Entretanto, do ponto de vista químico e atomístico, seu mecanismo de causalidade não é bem compreendido.

Para fornecer um mecanismo de causalidade ao nível atomístico para as observações

FIGURA 42. Energias do gap (E_g) calculadas para todos os polimorfos de (a) $CsPbI_3$ e (b) $MAPbI_3$ usando o protocolo DFT-1/2+SOC. Os valores experimentais de referência, indicados pelas barras brancas com contorno preto, são obtidos de (A) 18, 232–234 e (B) 199, 235.

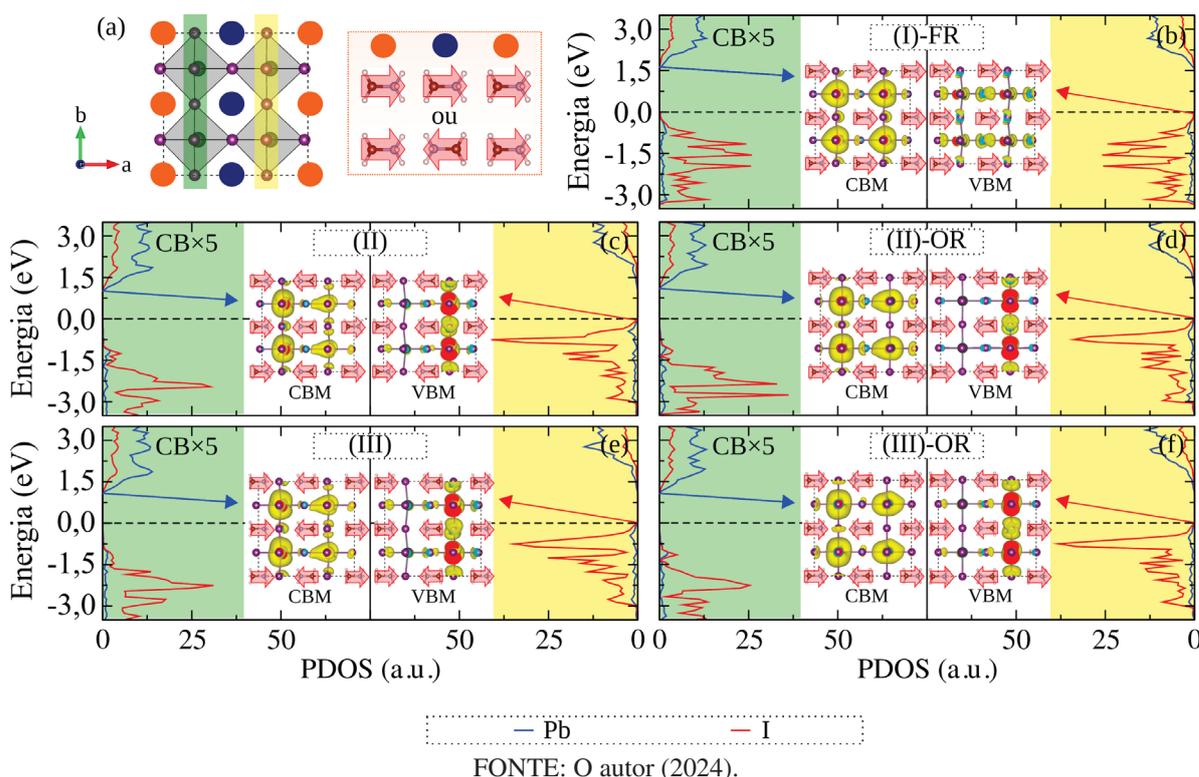


FONTE: O autor (2024).

acima, na Figura 43 mostram-se as mudanças nas densidades de estados projetadas (PDOS) para cada polimorfo do $MAPbI_3$. As PDOS foram calculadas considerando os átomos de chumbo e iodo pertencendo aos planos amarelo e verde perpendiculares ao plano equatorial das supercélulas $2 \times 2 \times 2$ – conforme destacado no painel (a). Tomando (I)-FR como referência (painel (b)), verifica-se que as contribuições para a PDOS advindas de ambos os planos amarelo e verde são idênticas. Seu MBV é composto principalmente por orbitais p dos átomos de iodo (e em menor parte por orbitais s de chumbo) e seu MBC por orbitais p de chumbo. As representações dos orbitais associados ao MBV e ao MBC mostram que o alinhamento $\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}$ de momentos de dipolo culmina no espalhamento de suas respectivas densidades de carga sobre a sub-rede PbI_3^- . Isso se deve ao fato de os elétrons serem igualmente atraídos por cátions MA que residem em cavidades cuboctaédricas vizinhas. Em conjunto com as distorções estruturais da sub-rede PbI_3^- , tais observações resultam em uma boa concordância entre os valores de E_g calculados e experimentalmente medidos para o $MAPbI_3$.¹⁹⁸

A supressão dos momentos de dipolo elétrico através das configurações $\vec{\mu} \cdot \overleftarrow{\mu}$, painéis de (c) a (f), leva a uma quebra de degenerescência entre as PDOS calculadas sobre os planos PbI destacados em amarelo e verde. Por meio disso, o MBV passa a ser composto principalmente por estados atômicos associados ao plano amarelo, enquanto a maior contribuição ao MBC advém de estados relacionados ao plano verde. As representações dos orbitais no MBV mostram que o alinhamento dos momentos dipolares na configuração $\vec{\mu} \cdot \overleftarrow{\mu}$ causa um abaixamento da energia dos estados de valência e de condução no plano verde com relação ao MBV no plano amarelo. Isso é promovido por sua estabilização (com relação aos estados no plano amarelo) através de interações eletrostáticas com os grupos NH_3 , com maior densidade de carga positiva (como foi mostrado pela análise de população de cargas DDEC6 na Figura 41). Devido à ausência dessa interação sobre os estados contidos no plano amarelo, eles permanecem contribuindo majoritariamente para o MBV. Portanto, os resultados demonstram que o fechamento do gap

FIGURA 43. Densidade de estados projetada (PDOS) nos respectivos planos indicados pelas cores amarela e verde em (a) para os polimorfos do MAPbI₃. De acordo com as identificações mostradas na Figura 38: (b) (I)-FR, (c) (II), (d) (II)-OR, (e) (III), (f) (III)-OR. A escala de energia toma como referencial o máximo da banda de valência (MBV), que foi definido como zero. As contribuições da banda de condução (CB) foram multiplicadas por 5 para melhor visualização. Os átomos de I são mostrados na cor roxa, os de C em marrom, os de N em azul e os de H em branco, enquanto que os octaedros na estrutura da perovskita são representados em cinza. Os momentos de dipolo dos cátions MA são esquematizados como setas transparentes em vermelho.



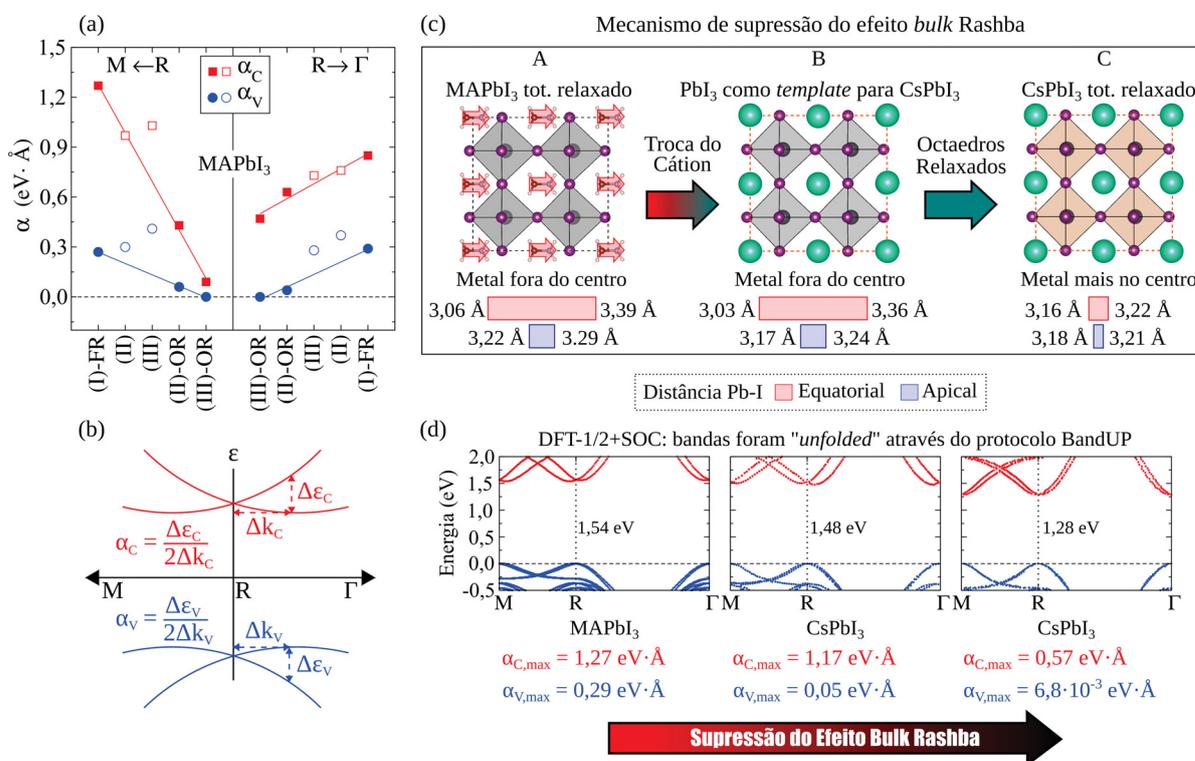
se deve ao abaixamento intercalado da energia dos orbitais p de condução no plano verde com relação àqueles no plano amarelo, sendo consequência das interações eletrostáticas com o arranjo $\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}$ dos momentos de dipolo elétrico associados aos cátions MA. Ademais, a localização do MBV e do MBC em diferentes regiões do MAPbI₃ no espaço real pode ser benéfica para a operação das SCs, haja visto que isso permite uma separação espacial dos portadores de carga gerados mediante a absorção da luz solar, o que poderia auxiliar na prevenção da recombinação entre elétrons e buracos, além de criar caminhos para o seu transporte na estrutura cristalina do material.

7.4 INFLUÊNCIA DO CÁTION A SOBRE O EFEITO *BULK RASHBA*

A influência do cátion A sobre o efeito BR nas perovskitas APbI₃ (A = Cs, MA) foi quantificada para as bandas de valência e de condução através do coeficiente de Rashba ($\alpha = \Delta\epsilon/2\Delta k$, Figura 44 (a) e (b)).^{198,236,237} Ele foi calculado a partir de suas estruturas de

bandas de acordo com a Figura 44 (b), na qual $\Delta\varepsilon$ é a diferença de autovalores nos vértices da banda de valência/condução em determinados pontos \mathbf{k} , cuja distância ao ponto R é definida como Δk . As estruturas de bandas calculadas para cada polimorfo estudado neste trabalho são mostradas na Figura A.10.3.1 do Apêndice A.10.

FIGURA 44. (a) Parâmetros de Rashba α_V (α_C) para a banda de valência (condução), ao longo dos caminhos $M \leftarrow R$ e $R \rightarrow \Gamma$ na zona de Brillouin, compondo a estrutura eletrônica dos polimorfos do MAPbI_3 . (b) Representação esquemática do cálculo dos parâmetros de Rashba para bandas parabólicas em relação ao ponto R.^{198,236,237} (c) Mecanismo mostrando o aparecimento \rightarrow supressão do efeito *bulk* Rashba por meio da substituição dos cátions MA por Cs. (d) Estruturas de bandas para as configurações mostradas no painel (c), calculadas com o protocolo DFT-1/2+SOC e *unfolded* através do protocolo BandUP.¹⁹² A escala de energia é reportada tomando como referência a energia do MBV de cada polimorfo.



FONTE: O autor (2024).

Como mostrado na Figura A.10.3.1, todos os polimorfos do CsPbI_3 e a configuração PC do MAPbI_3 possuem α_V e $\alpha_C \sim 0$. Isso se deve à centralização do cátion Pb nos octaedros PbI_3 , uma vez que o aparecimento do efeito BR condiciona-se, além das elevadas energias de SOC associadas ao Pb e ao I (Tabelas A.10.3.3 e A.10.3.4, Apêndice A.10), à descentralização do Pb no interior de tais octaedros (capítulo 5).¹⁹⁸

Embora $\alpha_C > \alpha_V$ seja mantido (como esperado) para todos os outros polimorfos do MAPbI_3 mostrados na Figura 44 (a), uma tendência de supressão para α_C (α_V) devido às configurações $\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}$ dos momentos de dipolo pode ser observada. Verifica-se que α diminui conforme a tendência (I)-FR > (II)-OR > (III)-OR. Os maiores valores de α_C e α_V estão associados

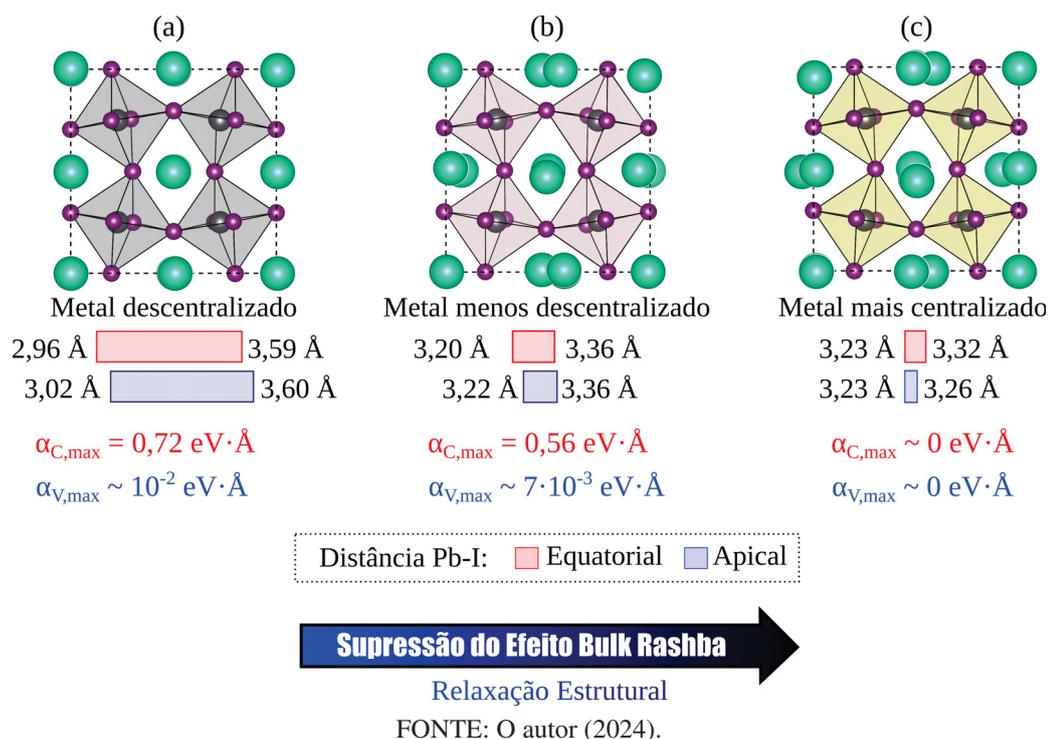
à configuração (I)-FR, que também possui a energia do *gap* que mais se aproxima do valor experimental de referência. Como $\vec{\mu} \cdot \overleftarrow{\mu}$ leva à uma centralização dos átomos Pb na sub-rede inorgânica PbI_3^- após a sua relaxação estrutural (Figura 39 (b)), os arranjos de momento de dipolo $\vec{\mu} \cdot \overleftarrow{\mu}$ induzem uma mimetização da supressão do efeito BR que foi observada para os polimorfos do CsPbI_3 .

O mecanismo apresentado na Figura 44 (c) visa esclarecer como ocorre a supressão do efeito BR nos polimorfos da perovskita CsPbI_3 . Tomando a sub-rede PbI_3^- de (I)-FR (A) como modelo para a supercélula $2 \times 2 \times 2$ do CsPbI_3 (sem qualquer relaxação estrutural), uma ligeira supressão do efeito BR é verificada (B). Isso indica que a configuração dos momentos de dipolo $\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}$ dos cátions MA reforça os dipolos criados pelas descentralizações do Pb em (A), levando a maiores coeficientes de Rashba.⁶⁴ Ao permitir a relaxação completa de $B \rightarrow C$, os intervalos entre as maiores e menores distâncias Pb–I diminuem e, como indicado pelos valores de α_C e α_V , também o efeito BR. Assim, os resultados mostram que a ausência de momento de dipolo elétrico permanente no Cs faz com que os polimorfos de sua HP correspondente tenham seus cátions Pb mais centralizados em seus respectivos sítios. Isso também foi confirmado analisando com mais detalhes o polimorfo $a^0b^+b^+$ do CsPbI_3 , uma vez que ele possui os átomos Pb mais descentralizados no interior dos octaedros PbI_3 . Como mostrado na Figura 45, a obtenção de um valor de α_C tão elevado quanto $0,72 \text{ eV \AA}$ (Figura 45 (a)) condicionar-se-ia às distâncias Pb–I desse polimorfo estarem no intervalo de $2,96\text{-}3,60 \text{ \AA}$. Entretanto, após a relaxação estrutural, a centralização do Pb culmina em uma supressão completa do efeito BR (Figura 45 (c)), revelando o papel do cátion sobre tal centralização que leva à supressão do efeito BR na fase cúbica do CsPbI_3 .

7.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

Neste capítulo o impacto do cátion A sobre as propriedades eletrônicas das HPs APbI_3 ($A = \text{MA}, \text{Cs}$) foi analisado, o que permitiu verificar sua influência sobre a estabilidade termodinâmica, energia do *gap* e efeito BR em seus polimorfos representativos. Os resultados indicam que os cátions MA, por meio do arranjo de seus momentos dipolares na configuração $\vec{\mu} \cdot \overleftarrow{\mu}$, são capazes de reduzir os valores das energias do *gap* do MAPbI_3 em comparação com a configuração $\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}$. A causa para essa redução foi explicada em termos de uma quebra de degenerescência entre os orbitais atômicos *p* relacionados aos átomos Pb e I associados a diferentes planos no cristal. Entretanto, as maiores descentralizações dos cátions metálicos Pb induzidas pela configuração $\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}$ são cruciais para a acentuação do efeito BR. Já o menor tamanho do Cs permite uma maior liberdade no que concerne à rotação relativa entre os octaedros de sua HP correspondente, levando a um aumento da energia do *gap* das estruturas polimórficas em comparação com sua análoga $Pm\bar{3}m$ ($a^0a^0a^0$). Assim, uma melhor correlação foi obtida entre os valores de energia do *gap* calculados e seus referenciais experimentais. Todavia, a falta de momento de dipolo permanente no cátion Cs faz os polimorfos do CsPbI_3 terem seus cátions Pb

FIGURA 45. Representação pictórica da supressão do efeito *bulk* Rashba nos polimorfos do CsPbI₃ devido à centralização do Pb nos octaedros PbI₃: (a) estrutura não relaxada com os átomos de Pb descentralizados, não correspondendo a um mínimo na respectiva superfície de energia potencial do sistema. (b) Estrutura intermediária com os átomos de Pb menos descentralizados nos octaedros PbI₃. (c) Estrutura resultante da relaxação das posições dos íons da estrutura (a). Todas as configurações apresentam um padrão de rotações relativas entre seus octaedros denotado por $a^0b^+b^+$.



mais centralizados, culminando em uma supressão pronunciada do efeito BR. Dessa maneira, um mecanismo de causalidade sobre o papel do cátion orgânico ou inorgânico impactando as propriedades eletrônicas das HPs foi verificado, gerando novas perspectivas físico-químicas para seu uso em favor da melhoria do desempenho de células solares e outros dispositivos optoeletrônicos baseados nos materiais investigados nesse capítulo.

8 INFLUÊNCIA DO POLIMORFISMO SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ESTABILIDADE TERMODINÂMICA DE LIGAS DE CÁTIONS $A_{1-x}Cs_xPbI_3$

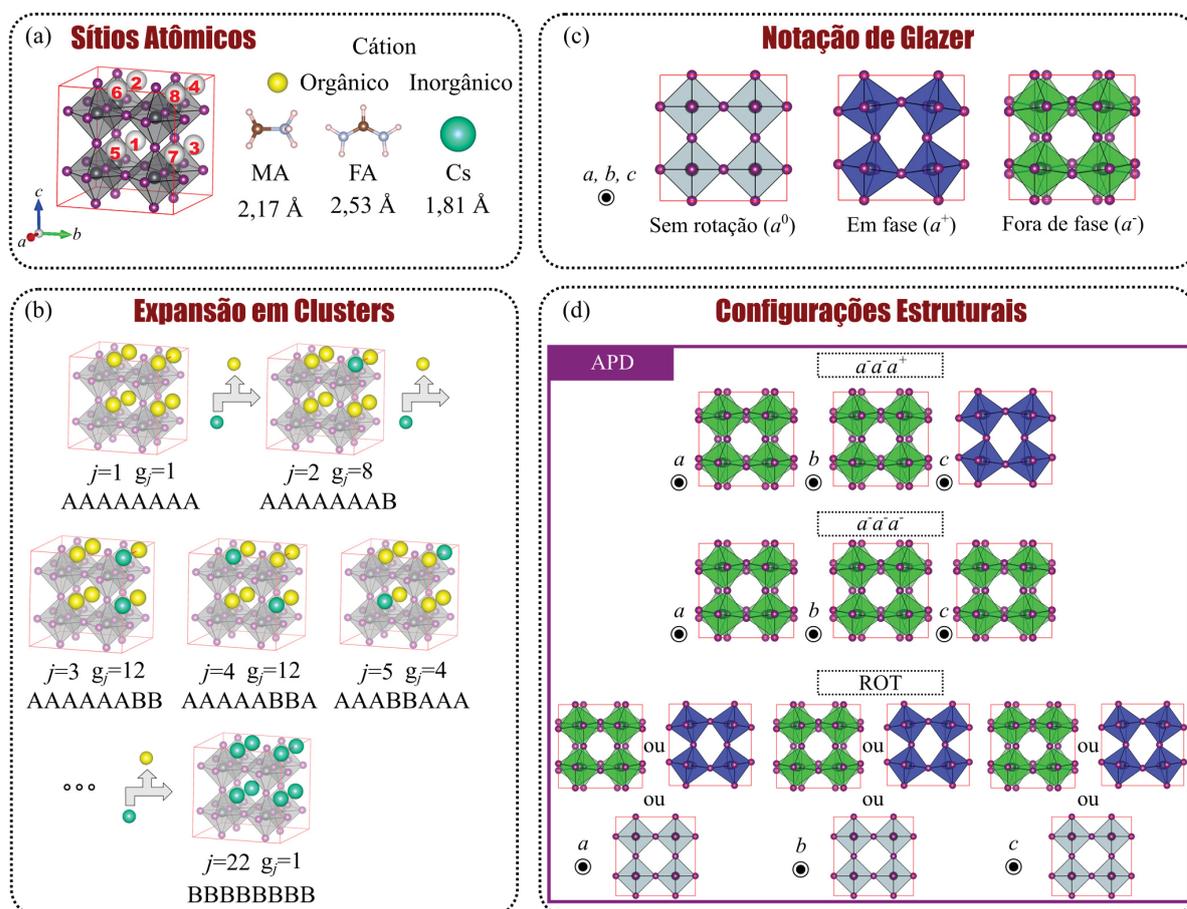
No capítulo 7 mostrou-se o efeito de diferentes contribuições polimórficas sobre as propriedades estruturais e eletrônicas da perovskita híbrida $MAPbI_3$ e de sua contraparte totalmente inorgânica $CsPbI_3$. Baseando-se em tal estudo, neste capítulo analisa-se o comportamento de sistemas formados mediante a mistura desses dois materiais para a formação de ligas de HPs com fórmula $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($0 < x < 1$). Por completeza, um sistema baseado no cátion formamidínio (FA) – cujo momento de dipolo é menor em magnitude que o do MA e o correspondente raio iônico efetivo é maior – também foi estudado.^{93,208} Assim, foi possível verificar como o raio efetivo e o momento de dipolo do cátion orgânico afetam a estabilidade termodinâmica das ligas analisadas, assim como o tipo de contribuição polimórfica predominante na liga em função de sua composição e da temperatura. Isso permitiu verificar como a natureza do cátion orgânico altera os respectivos diagramas de fases $T - x$ e a correspondente temperatura crítica de cada liga. Fundamentando-se sobre as análises da entalpia de síntese dos polimorfos associados ao composto $CsPbI_3$, escolheram-se as configurações de Glazer $a^-a^-a^+$ e $a^-a^-a^-$ como representantes das ligas no seu limite isoestrutural – ou seja, uma liga cuja configuração da sub-rede PbI_3^- permanece com o mesmo padrão de Glazer independentemente do valor de x . Por outro lado, visto que as ligas em temperaturas finitas também podem apresentar domínios com rotações relativas entre os octaedros completamente aleatórias, também foi estudado um polimorfo em um limite totalmente heteroestrutural com relação às rotações relativas entre os octaedros, que foi chamado ROT (*Random Octahedral Tilts*). Todavia, a descrição das ligas de HPs em termos de polimorfos isoestruturais ou completamente heteroestruturais é limitada. Assim, uma nova perspectiva de *ensemble* generalizado denominada *all-polymorphic degrees* (APD) foi criada para as ligas polimórficas de HPs, fornecendo uma descrição mais realista de suas propriedades, em excelente acordo com os dados experimentalmente disponíveis para os sistemas analisados. Mais detalhes são descritos nas seções que se seguem. Os resultados apresentados neste capítulo foram aceitos para publicação na revista *npj computational materials*, 2024 (2-year impact factor = 9.7, 5-year impact factor=12.3), a qual está seguindo os trâmites editoriais para a publicação da versão final do artigo.

8.1 EXPANSÃO EM *CLUSTERS* NO CONTEXTO DA APROXIMAÇÃO QUASIQÍMICA GENERALIZADA

Para estudar as propriedades eletrônicas, estruturais e termodinâmicas das ligas de HPs $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($A = MA$ ou FA), empregou-se a GQCA. Seus fundamentos foram descritos em detalhes no capítulo 4. Como mostrado na Figura 46 (a), os *clusters* que expandem as ligas foram

construídos utilizando expansões em supercélulas de tamanho $2 \times 2 \times 2$ relativas à célula unitária das HPs MAPbI_3 ou FAPbI_3 . Esse tamanho de célula foi escolhido por ter se mostrado suficiente para a modelagem computacional de ligas similares aos sistemas $\text{A}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$.^{163,169}

FIGURA 46. (a) Representação da expansão em supercélula $2 \times 2 \times 2$ da HP APbI_3 (CsPbI_3). Os sítios cuboetaédricos são numerados de 1 até 8, nos quais os cátions orgânicos ($\text{A} = \text{MA}, \text{FA}$) são substituídos por Cs para construir a expansão em clusters das ligas. (b) Esquema da expansão em clusters das ligas. Os cátions orgânicos são mostrados como esferas amarelas e os inorgânicos como esferas na cor turquesa. As setas em cinza indicam a substituição dos cátions orgânicos por Cs . (c) Esquema da notação de Glazer, no qual a^0 representa ausência de rotação relativa entre os octaedros, a^+ rotação em fase e a^- rotação fora de fase. (d) Configurações estruturais das ligas, com as rotações relativas entre octaedros ao redor de cada eixo a, b e c das supercélulas (apontando para fora do plano do papel) nas configurações $a^-a^-a^+, a^-a^-a^-, \text{ROT}$ e APD (todas as configurações em um único *ensemble*) sendo mostradas.



FONTE: O autor (2024).

Uma vez que existem duas espécies que podem ocupar cada um dos sítios disponíveis na supercélula $2 \times 2 \times 2$, um total de $2^8 = 256$ configurações puderam ser originadas. Entretanto, as operações de simetria associadas ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$ de cada liga permitem que essas configurações sejam agrupadas em $J = 22$ classes (Figura 46 (b)), com a j -ésima classe contendo g_j clusters simetricamente equivalentes. g_j é chamado fator de degenerescência da classe. Seus

valores podem ser encontrados na Tabela 4.

TABELA 4. As 22 classes de *clusters* na estrutura pseudocúbica das HPs, com 8 sítios relativos às cavidades cuboctaédricas. O número de átomos de Cs representando a composição de cada *cluster* é dado pelo valor de n_j . A sequência 12345678 que identifica os sítios segue aquela mostrada na Figura 46 (a), na qual A simboliza o cátion orgânico (FA ou MA) e B são os átomos de Cs. Além disso, g_j simboliza os fatores de degenerescência associados a cada classe.

j	n_j	Configuração 12345678	g_j	j	n_j	Configuração 12345678	g_j
1	0	AAAAAAAA	1	12	4	AAABBBBA	24
2	1	AAAAAAB	8	13	4	AABBBBAA	6
3	2	AAAAAABB	12	14	4	ABBABAAB	2
4	2	AAAAABBA	12	15	5	AAABBBBB	24
5	2	AAABBA	4	16	5	AABBBBAB	24
6	3	AAAAABBB	24	17	5	ABBABABB	8
7	3	AAABABBA	8	18	6	AABBBBBB	12
8	3	AAABBAAB	24	19	6	ABBABBBB	12
9	4	AAAABBBB	6	20	6	ABBBBBBA	4
10	4	AAABABBB	8	21	7	ABBBBBBB	8
11	4	AAABBABB	24	22	8	BBBBBBBB	1

FONTE: O autor (2024).

As características polimórficas das ligas estudadas neste capítulo foram consideradas permitindo a presença de diversos arranjos estruturais além dos octaedros regulares em sua estrutura cristalina. Esses incluem descentralizações dos átomos Pb no interior dos octaedros PbI_3 , rotações de octaedros, distorções de Jahn-Teller de segunda ordem e rearranjos das posições dos cátions MA, FA ou Cs no interior das cavidades cuboctaédricas das ligas. Nesse contexto, a notação de Glazer foi utilizada para identificar e distinguir as rotações relativas entre os octaedros. Nessa notação as letras a , b , c (em ordem alfabética) indicam a magnitude das rotações e sobrescritos as suas orientações, com a ausência de rotação sendo denotada por 0 (por exemplo a^0), rotação em fase por + (por exemplo a^+) e rotação fora de fase por – (por exemplo a^-) ao longo de cada um dos eixos C_4 associados à estrutura (pseudo)cúbica das HPs. Todavia, se as magnitudes de rotação ao longo de dois ou mais eixos distintos forem iguais, a letra correspondente à rotação é repetida mais de uma vez (por exemplo $a^-a^-a^+$). Uma representação esquemática da notação de Glazer é mostrada na Figura 46 (c).

Apoiando-se sobre os resultados apresentados no capítulo 7 acerca da estabilidade termodinâmica da HP $CsPbI_3$ – comum às duas ligas aqui analisadas – duas configurações de Glazer foram selecionadas para verificar o efeito de rotações relativas entre os octaedros sobre as propriedades eletrônicas, estruturais e termodinâmicas dos sistemas $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($A = MA$ ou FA). Elas foram, respectivamente, $a^-a^-a^+$ ($\Delta_f H = -116$ meV/cátion) e $a^-a^-a^-$ ($\Delta_f H = -81$ meV/cátion). Inicialmente, o *ensemble* que representa a liga foi construído de forma que

todos os *clusters* nele contidos tivessem o mesmo padrão de Glazer com relação à sub-rede PbI_3^- . Tal *ensemble* foi dito representar um limite isoestrutural das ligas. Todavia, o efeito de rotações aleatórias entre os octaedros sobre as propriedades das ligas também foi considerado. Para isso, efetuaram-se deslocamentos aleatórios de todos os átomos na supercélula antes de sua relaxação estrutural. O *ensemble* contendo esses *clusters* – um limite completamente heteroestrutural com relação à sub-rede PbI_3^- – foi nomeado ROT (do inglês *Random Octahedral Tilts*).

O impacto de todos os graus de liberdade mencionados acima – descentralização dos átomos Pb, mais de um padrão de rotações entre octaedros, rearranjos posicionais dos cátions nas cavidades cuboctaédricas, entre outros, atuando em conjunto e conferindo às ligas suas propriedades experimentalmente averiguadas – foi considerado agrupando todas as classes de cada *ensemble* iso ou heteroestrutural em um único *ensemble* generalizado. Tal *ensemble* generalizado foi nomeado APD (do inglês *All Polymorphic Degrees*), uma vez que contém todos os *clusters* associados aos polimorfos $a^- a^- a^+ + a^- a^- a^- + \text{ROT}$ (Figura 46 (d)).

8.2 ENERGIA TOTAL E OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL

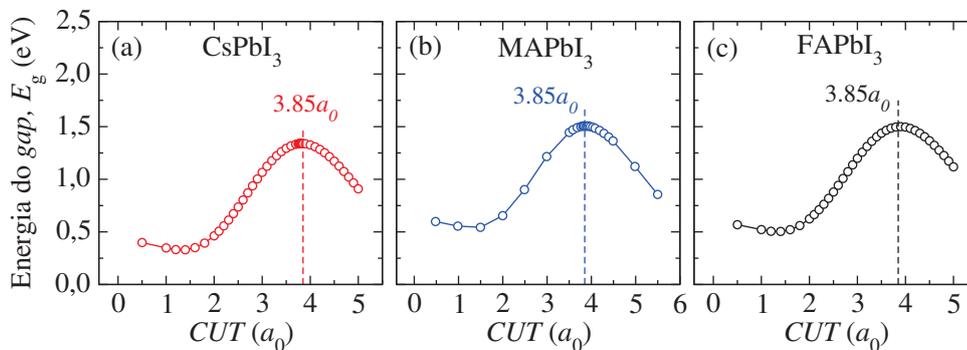
A energia total e a otimização estrutural das ligas foram calculadas por meio da DFT,^{98,99} com o uso da aproximação semilocal de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)¹³⁴ para o funcional de troca e correlação eletrônico.^{224,225} As equações de KS foram resolvidas empregando o método PAW¹⁴⁹ implementado no código VASP.^{224,225} Os estados atômicos do *core* foram tratados de forma completamente relativística, enquanto que para os estados de valência uma aproximação escalar-relativística foi empregada, incluindo-se o SOC. As ondas planas que constituem parte do conjunto de bases no método PAW foram expandidas até uma energia de corte de 500 eV para todos os sistemas. As seguintes configurações eletrônicas foram consideradas explicitamente para os elétrons de valência: Cs ($5s^2, 5p^6, 6s^1$), H ($1s^1$), C ($2s^2, 2p^2$), N ($2s^2, 2p^3$), Pb ($5s^2, 5d^{10}, 6s^2, 6p^2$) e I ($5s^2, 5p^5$). A integração sobre a zona de Brillouin foi realizada considerando uma malha de pontos \mathbf{k} com dimensões $4 \times 4 \times 4$ para as supercélulas $2 \times 2 \times 2$. O critério de convergência para a energia total foi definido como $1,0 \times 10^{-5}$ eV. Assim, os parâmetros de rede e os tensores de *stress* das células unitárias foram completamente otimizados até que as forças de Hellmann-Feynman fossem menores que $0,010 \text{ eV } \text{Å}^{-1}$ sobre cada átomo.

8.3 ENERGIA DO GAP UTILIZANDO A CORREÇÃO DFT-1/2

As energias do *gap* foram calculadas utilizando a correção de quasipartícula DFT-1/2,¹⁵⁴ introduzida no capítulo 4. Ela foi implementada mediante a ionização parcial do estado $5p$ dos átomos I, calculada utilizando um potencial de KS modificado $v_{\text{mod},s}(\mathbf{r}) = v_s(\mathbf{r}) - v_{\text{se}}(\mathbf{r})$. Nessa expressão $v_{\text{se}}(\mathbf{r})$ é o potencial de autoenergia e $v_s(\mathbf{r})$ o potencial de KS padrão, ambos formalizados na seção 4.5. Para a função de corte $\Theta(\mathbf{r}, \text{CUT})$ explicada na referida seção, o parâmetro *CUT* foi determinado variacionalmente através da maximização da energia do *gap* sem o uso de parâmetros empíricos,^{163,198} como mostrado na Figura 47. Coincidentemente, para

todas as HPs obteve-se um valor de $CUT = 3,85a_0$ e ele foi empregado para todos os *clusters* compondo o *ensemble* representativo de cada liga $A_{1-x}Cs_xPbI_3$.

FIGURA 47. Determinação variacional do CUT para as HPs (a) $CsPbI_3$, (b) $MAPbI_3$ e (c) $FAPbI_3$.



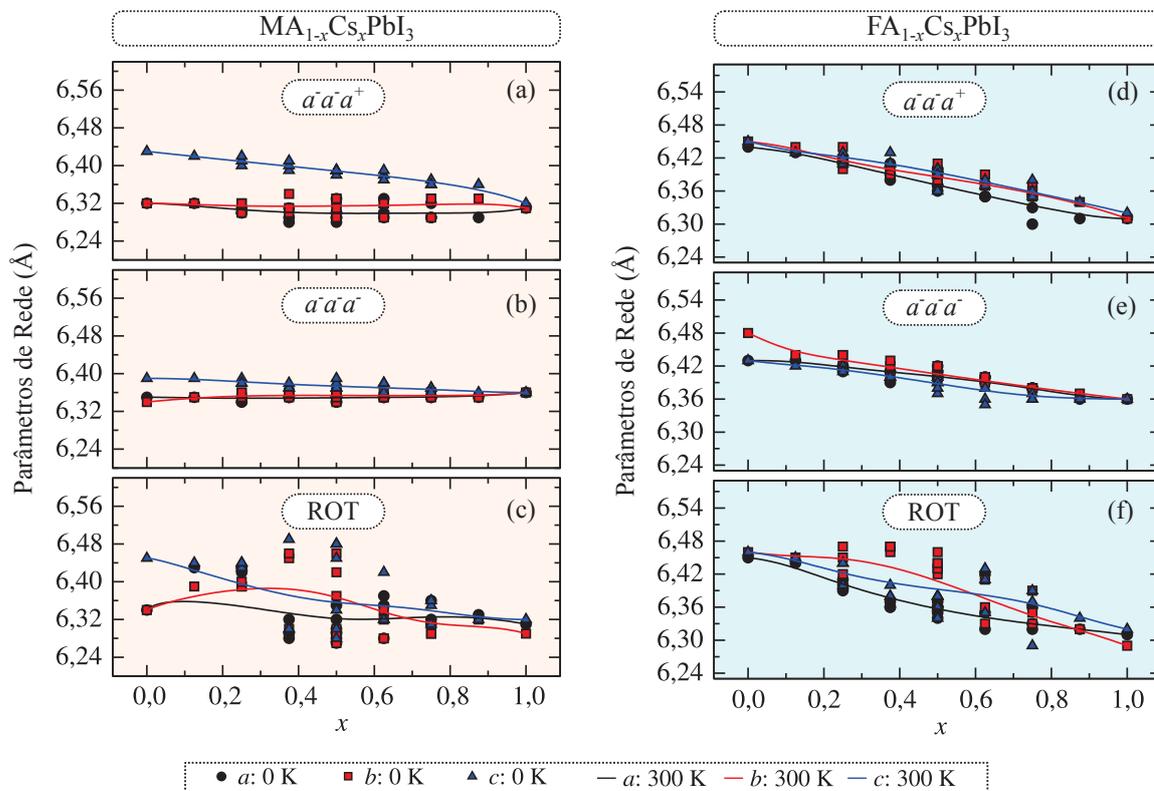
FONTE: O autor (2024).

8.4 ANÁLISE ESTRUTURAL DAS LIGAS

Visto que a organização dos átomos nas ligas de HPs desempenha um papel fundamental sobre suas propriedades eletrônicas e termodinâmicas ao nível atômico, seus parâmetros estruturais em função da composição e da temperatura são discutidos inicialmente. Assim, os parâmetros de rede calculados para cada *cluster* associado às ligas $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($A = MA, FA$) são apresentados na Figura 48. Nessa, os valores médios foram obtidos em $T = 300$ K, conectando os parâmetros de rede calculados para $APbI_3$ em $x = 0$ àqueles computados para $CsPbI_3$ em $x = 1$. Essa temperatura foi selecionada pelo fato da caracterização experimental das ligas estudadas neste trabalho ser usualmente realizada em temperaturas próximas da temperatura ambiente.^{238–240}

Para o caso das HPs em sua forma cristalina não misturada, isto é, $APbI_3$ ($A = MA, FA; x = 0,00$) e $CsPbI_3$ ($x = 1,00$), os parâmetros de rede calculados para os três polimorfos analisados neste capítulo estão em excelente acordo com os valores experimentais de referência ($MAPbI_3$:²²⁸ 6,32 Å, $FAPbI_3$:²⁴¹ 6,36 Å, $CsPbI_3$:²¹⁰ 6,28 Å). Desvios percentuais absolutos menores que 3 % foram observados. Devido à natureza esférica (de simetria quase esférica) do Cs (FA), todos os parâmetros de rede para os polimorfos do $CsPbI_3$ ($FAPbI_3$) são similares, enquanto que para o $MAPbI_3$ verifica-se que c é maior que a e b na configuração de Glazer $a^-a^-a^+$. Isso se deve às ligações C–N dos cátions MA estarem orientadas principalmente ao longo da direção [100], justificando a redução de a e b com relação a c por meio da interação da sub-rede PbI_3^- com o momento de dipolo permanente dos cátions MA. Já no polimorfo $a^-a^-a^-$, as rotações fora de fase entre os octaedros ao redor da direção apical (eixo c) aumenta a coordenação dos cátions MA no interior das cavidades cuboctaédricas, deixando o eixo C–N de alguns deles também orientado ao longo da direção [001]. Dessa forma, uma leve expansão de a e b é observada nesse polimorfo, com uma consequente contração do valor de c . Isso deixa

FIGURA 48. Parâmetros de rede calculados para os *clusters* (símbolos preenchidos) e seus respectivos valores médios (linhas, $T = 300$ K) associados aos polimorfos (a) $a^-a^-a^+$, (b) $a^-a^-a^-$ e (c) ROT de $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$, assim como aos polimorfos (d) $a^-a^-a^+$, (e) $a^-a^-a^-$ e (f) ROT de $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$.



FONTE: O autor (2024).

evidente que a natureza não esférica dos cátions MA, juntamente com a presença de um momento de dipolo permanente, desempenha papel relevante sobre o controle das propriedades estruturais dos polimorfos da HP $MAPbI_3$ – em concordância com os resultados apresentados no capítulo 7.

No caso das ligas, ao comparar aquela baseada em FA com sua análoga contendo MA, a maior simetria do FA – cujo plano que abarca as ligações N–C–N é quase paralelo ao plano equatorial (plano ab) na maioria das supercélulas analisadas – leva os parâmetros de rede a e b do sistema $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ a seguirem de forma aproximada a lei de Vegard²⁴² no intervalo $0,15 < x < 0,85$ para ambas as configurações $a^-a^-a^+$ e $a^-a^-a^-$. Contudo, a simetria cilíndrica dos cátions MA deixa os valores de c das ligas usualmente maiores que a e b no polimorfo $a^-a^-a^+$, uma vez que a orientação dos cátions nos *clusters* é principalmente com o eixo C–N quase paralelo à direção $[100]$ – de forma similar à HP $MAPbI_3$. Ademais, as rotações relativas entre os octaedros fora de fase no polimorfo $a^-a^-a^-$ levam a uma supressão da orientação preferencial dos cátions MA, que fica mais pronunciada com o aumento do conteúdo de Cs em comparação com sua contraparte $a^-a^-a^+$.

No polimorfo ROT, as rotações aleatórias entre os octaedros tornam evidente a influência que tais arranjos estruturais exercem sobre a dependência dos parâmetros de rede em função do

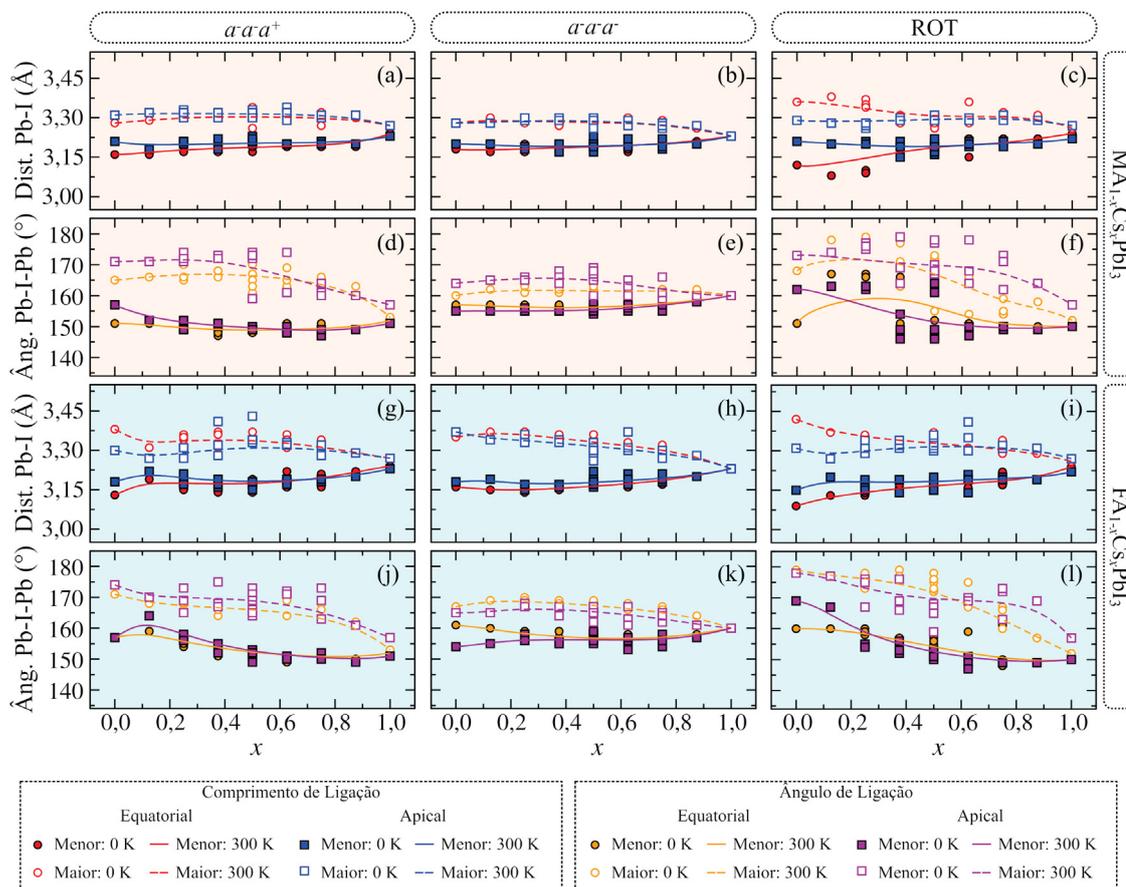
conteúdo de Cs nos materiais analisados. Assim, um comportamento não linear é observado para ambos os sistemas $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($A = MA, FA$) na maior parte do intervalo de composições. Visto que a dependência linear é baseada sobre o fato dos compostos puros formando a liga possuírem a mesma estrutura cristalina,²⁴³ os resultados obtidos indicam que desvios do comportamento previsto pela lei de Vegard também podem ocorrer mediante a presença de diferentes contribuições polimórficas estáveis alterando a organização dos átomos na estrutura cristalina das HPs. Dessa forma, a tendência de $b > c$ pode ser averiguada para o sistema $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($FA_{1-x}Cs_xPbI_3$) no intervalo de composições situado em torno de $0,30 < x < 0,55$ ($0,10 < x < 0,58$), o que é causado pela reorientação das moléculas orgânicas no interior das cavidades cuboctaédricas com o aumento do conteúdo de Cs presente no material.

Os efeitos provenientes da mistura entre cátions orgânicos e inorgânicos sobre as distâncias chumbo-iodo (Pb–I) e ângulos chumbo-iodo-chumbo (Pb–I–Pb) das ligas $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($A = MA, FA$) são apresentados na Figura 49. Como uma tendência para os polimorfos isoestruturais discutidos acima (i.e. $a^-a^-a^+$ e $a^-a^-a^-$), aqueles baseados no cátion FA apresentam os átomos Pb usualmente mais descentralizados no interior dos octaedros PbI_3 que aqueles contendo MA em composições ricas no cátion orgânico. Isso correlaciona-se com o maior raio iônico efetivo do FA (2,53 Å) em comparação com o do MA (2,17 Å),^{244,245} causando maiores distorções locais na sub-rede PbI_3^- perante seu ajuste no espaço associado às cavidades cuboctaédricas. Entretanto, com o aumento do conteúdo de Cs nas ligas, é possível observar que os cátions Pb tendem a tornar-se progressivamente mais centralizados em seu ambiente de coordenação, uma vez que a diferença entre a maior e a menor distância Pb–I é reduzida. Isso é resultado do menor raio iônico do Cs (1,81 Å)⁸⁰ e da ausência de momento dipolo permanente nesse cátion, o que favorece maiores rotações relativas entre os octaedros PbI_3 para melhorar a sua coordenação. Como pode ser visto na Figura 49, tais rotações são diretamente refletidas sobre o maior valor dos ângulos Pb–I–Pb sendo reduzido com relação ao valor de 180° para composições com $x > 0,5$. Nessa circunstância, os arranjos estruturais associados à descentralização do Pb tendem a ser suprimidos.

Comparando as características dos polimorfos entre si, é evidente que os *clusters* contendo tanto cátions orgânicos como Cs (i.e. aqueles cuja composição situa-se no intervalo $0,0 < x < 1,0$) para o caso da configuração de Glazer $a^-a^-a^-$ têm as menores distorções com relação às HPs puras em $x = 0,0$ e $x = 1,0$, enquanto que rotações aleatórias entre os octaedros em ROT permitem aos cátions MA também orientarem-se de forma mais arbitrária no interior das cavidades cuboctaédricas. Assim, suas interações com a sub-rede PbI_3^- induzem o aparecimento de arranjos estruturais contendo maiores descentralizações do Pb em configurações ricas em MA. Observações similares podem ser feitas com relação ao sistema baseado no cátion FA. Como será discutido no que se segue, esse arranjo estrutural pode impactar a estabilidade dos *clusters* quando efeitos relativísticos estão presentes no sistema.

Por meio dos resultados discutidos acima, fica evidente que não somente o raio efetivo

FIGURA 49. Maior/menor distância Pb–I (a-c, g-i) e maior/menor ângulo Pb–I–Pb (d-f, j-l) ao longo das direções equatorial (Equat., ab plano) e apical (Api., eixo c), calculados para os *clusters* (scatter) e seus valores médios (linhas sólidas e tracejadas, $T = 300$ K) para os polimorfos $a^-a^-a^+$, $a^-a^-a^-$ e ROT das ligas $A_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($A = MA, FA$).



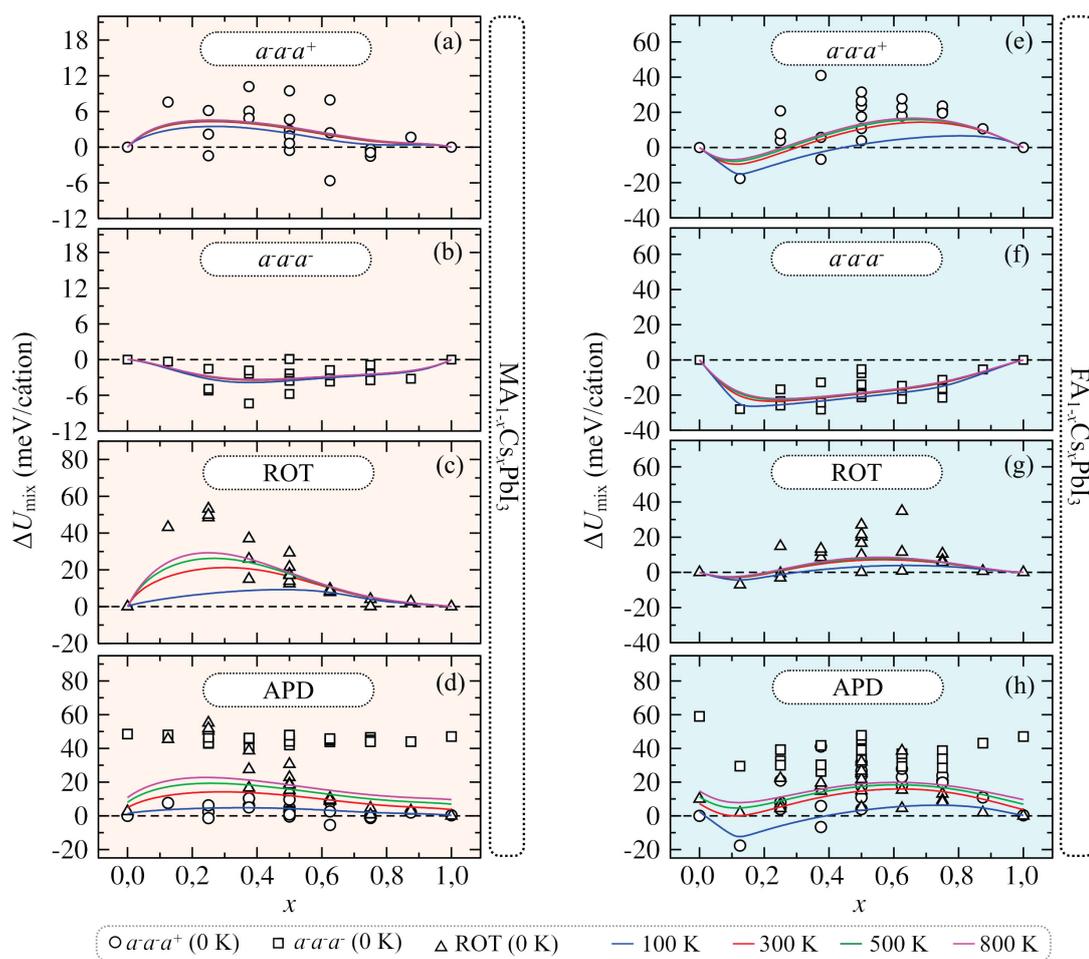
FONTE: O autor (2024).

do cátion, mas também sua simetria e a presença/ausência de momento de dipolo elétrico permanente têm importante influência sobre os arranjos estruturais localmente induzidos na sub-rede inorgânica PbI_3^- das ligas analisadas. Embora alguns estudos reportaram a atividade rotacional dos cátions MA sob efeitos de temperatura finita como um dos fatores capazes de ocasionar quebras de simetria nas HPs,^{246–248} os resultados aqui apresentados sugerem que a mistura de cátions também seja capaz de levar à ocorrência desse fenômeno, o que contribui para a estabilização de sua fase cúbica.^{80,92,249} Isso reforça a necessidade de uma análise estatística apropriada para correlacionar a estabilidade termodinâmica das ligas com o polimorfismo estrutural investigado nesta tese. Dessa forma, no que se segue, a discussão acima é estendida para verificar como as características polimórficas das ligas de HPs são fundamentais para compreender seu comportamento de mistura. Isso provê um aprofundamento concernente ao entendimento de seu ordenamento preferencial, possibilitando relacioná-lo com a sua estabilidade termodinâmica a partir de uma perspectiva estatística.

8.5 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Através das distribuições de probabilidades $\{x_j\}$ obtidas por meio da GQCA, as energias de mistura (ΔU_{mix}) das ligas de HPs nas temperaturas 100, 300, 500 e 800 K foram calculadas e são apresentadas na Figura 50. Nessa Figura também são mostrados os valores de $\Delta \epsilon_j$ calculados com o uso da Equação 4.81. Nos painéis (a) e (e) ((b) e (f)) as energias de excesso ($\Delta \epsilon_j$) foram calculadas para os polimorfos $a^- a^- a^+$ ($a^- a^- a^-$) com relação a E_{APbI_3} e E_{CsPbI_3} na mesma configuração de Glazer – ou seja, no limite isoestrutural das ligas. Ademais, os painéis (c) e (g) apresentam os resultados para ROT, um polimorfo completamente heteroestrutural com relação à configuração de Glazer da sub-rede PbI_3^- da liga. O efeito conjunto de todas as contribuições polimórficas sobre as propriedades das ligas foi analisado usando o *ensemble* generalizado APD, no qual os valores de $\Delta \epsilon_j$ foram calculados com relação a E_{APbI_3} e E_{CsPbI_3} na sua configuração mais estável, isto é, $a^- a^- a^+$ (painéis (d) e (h)).

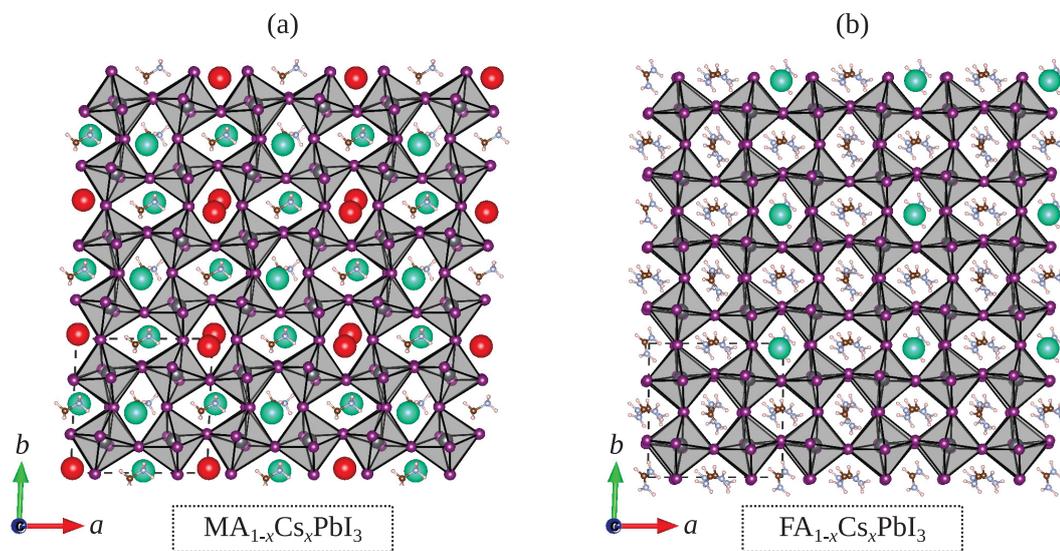
FIGURA 50. Energias de excesso ($\Delta \epsilon_j$, símbolos não preenchidos) calculadas para cada *cluster* j expandindo as ligas $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (a-d) e $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (e-h) e seus respectivos perfis de ΔU_{mix} (linhas contínuas) no intervalo de temperaturas 100-800 K.



FONTE: O autor (2024).

No limite isoestrutural das ligas analisadas, a maior parte das *clusters* j que expandem o polimorfo $a^-a^-a^-$ (painéis (b) e (f)) apresentam energias de excesso negativas. Isso indica que ambos os sistemas $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ e $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ tendem a ser geralmente mais estáveis que suas contrapartes APbI_3 e CsPbI_3 nessa configuração.²⁵⁰ Todavia, para o polimorfo $a^-a^-a^+$ (painéis (a) e (e)), a maioria dos *clusters* exibiram energias de excesso positivas, com uma configuração energeticamente favorecida mostrando $\Delta\epsilon_j = -5,63 \text{ meV/cátion}$ ($\Delta\epsilon_j = -17,65 \text{ meV/cátion}$) para a liga baseada em MA (FA) em $x = 0,625$ ($x = 0,125$). Isso está intimamente relacionado com a tendência à formação de compostos com ordem de longo alcance nas referidas composições quando os efeitos energéticos são dominantes sobre os entrópicos.¹⁶⁹ Estruturalmente, as ligas são estabilizadas mediante a completa imersão dos cátions inorgânicos (fileiras de cátions Cs ao longo das direções [001] e [010]) na matriz de cátions orgânicos (fileiras de MA-Cs intercaladas ao longo das direções [001] e [010]) para o caso do $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ ($\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$) – como mostrado na Figura 51.

FIGURA 51. Representação do ordenamento das ligas (a) $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (em $x = 0,625$) e (b) $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (em $x = 0,125$). Para melhor visualização do ordenamento com relação às filas de cátions na parte (a), os átomos Cs alinhados ao longo da direção c foram representados em vermelho.



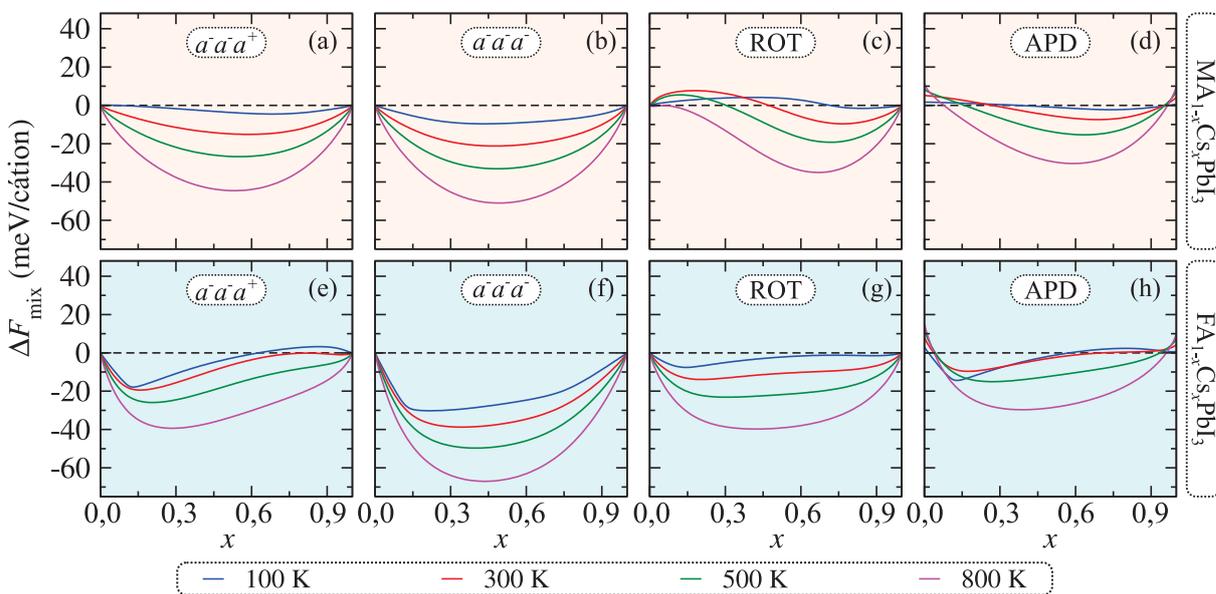
FONTE: O autor (2024).

A descrição termodinâmica das ligas analisadas neste capítulo somente em termos de seus *ensembles* isoestruturais é limitada. Uma vez que o polimorfo $a^-a^-a^+$ tende a ser termodinamicamente favorecido com relação ao polimorfo $a^-a^-a^-$, as limitações da modelagem isoestrutural das ligas de HPs podem ser verificadas na Figura 50 (d,h). Nela pode-se observar que a origem de *gaps* de miscibilidade em baixas temperaturas nos sistemas analisados²⁵¹ pode estar correlacionada com a presença de rotações fora de fase entre octaedros na sub-rede PbI_3^- . Isso acontece porque o padrão de Glazer $a^-a^-a^-$ suprime a descentralização dos átomos Pb e apresenta o maior/menor valor dos ângulos Pb–I–Pb mais próximos entre si, mudando a topologia das cavidades cuboctaédricas. Tal mudança prejudica a acomodação dos cátions em

seu respectivo ambiente de coordenação. Como exemplo, no caso do polimorfo ROT, se for considerado que o FA tem um raio efetivo (2,53 Å) maior que o Cs (1,81 Å), distorções na sub-rede PbI_3^- com relação ao FAPbI_3 (CsPbI_3) na configuração $a^+a^+a^+$ ($a^-a^-a^+$) permite uma redução do *stress* para uma melhor acomodação dos cátions dentro das cavidades cuboetaédricas. Por causa do menor tamanho do MA com relação ao FA, ângulos Pb–I–Pb mais próximos a 180° no polimorfo ROT reduzem sua coordenação efetiva pelo ambiente químico PbI_3^- , fazendo com que valores de $\Delta\epsilon_j$ tão elevados quanto 53 meV/cátion sejam observados ao tomar MAPbI_3 (CsPbI_3) na configuração $a^-a^-c^-$ ($a^-a^-a^+$) como referência para as HPs puras.

Visto que *gaps* de miscibilidade podem ocorrer na ligas $\text{A}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ na temperatura ambiente e também em temperaturas maiores,^{251–254} sua estabilidade termodinâmica é discutida usando suas energias livres de mistura (ΔF_{mix}) em função da temperatura e composição, cujos resultados são apresentados na Figura 52. As entropias configuracionais associadas (ΔS_{mix}) são apresentadas na Figura A.10.4.1. Como a descrição termodinâmica das ligas no padrão isoestrutural de Glazer é limitada, as discussões concentram-se apenas em APD. Todavia, por completudeza, os dados referentes aos polimorfos individuais também são mostrados.

FIGURA 52. Energia livre de mistura em função da composição e da temperatura para a liga $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (a-d) e $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (e-h) nos polimorfos $a^-a^-a^+$ (a,e), $a^-a^-a^-$ (b,f) e ROT (c,g) e considerando seu efeito em conjunto através da estatística APD (d,h).

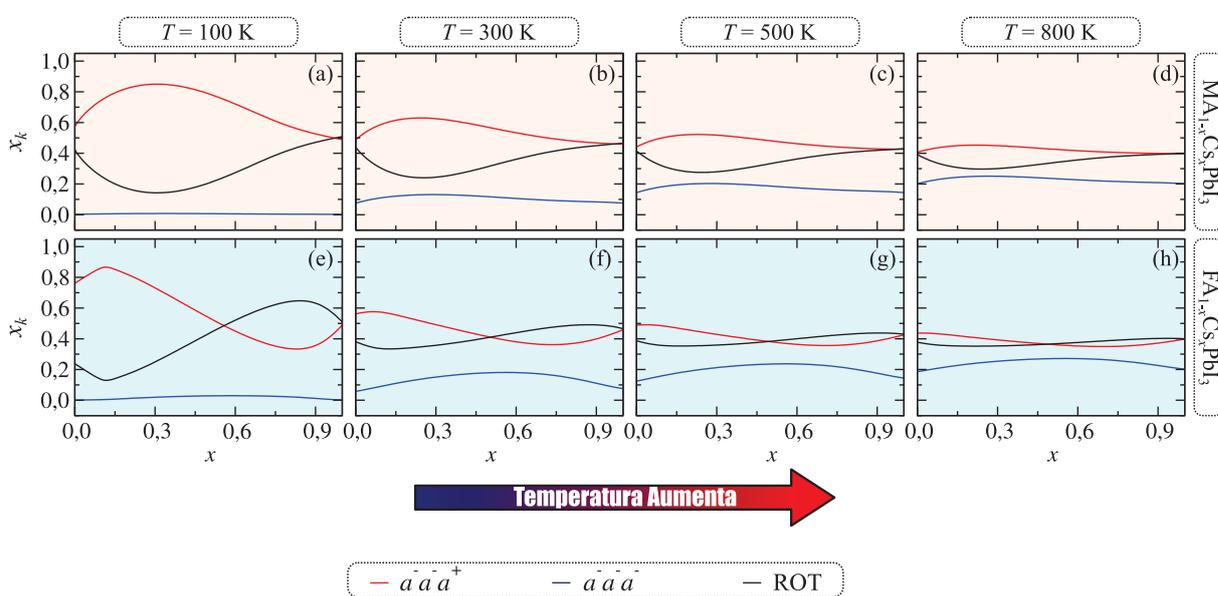


FONTE: O autor (2024).

Os resultados sobre as contribuições coletivas envolvendo a mistura de cátions e efeitos polimórficos – como uma média sobre um *ensemble* – são confirmados experimentalmente, uma vez que $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ ²⁵¹ alcança uma maior estabilidade quando o cátion FA está em excesso. Da mesma forma, a contribuição advinda de cada polimorfo discutido acima para a liga pode ser interpretada como uma função de T . Isso pode ser melhor compreendido ao analisar as probabilidades de cada polimorfo no *ensemble* APD (x_k), cujos valores são mostrados na

Figura 53 em diferentes temperaturas. Como o aumento de T permite que configurações de maior energia (metaestáveis) sejam termodinamicamente acessíveis mesmo pelas HPs puras, seus referenciais energéticos irão variar em relação à configuração de Glazer mais estável em $T = 0$ K (ou seja, $a^-a^-a^+$). Nesse caso, a estabilidade das ligas como soluções sólidas em relação às HPs puras deve ser analisada a partir de uma perspectiva similar ao formalismo *convex hull*, no qual os referenciais para a análise de estabilidade devem ser tomados na referida temperatura em $x = 0.00$ e $x = 1.00$.²⁵⁵

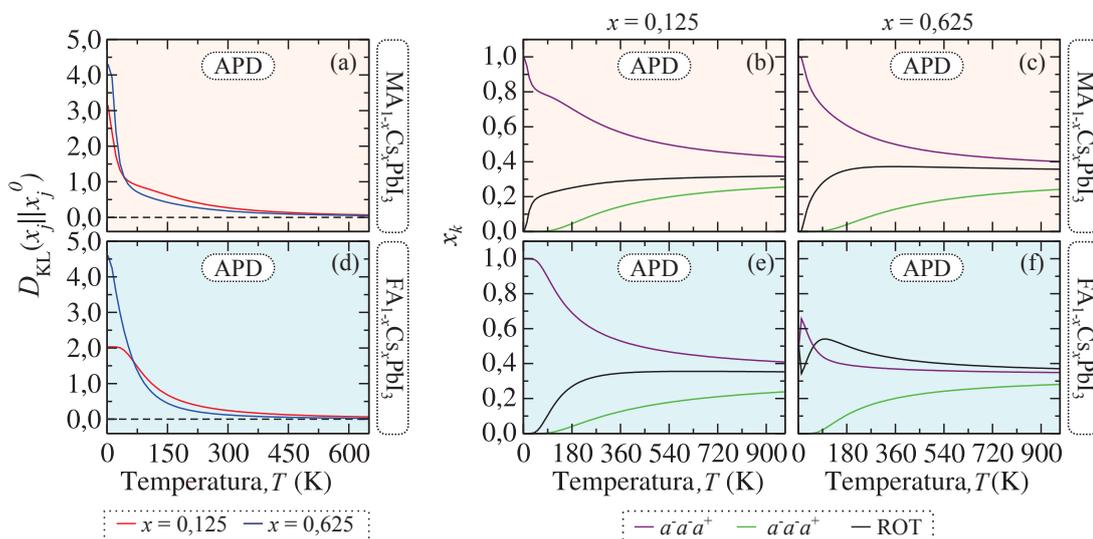
FIGURA 53. Probabilidades para os polimorfos em função da composição no intervalo de temperaturas 100–800 K para as ligas $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ (a-d) e $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ (e-h) considerando todos os graus de liberdade polimórficos analisados (APD), isto é $a^-a^-a^+$ (vermelho), $a^-a^-a^-$ (azul) e ROT (preto).



FONTE: O autor (2024).

De maneira mais detalhada, as probabilidades dos polimorfos (x_k) revelam que em temperaturas na faixa 100–800 K ambas as ligas à base de MA e FA são formadas, principalmente, por uma mistura de $a^-a^-a^+$ e ROT. Contudo, a probabilidade associada ao polimorfo $a^-a^-a^-$ aumenta com o aumento de T . Curiosamente, ao olhar para o sistema baseado em FA, ROT tende a ser favorecido em composições ricas em Cs, enquanto $a^-a^-a^+$ é favorecido em composições onde o cátion orgânico é predominante. Isso ocorre porque as distorções da sub-rede PbI_3^- em ROT permitem reduzir a tensão gerada por meio da acomodação do cátion FA na matriz rica em Cs, enquanto que o ajuste de Cs em uma matriz rica em FA é favorecido quando a configuração $a^-a^-a^+$ está presente. Assim, a liga tende a se ordenar em diferentes polimorfos quando a temperatura é reduzida. Em composições ricas em FA a liga tende a se ordenar em $a^-a^-a^+$, enquanto que em composições ricas em Cs a preferência é pelo ROT. Isso mostra que o padrão polimórfico de ordenamento da liga é também uma função de sua composição, o que também é apoiado pelos dados mostrados na Figura 54.

FIGURA 54. Divergência de Kullback-Leibler (KL) em função da temperatura para as ligas $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (a) e $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (d) considerando APD e as correspondentes probabilidades dos polimorfos para $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (b,c) e $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (e,f) nas composições $x = 0,125$ e $x = 0,625$, como identificado na parte superior de cada gráfico.



FONTE: O autor (2024).

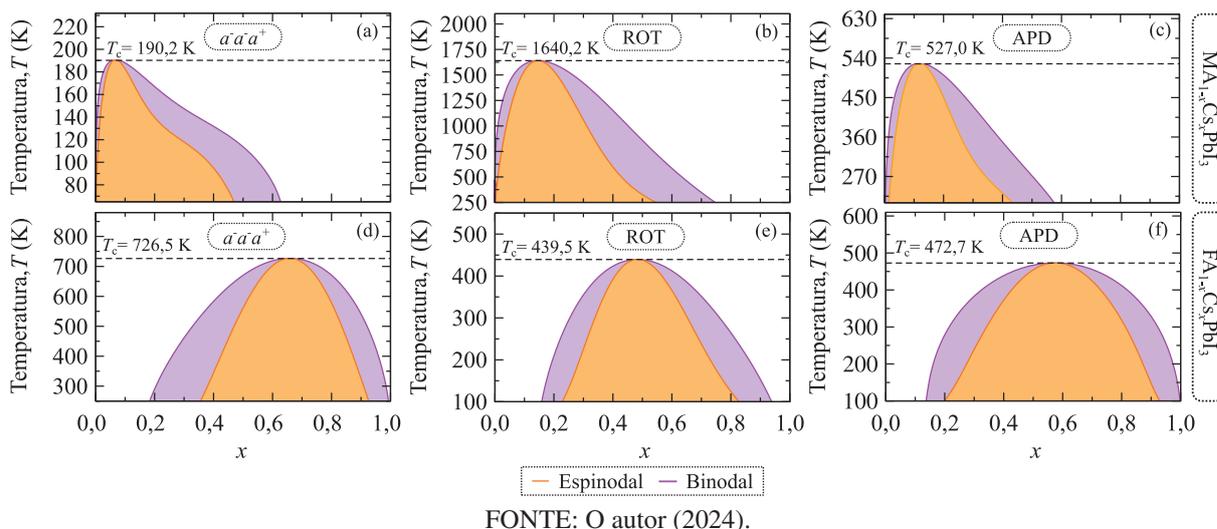
8.6 DIAGRAMA DE FASES DAS LIGAS

Para racionalizar os efeitos das contribuições polimórficas sobre a estabilidade e metaestabilidade das ligas $\text{A}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ em função da temperatura e da composição, seus diagramas de fase T - x foram calculados.²⁵⁶ Os resultados obtidos são apresentados na Figura 55, na qual valores das temperaturas críticas (T_c) são destacados por linhas tracejadas.

Os painéis (a-c) mostram que para o sistema $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, há uma maior tendência à segregação de fases em composições ricas em MA quando $T < T_c$. Contudo, soluções sólidas estáveis são encontradas para todas as temperaturas acima de $x = 0,58$ para o caso de APD. Conforme indicado pelos valores de $\Delta\epsilon_j$ na Figura 50 (d), é energeticamente desfavorável adicionar Cs em uma matriz rica em MA, uma vez que isso leva a uma quebra das interações eletrostáticas locais entre os momentos de dipolo permanentes de cátions MA vizinhos e a estrutura inorgânica PbI_3^- , o que revela a influência de tais momentos sobre estabilidade termodinâmica das ligas baseadas em metilamônio. Todavia, quando $T > T_c$ os efeitos entrópicos dominam sobre os energéticos, o que estabiliza a liga como um sistema macroscopicamente monofásico para todas as composições.

Os resultados indicam que rotações aleatórias entre os octaedros PbI_3 na liga – que se assemelham ao efeito de flutuações locais na estrutura quando $T > 0$ K – são responsáveis pelo aumento da temperatura crítica para a liga $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, dado o enorme valor de T_c que pode ser observado na Figura 55 (b). Apesar disso, quando esses arranjos estruturais são reunidos com as demais contribuições polimórficas em APD, esse efeito é consideravelmente reduzido.

FIGURA 55. Diagramas de fase calculados para a liga $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ no polimorfo isoestrutural $a^-a^-a^+$ (a), ROT (b) e considerando todos os graus de liberdade polimórficos (APD) (c) e para a liga $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ no polimorfo isoestrutural $a^-a^-a^+$ (d), ROT (e) e considerando todos os graus de liberdade polimórficos (APD) (f), usando DFT+SOC para ambas as ligas. As regiões de metaestabilidade e instabilidade com relação à segregação de fases são associadas com as regiões roxa e laranja, respectivamente, que são envolvidas pelas linhas binodal e espinodal. A região branca corresponde às soluções sólidas termodinamicamente estáveis. As temperaturas críticas (T_c) são destacadas usando linhas tracejadas.



Isso ocorre porque as contribuições do polimorfo $a^-a^-a^+$ são estatisticamente favorecidas em detrimento daquelas advindas do ROT, conforme mostrado na Figura 53.

No caso da liga $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, verifica-se que a segregação de fases ocorre preferencialmente quando o conteúdo de Cs é superior a $x = 0,20$. Por consequência, uma solução sólida completamente instável entre $x'_1 = 0,34$ e $x'_2 = 0,81$ em $T = 300$ K é obtida para APD. Dado que a magnitude do momento de dipolo do FA (0,25 D) é menor que a do MA (2,15 D),⁹³ efeitos estéricos são mandatórios no que concerne à estabilidade termodinâmica da liga baseada em FA. Como o FA é cerca de 40 % maior que Cs,^{80,244,245} sua incorporação em uma matriz rica em Cs é termodinamicamente desfavorável em comparação com a situação oposta. Isso se deve à maior deformação que é induzida na rede para a configuração polimórfica $a^-a^-a^+$, dado que ela possui maiores valores de x_k para APD em 300 K. À vista disso, rotações aleatórias entre octaedros permitem reduzir tal deformação, fazendo com que T_c seja menor no painel (e) em comparação com o (d). Isso se correlaciona com ROT ser mais provável quando a fração de Cs em APD é maior.

A discussão feita acima está em excelente acordo com resultados experimentais disponíveis na literatura, os quais sugerem que o limite percentual de Cs na fase cúbica de $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ antes da ocorrência de segregação de fases seja cerca de 15-20 % à temperatura ambiente, enquanto que o composto $\text{FA}_{0,9}\text{Cs}_{0,1}\text{PbI}_3$ pode ser sintetizado e é estável em 300 K.^{95,253,254,257} Além

disso, observou-se que soluções sólidas à temperatura ambiente com x entre 0,25–0,30 tendem a sofrer segregação de fases após 20 h de exposição à luz, com o aparecimento de duas fases com $x \approx 0,20$ e $x \approx 1,00$, respectivamente. Outrossim, $\text{FA}_{0,65}\text{Cs}_{0,35}\text{PbI}_3$ e $\text{FA}_{0,6}\text{Cs}_{0,4}\text{PbI}_3$ mostraram segregação de fases após um curto período de exposição à luz, enquanto $\text{FA}_{0,85}\text{Cs}_{0,15}\text{PbI}_3$ e os compostos $\text{FA}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{PbI}_3$ apresentaram boa estabilidade, não mostrando segregação de fases mesmo após serem expostos continuamente à luz por cerca de 100 h, em boa concordância com o diagrama de fases APD apresentado na Figura 55 (f).²⁵¹

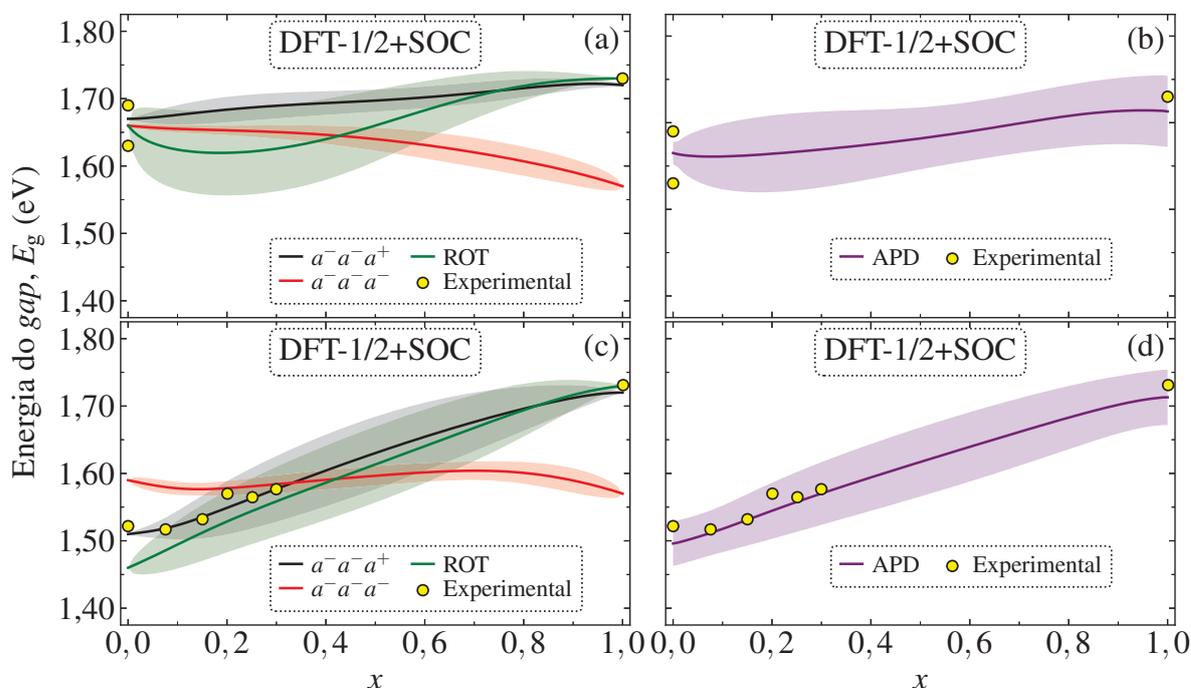
8.7 ENERGIAS DO GAP

Para analisar os efeitos das contribuições polimórficas sobre as energias do *gap* (E_g) dos sistemas $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ e $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, seus valores médios foram computados sobre todo o intervalo de composições usando as probabilidades advindas da GQCA. A Figura 56 mostra os resultados obtidos empregando o protocolo DFT-1/2+SOC,^{153,198,223} na qual os referenciais experimentais, quando disponíveis, são indicados por símbolos preenchidos em amarelo. Os valores de E_g calculados com esse protocolo, assim como DFT (sem SOC) e DFT+SOC, para cada classe que forma o *ensemble* representativo de cada polimorfo analisado neste capítulo são apresentados nas Tabelas A.10.4.13-A.10.4.18 (Apêndice A.10).

Para ambas as ligas baseadas nos cátions MA e FA, os *gaps* tendem a abrir quando o conteúdo de Cs no polimorfo $a^-a^-a^+$ aumenta. No entanto, eles tendem a fechar na sequência $\text{MAPbI}_3 \rightarrow \text{CsPbI}_3$ quando o polimorfo $a^-a^-a^-$ é considerado. A tendência de aumento para os valores de E_g relacionados à liga $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ no caso do polimorfo $a^-a^-a^+$ está em boa correlação com os dados experimentais tomados como referência.⁵⁵ Em conjunto com as análises de estabilidade termodinâmica feitas acima, isso destaca a importância de rotações em fase entre os octaedros conferindo ao sistema suas propriedades optoeletrônicas. Todavia, os resultados revelam que no limite isoestrutural no qual considera-se somente o polimorfo $a^-a^-a^-$, menores valores de E_g poderiam ser obtidos para ambas as ligas em composições correspondendo a $x > 0,35$ – ainda que essa configuração seja termodinamicamente menos estável que sua contraparte $a^-a^-a^+$ (Figura 50).

Em consequência do máximo da banda de valência (MBV) e do mínimo da banda de condução (MBC) das HPs resultarem da hibridização entre os orbitais s/p do Pb com os orbitais p do I, a substituição do cátion orgânico por Cs nas ligas $\text{A}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ pode ajustar seus valores de E_g predominantemente através de alterações estruturais na sub-rede PbI_3^- , exceto se domínios dipolares fortemente orientados estiverem presentes no material.^{54,93,153,223,258} Nessas circunstâncias, os ângulos de ligação Pb–I–Pb (Tabelas A.10.4.1-A.10.4.6, Apêndice A.10) do composto CsPbI_3 são mais próximos do valor ideal de 180° na configuração $a^-a^-a^-$ que na sua contraparte $a^-a^-a^+$, enquanto maiores descentralizações dos átomos de Pb com relação aos octaedros PbI_3 são verificadas na configuração $a^-a^-a^+$. Uma vez que ambas as alterações estruturais nessa HP reduzem a hibridização entre os orbitais de Pb e I no polimorfo $a^-a^-a^+$, seu

FIGURA 56. Energias do gap (E_g) em função da composição, calculadas em $T = 300$ K para a liga (a,b) $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ e (c,d) $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$, configuradas nos polimorfos $a^-a^-a^+$ (preto), $a^-a^-a^-$ (vermelho), ROT (verde) e considerando APD (roxo). As regiões sombreadas indicam o desvio estatístico com relação aos valores médios, ambos calculados com o uso do protocolo GQCA. Resultados experimentais, quando disponíveis, são indicados através de símbolos preenchidos em amarelo.⁵⁵



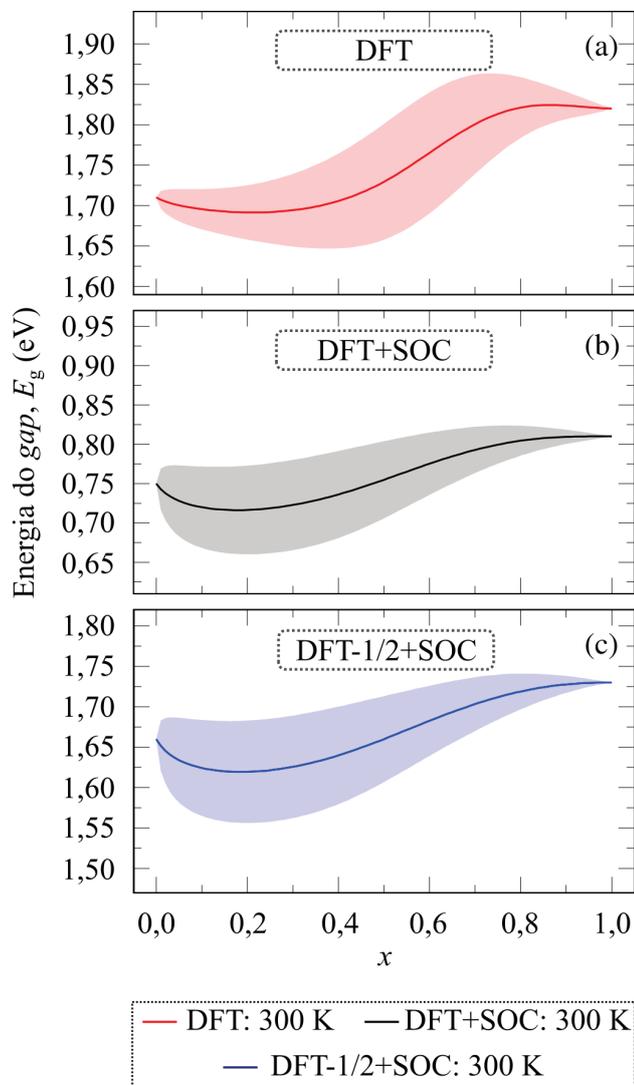
FONTE: O autor (2024).

valor de E_g (1,72 eV) é maior quando comparado ao polimorfo $a^-a^-a^-$ (1,57 eV). Em razão das energias do gap serem próximas para o $MAPbI_3$ em ambos os polimorfos, aumentar o conteúdo de Cs na liga $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ faz E_g abrir para o caso do $a^-a^-a^+$ e fechar para o caso do $a^-a^-a^-$ de uma forma quase linear. Em virtude de no $FAPbI_3$ existirem ângulos Pb–I–Pb que são mais próximos de 180° na configuração $a^-a^-a^+$, seu E_g é menor que em $a^-a^-a^-$. Em conjunto com o comportamento da energia do gap do $CsPbI_3$, essa observação justifica o cruzamento das curvas associadas aos valores médios de $a^-a^-a^+$ e $a^-a^-a^-$ em função da composição ao redor de $x = 0,35$ no painel (c).

Além das discussões realizadas acima, convém salientar a observação de um comportamento de *bowing* para a energia do gap da liga $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ em ROT. Valores de E_g menores que aqueles associados às HPs puras em $x = 0,0$ e $x = 1,0$ foram encontrados no intervalo de composições $0,0 < x < 0,49$. Conforme os dados apresentados na Figura 57, esse comportamento é explicado por uma combinação de efeitos de estrutura e de SOC, esse último sendo magnificado pela descentralização dos átomos Pb em composições no intervalo $0,0 < x < 0,2$ (Figura 49 (c)). Já o efeito estrutural se deve à mudança na hibridização dos orbitais devido aos ângulos Pb–I–Pb serem próximos a 180° ao longo do plano equatorial em ROT (Figura 49 (f)), o que faz o gap fechar em comparação com as HPs $CsPbI_3$ e $MAPbI_3$. Já no caso da liga baseada em FA, o fato

do seu polimorfo ROT ser usualmente mais *on-centering* faz seus valores de E_g em função de x se comportarem de forma similar àqueles relacionados ao polimorfo $a^- a^- a^+$.

FIGURA 57. Valores médios das energias do *gap* calculadas para o sistema $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ na configuração ROT usando (a) DFT, (b) DFT+SOC e (c) DFT-1/2+SOC.

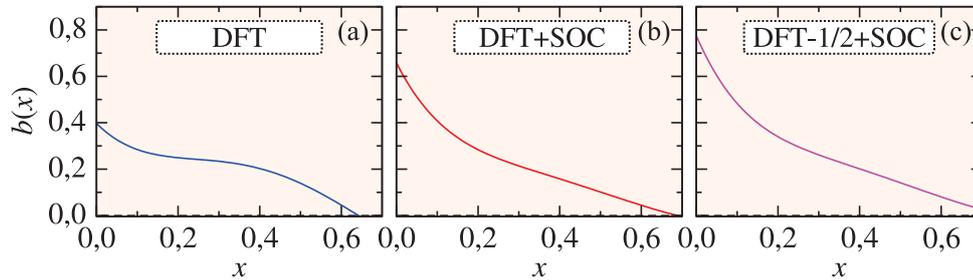


FONTE: O autor (2024).

As análises inferidas acima acerca do *bowing* de E_g para o $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ no polimorfo ROT podem ser quantificadas através do parâmetro de *bowing* variando função da composição ($b(x)$). Ele é obtido através do ajuste dos valores médios de E_g calculados com a GQCA à equação $E_g(x) = (1-x)E_g(MAPbI_3) + xE_g(CsPbI_3) - b(x)x(1-x)$.²⁵⁹ Os resultados obtidos são mostrados na Figura 58, permitindo constatar de forma direta a contribuição do SOC na região de composições entre $0,0 < x < 0,2$. Nela se verifica um aumento do respectivo valor de $b(x)$ no painel (b) em comparação com o painel (a).

Quando os efeitos de todos os graus de liberdade polimórficos são considerados em conjunto através de APD, um excelente acordo entre os valores calculados de E_g com a GQCA e

FIGURA 58. Parâmetro de *bowing* ($b(x)$) em função da composição (x) calculado para o sistema $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ no polimorfo ROT com os protocolos (a) DFT, (b) DFT+SOC e (c) DFT-1/2+SOC.



FONTE: O autor (2024).

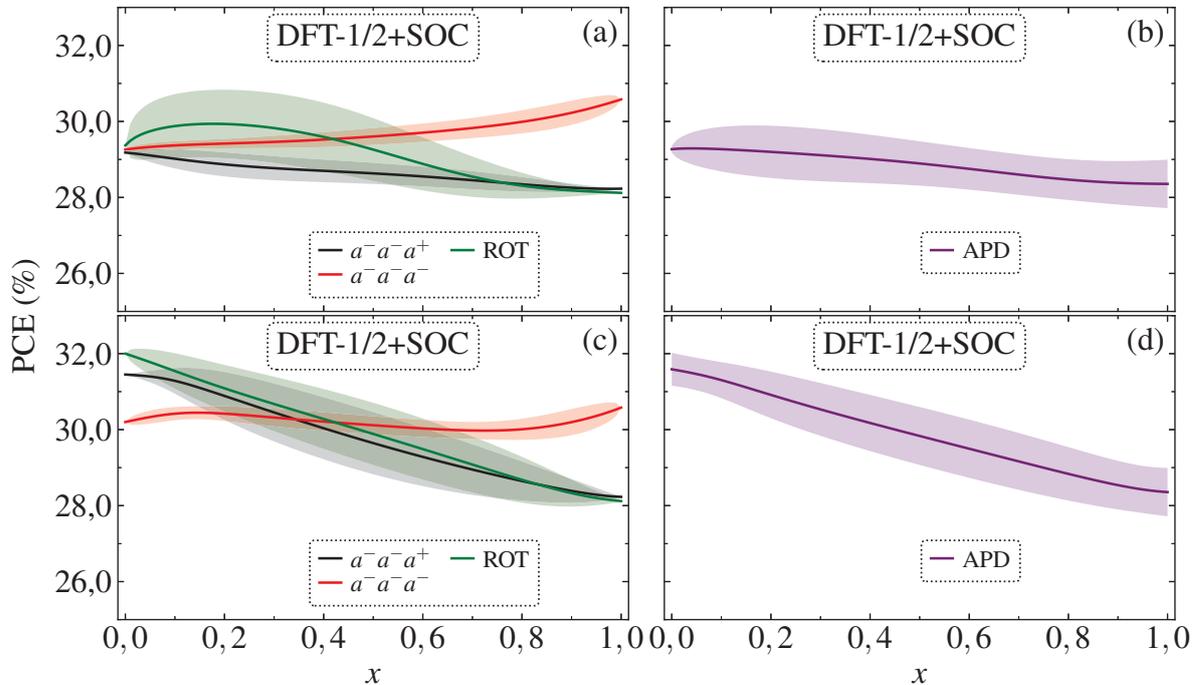
suas contrapartes experimentais foi obtido. Como mostrado na Figura 56 (b) e (d), os referenciais experimentais tendem a estar dentro das regiões sombreadas – associadas ao erro estatístico dos valores médios. Isso evidencia a importância dos graus de liberdade polimórficos para as ligas estudadas neste capítulo, uma vez que conferem a elas suas propriedades experimentalmente medidas. Ademais, os resultados também evidenciam a importância de protocolos estatísticos para o tratamento das ligas de HPs de uma perspectiva completamente *ab initio*, dado que somente a análise das energias do *gap* não permite distinguir entre as diferentes contribuições polimórficas que dão origem às propriedades de cada liga. Como foi apresentado na Figura 53, a natureza do cátion A na fórmula $\text{A}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ influencia diretamente o caráter polimórfico em APD do ponto de vista da composição, onde somente a análise do *gap* não permite distinguir entre $a^-a^-a^+$ e ROT para o $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ ($\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$) para $x > 0,7$ ($x > 0,8$). Já o polimorfo $a^-a^-a^-$, pelo fato de possuir maiores energias de excesso, tem menor contribuição estatística para as ligas analisadas.

8.8 PROPRIEDADES ÓPTICAS E EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE ENERGIA

A aplicação do modelo SLME em conjunto com o protocolo DFT-1/2+SOC permitiu estimar a influência das características polimórficas das ligas $\text{A}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ sobre seu desempenho em células solares. Seus valores de PCE em função da composição à temperatura ambiente ($T = 300$ K) são mostrados na Figura 59. Seus coeficientes de absorção (α), calculados nas composições termodinamicamente mais favoráveis nessa temperatura (i.e. em x correspondendo aos mínimos de $\Delta F_{\text{mix}}(x, 300$ K) na Figura 52) são disponibilizados na Figura A.10.4.4.

Como tendência geral, os valores de PCE calculados para ambas as ligas $\text{A}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ seguem o comportamento das energias do *gap* mostradas na Figura 56, onde composições com valores menores de E_g apresentam valores maiores de PCE. Dessa forma, os PCEs na Figura 59 (b,d) são dominados pelo polimorfo com maior probabilidade em 300 K (Figura 53), sendo $a^-a^-a^+$ para o sistema baseado em MA no intervalo de composições $0,0 < x < 0,90$. Já para o sistema baseado em FA, o polimorfo mais provável é $a^-a^-a^+$ no intervalo $0,0 < x < 0,50$ e ROT no intervalo $0,50 < x < 1,00$.

FIGURA 59. Eficiências de conversão fotovoltaica (PCE) em função da composição, calculadas em $T = 300$ K para a liga (a,b) $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ e (c,d) $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$, configuradas nos polimorfos $a^-a^-a^+$ (preto), $a^-a^-a^-$ (vermelho), ROT (verde) e considerando APD (roxo), mediante a aplicação do modelo SLME em conjunto com a GQCA. As regiões sombreadas indicam o desvio estatístico com relação aos valores médios. A espessura do filme considerada foi igual a $1 \mu\text{m}$.

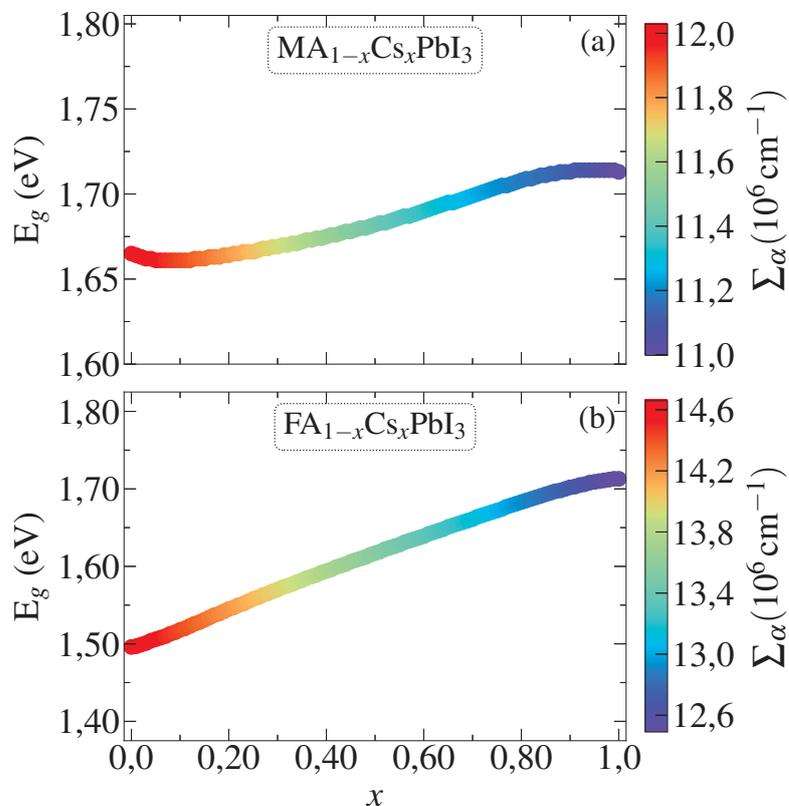


FONTE: O autor (2024).

Uma visão geral acerca do desempenho das ligas $\text{A}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ em células solares pode ser verificada correlacionando sua energia do *gap* com sua composição e seu coeficiente de absorção total (Σ_α) na configuração APD, como mostrado na Figura 60. Para a liga $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (painel a), Σ_α tende a diminuir para todas as composições em comparação com a HP MAPbI_3 ($x = 0,00$), ainda que os valores de E_g para $0,00 < x < 0,10$ sejam um pouco menores que aqueles das HPs puras que formam a liga. Esse efeito compensatório entre a redução de E_g e Σ_α se correlaciona com o PCE da liga não sendo significativamente alterado na referida faixa de composições em comparação à HP MAPbI_3 – como mostrado na Figura 61. Todavia, como a liga é principalmente metaestável ou instável quando $0,00 < x < 0,10$ (Figura 55,c), a redução na absorção total e o aumento de E_g para $x > 0,50$ culmina em uma redução do PCE inferior a 1 %, sugerindo que soluções sólidas $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ ricas em Cs ainda sejam boas candidatas para a aplicação em células solares.

No sistema $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (Figura 60, b), devido a uma dependência mais forte de E_g sobre a composição da liga, Σ_α com valores superiores a $13,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ no intervalo $0,00 < x < 0,30$ puderam ser verificados. Já seus PCEs variam menos que 1 % em comparação com FAPbI_3 apenas no intervalo de composições $0,00 < x < 0,10$, como pode ser verificado na Figura 61 (b). Assim, os resultados indicam ligas $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ ricas em FA como as melhores

FIGURA 60. Correlação entre a energia do *gap*, composição e coeficiente de absorção total (Σ_{α}) calculados com a GQCA em 300 K para (a) $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ e (b) $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ considerando o *ensemble* APD. O mapa de cores corresponde a Σ_{α} calculado para o intervalo de energias entre 0,0–4,0 eV.



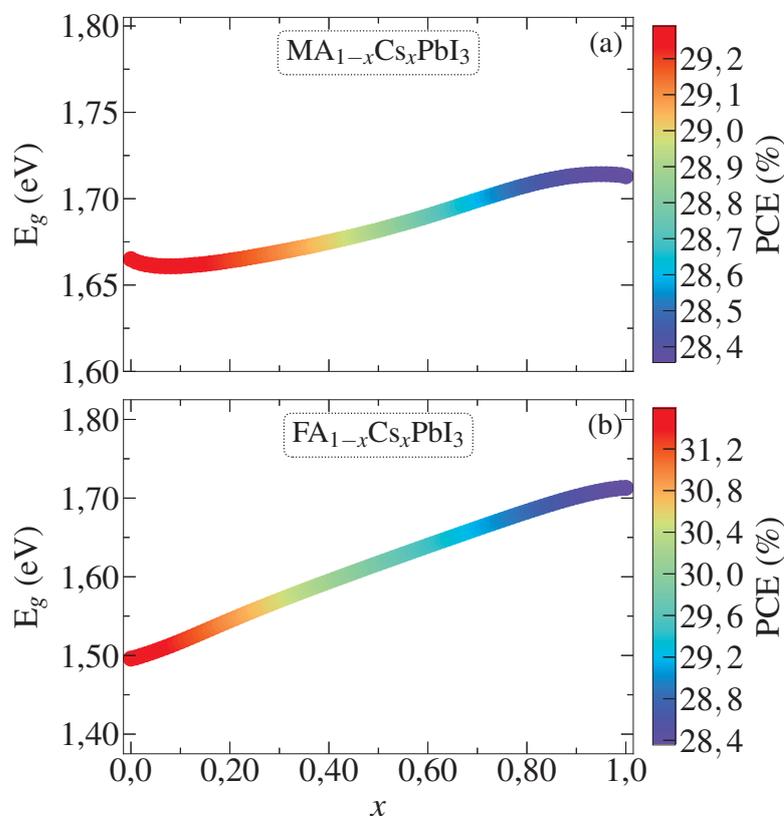
FONTE: O autor (2024).

candidatas para a aplicação em células fotovoltaicas, dado que elas apresentam os maiores valores de PCE na faixa de composições $0,00 < x < 0,10$ onde são termodinamicamente estáveis contra a segregação de fases em $T > 300 \text{ K}$.

8.9 CONCLUSÕES PARCIAIS

Neste capítulo uma investigação sistemática sobre as características polimórficas das ligas pseudocúbicas $\text{A}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ ($\text{A} = \text{MA}, \text{FA}$) foi realizada, analisando o impacto da mistura de cátions orgânicos e inorgânicos em suas propriedades estruturais e eletrônicas, desordem configuracional e estabilidade termodinâmica. Os resultados indicaram que tanto o raio efetivo do cátion orgânico como seu momento de dipolo permanente são capazes de modificar a configuração de Glazer subjacente à sub-rede PbI_3^- . Ademais, ambas as características são importantes para a estabilização das ligas e para a segregação de fases. Como o polimorfo $a^-a^-a^+$ é a contribuição mais estável para as duas ligas estudadas neste capítulo, as energias de excesso positivas para o polimorfo $a^-a^-a^-$ quando APD é considerado mostraram que a origem de *gaps* de miscibilidade nas ligas polimórficas pode ser correlacionada com a presença de rotações de Glazer fora de fase entre os octaedros na sua sub-rede inorgânica PbI_3^- . Isso mostra que a modelagem termodinâmica

FIGURA 61. Correlação entre a energia do *gap*, composição e PCE calculados com a GQCA em 300 K para (a) $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ e (b) $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ considerando o *ensemble* APD. O mapa de cores corresponde ao PCE computado usando a GQCA.



FONTE: O autor (2024).

das ligas de HPs com base no limite isoestrutural é muito restrita, não sendo capaz de revelar completamente como sua estrutura cristalina se relaciona às suas propriedades termodinâmicas, estruturais e eletrônicas. Dessa maneira, os diagramas de fases calculados considerando as estatísticas APD correlacionaram-se bem com os dados experimentais sobre a estabilidade dos sistemas analisados aqui, permitindo detalhar como diferentes contribuições polimórficas podem estabilizar e alterar seus respectivos valores de T_c . Assim, um avanço no projeto racional de ligas de HPs termodinamicamente estáveis pode ser feito, uma vez que os resultados deste capítulo podem ser utilizados para a fabricação de SCs visando suas mais diversas condições operacionais.

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Nesta tese de doutorado discutiu-se o impacto do polimorfismo não dinâmico sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas das perovskitas de haleto. É evidente que, no atual estado da arte desses sistemas, sua investigação à nível atômico é de importância fundamental. Dessa maneira, questões que encontravam-se até o presente momento em aberto, com achados extremamente conflitantes advindos dos mais variados tipos de medidas experimentais, puderam ser abordadas. Nesse contexto, alcançaram-se respostas para cada uma dessas questões por meio de cálculos *ab initio* baseados na DFT. Esses, por sua vez, permitiram averiguar detalhes ao nível atômico sobre as HPs que não são facilmente acessíveis do ponto de vista da caracterização experimental. Assim, as principais conclusões obtidas são concatenadas no que se segue:

- Com referência às HPs híbridas, o mecanismo que controla o aparecimento (supressão) do efeito BR se dá mediante à descentralização (centralização) do cátion B (na fórmula $MABl_3$) em seu ambiente de coordenação – juntamente com o SOC – podendo ser utilizado em favor do prolongamento do tempo de vida dos portadores de carga gerados em consequência da interação das HPs com a luz. Já as rotações relativas entre os octaedros Bl_3 , embora não demonstrem ter influência sobre o efeito BR quando o metal B encontra-se em um ambiente local centrossimétrico, são essenciais para o controle do valor das suas energias do *gap*. Assim, demonstra-se que o ajuste desses importantes parâmetros, mesmo na fase cúbica das HPs, pode ser realizado em correlação com a presença de arranjos estruturais de menor simetria no interior do cristal;
- Nas HPs inorgânicas $CsBX_3$, verificou-se que os arranjos estruturais presentes em sua fase cúbica polimórfica diferem em função da composição química do material, tanto do ponto de vista do halogênio X como do metal B. Ademais, esses correlacionam-se com uma redução de sua respectiva energia interna em comparação com a estrutura $Pm\bar{3}m$ altamente simétrica, levando a uma melhor concordância das energias do *gap* calculadas através do protocolo DFT-1/2+SOC com aquelas experimentalmente medidas. Dessa forma, verificou-se que o aumento da energia do SOC ao longo da sequência $Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb$ aumenta a estabilidade termodinâmica das HPs estudadas, ao mesmo tempo que essa se correlaciona com o aumento da energia do SOC dos halogênios na sequência $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ para as séries de compostos $CsPbX_3$. Já para a série $CsGeX_3$, a sequência oposta com relação aos halogênios foi verificada, o que se deve ao pequeno tamanho do Ge (assim como as pequenas contribuições associadas ao SOC proveniente desse elemento), levando a estruturas cristalinas mais compactas do ponto de vista do empacotamento dos átomos;
- Na perspectiva polimórfica, potenciais substituintes ao composto $CsPbI_3$ com menor toxicidade foram encontrados. Nesses, verificou-se uma correlação proeminente entre o

fechamento do *bandgap* e a supressão da absorvância total (Σ_{α}), sugerindo-se que as composições CsSnBr₃, CsGeBr₃, CsSnI₃ e CsGeI₃ sejam pontos de partida adequados na pesquisa por HPs livres de Pb aplicadas em células solares – considerando os parâmetros aqui citados;

- Ao reunir os resultados obtidos para as HPs híbridas e para as HPs inorgânicas, os detalhes associados à natureza orgânica ou inorgânica do cátion A, projetados sobre suas propriedades eletrônicas, foram analisados. Assim, concluiu-se que o cátion MA, por meio das configurações de momentos dipolares $\vec{\mu} \cdot \overleftarrow{\mu}$, pode levar a um fechamento significativo do *bandgap* do MAPbI₃ com relação à configuração $\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}$. A explicação encontrada para esse fenômeno foi uma quebra de degenerescência entre os estados eletrônicos associados a diferentes planos de átomos Pb e I na estrutura cristalina do material, tornando evidente que tal fechamento é uma consequência do abaixamento da energia dos orbitais *p* do Pb e do I por meio da interação com os momentos de dipolo elétrico dos cátions MA na configuração $\vec{\mu} \cdot \overleftarrow{\mu}$, dada a distribuição não isotrópica de cargas existente nesses cátions;
- Com relação ao efeito BR, confirmou-se que as descentralizações dos átomos de Pb são essenciais para seu aparecimento. Entretanto, um avanço obtido no capítulo 7 com relação aos resultados apresentados no capítulo 5 foi que tais descentralizações são favorecidas pelos arranjos $\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}$ de momentos dipolares dos cátions MA, uma vez que aqueles em que os momentos dipolares se cancelam tendem a resultar em átomos de Pb mais centralizados;
- Na HP CsPbI₃, o menor tamanho do Cs com relação ao MA permite maiores rotações relativas entre os octaedros na sua estrutura cúbica polimórfica, culminando em uma abertura do seu *bandgap* em relação à configuração $a^0 a^0 a^0$ ($Pm\bar{3}m$). Já a falta de momento de dipolo elétrico permanente no Cs resulta em polimorfos com poucas descentralizações dos átomos Pb em comparação com aqueles associados ao composto MAPbI₃, o que suprime consideravelmente o efeito BR. Assim, desenvolveu-se um mecanismo de causalidade sobre o papel do cátion orgânico/inorgânico projetando-se nas propriedades eletrônicas das HPs, o que pode contribuir significativamente para a melhoria do desempenho de células solares e dispositivos optoeletrônicos baseados nos materiais analisados;
- Ao combinar as HPs híbridas APbI₃ (A = MA, FA) com CsPbI₃, ligas de perovskita com fórmula geral A_{1-x}Cs_xPbI₃ foram originadas. Nesses sistemas, constatou-se que o arranjo estrutural predominante em sua estrutura cristalina é função tanto da composição da liga como da temperatura em que ela se encontra. Aqui, foi possível verificar que a presença de momento de dipolo permanente no cátion orgânico e sua topologia são também responsáveis pelo comportamento de mistura de cada sistema, impactando diretamente seu diagrama de fases *T-x*. Ademais, ressaltaram-se as limitações das abordagens baseadas em *ensembles* iso/heteroestruturais na modelagem termodinâmica e estatística das propriedades de tais ligas polimórficas, ressaltando-se como o conjunto de arranjos estruturais considerados

no *ensemble* generalizado APD foi capaz de explicar a estabilidade termodinâmica, a segregação de fases e a eficiência das ligas em células fotovoltaicas sob condições operacionais.

Dessa forma, esta tese utilizou protocolos *ab initio* de maneira preditiva e racional para o projeto de materiais baseados em HPs, visando a sua aplicação em células solares, também revelando como o polimorfismo estrutural impacta suas propriedades (opto)eletrônicas. Dado que esse polimorfismo não é facilmente caracterizado por técnicas experimentais baratas e comuns como a DRX, perspectivas futuras sobre o *design* computacional de HPs para as mais diversas aplicações são traçadas a partir dos resultados apresentados aqui. Essas incluem a influência do polimorfismo estrutural sobre a formação de defeitos na estrutura cristalina das HPs, o cálculo de suas propriedades excitônicas, dinâmica molecular semiquântica através do método DFTB, investigação do polimorfismo dinâmico por métodos clássicos baseados em campos de força parametrizados com machine learning, entre outras. Com tais resultados, os fatores responsáveis pelas fascinantes propriedades optoeletrônicas das HPs foram melhor compreendidos, o que levará a melhorias adicionais na eficiência das células solares nelas baseadas.

ARTIGOS PUBLICADOS NO MESTRADO

- **ARAUJO, Luis O. de**; NETO, Alfredo L.; SCALON, L.; RODRIGUES, Paula C.; FLORIANO, J. B.; ARAUJO, C. Moyses; MARCHIORI, Cleber F. N.; BARRETO, Rafael C. A new CBD-CC-E spectral similarity scale for optimizing computer-simulated UV-Vis spectra. *Comput. and Theor. Chem.*, 2020, 1197, 113116.
- **ARAUJO, Luis O. de**; NETO, Alfredo L.; SCALON, L.; RODRIGUES, Paula C.; FLORIANO, J. B.; BARRETO, Rafael C. Electron-vibrational coupling on the absorption spectrum of dithienyl-diketopyrrolopyrrole dye. *Dyes and Pigments*, 2021, 187, 109140.
- SCALON, LUCAS; LEITHOLD NETO, ALFREDO; **ARAUJO, LUIS O.**; ZAIONCZ, SORAIA; FLORIANO, JOÃO B.; MACEDO, ANDREIA G.; ARAUJO, C. MOYSES; MARCHIORI, CLEBER F. N.; RODRIGUES, PAULA C. Assessing the Donor-Acceptor Nature and the Electrochemical Stability of a Fluorene-Diketopyrrolopyrrole-Thiophene-Based Copolymer. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021, 3, 4223–4233.
- NETO, Alfredo L.; SCALON, Lucas; **ARAUJO, LUIS O. de**; LOPES DE ARAÚJO, Francineide; SPADA, Edna Regina; PEREIRA DA CUNHA, M. R.; DESORDI, J. C.; BARRETO, Rafael Carvalho; MACEDO, Andreia Gerniski; FARIA, Roberto Mendonça; RODRIGUES, Paula Cristina. New insights into DPP3Th and C70 based planar solar cells: a study combining DFT and experimental approach. *Mater. Chem. and Phys.*, 2021, 262, 124271.

ARTIGOS PUBLICADOS NO DOUTORADO

- **ARAUJO, Luis O. de**; SABINO, Fernando P.; RÊGO, Celso R. C.; GUEDES-SOBRINHO, Diego. Bulk Rashba Effect Splitting/Suppression in Metal Iodine Perovskites Polymorphs. *J. Phys. Chem. Lett.* 2021, 12, 30, 7245–725.
- **ARAUJO, Luis O. de**; RÊGO, Celso R. C.; WENZEL, W.; SABINO, Fernando P.; GUEDES-SOBRINHO, Diego. Impact of the Polymorphism and Relativistic Effects on the Electronic Properties of Inorganic Metal Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. C* 2022, 126, 4, 2131–2140.
- **ARAUJO, Luis O. de**; RÊGO, Celso R. C.; WENZEL, W.; SILVEIRA, Danilo N.; PIOTROWSKI, Maurício J.; SABINO, Fernando P.; PRAMUDYA, Yohanes; GUEDES-SOBRINHO, Diego. How Cation Nature Controls the Bandgap and Bulk Rashba Splitting of Halide Perovskites. *J. Comput. Chem.* 2023, 44, 14, 1395–1403.
- GUEDES-SOBRINHO, Diego; SILVEIRA, Danilo N.; **ARAUJO, Luis O. de**; DALMEDICO, J. F.; WENZEL, W.; PRAMUDYA, Yohanes; PIOTROWSKI, Maurício J.; RÊGO, Celso R. C. Revealing the Impact of Organic Spacers and Cavity Cations on Quasi-2D Perovskites via Computational Simulations. *Sci. Rep.* 2023, 13, 4446.

- **ARAUJO, LUIS OCTAVIO DE; RÊGO, CELSO R.C.; WENZEL, WOLFGANG; BASTOS, CARLOS MACIEL DE OLIVEIRA; PIOTROWSKI, MAURÍCIO J.; DIAS, ALEXANDRE C.; GUEDES-SOBRINHO, DIEGO.** Thermodynamic Modeling and Electronic Properties of $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ as a Polymorphic Alloy. *J. Alloys Compd.* 2024, 992, 174485.
- **DALMEDICO, JÔNATAS FAVOTTO; SILVEIRA, DANILO NEVES; ARAUJO, LUIS; WENZEL, WOLFGANG; RÊGO, CELSO RICARDO; DIAS, ALEXANDRE CAVALHEIRO; GUEDES-SOBRINHO, DIEGO; PIOTROWSKI, MAURÍCIO JEOMAR.** Tuning Electronic and Structural Properties of Lead-Free Metal Halide Perovskites: A Comparative Study of 2D Ruddlesden-Popper and 3D Compositions. *ChemPhysChem* 2024, e202400118.

REVISOR DE PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

- **Journal of Chemical Theory and Computation:** 2023-Atual.
- **New Journal of Chemistry:** 2023-Atual.
- **Optical and Quantum Electronics:** 2023-Atual.
- **The Journal of Physical Chemistry Letters:** 2024-Atual.
- **Scientific Reports:** 2024-Atual.
- **Applied Physics B – Lasers and Optics:** 2024-Atual.

PRÊMIOS E AFINS

- Menção honrosa ao trabalho “Bulk Rashba Effect Splitting and Suppression in Polymorphs of Metal Iodine Perovskites” – 2º LatinXChem (2021).
- Prêmio Estadual UTFPR de Teses e Dissertações - Categoria: Ciências Exatas e da Terra. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2021).
- Láurea acadêmica pelo maior coeficiente de rendimento de sua turma de graduação – Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2018).

REFERÊNCIAS

- 1 SONG, Z.; WATTHAGE, S. C.; PHILLIPS, A. B.; HEBEN, M. J. Pathways Toward High-Performance Perovskite Solar Cells: Review of Recent Advances in Organo-Metal Halide Perovskites for Photovoltaic Applications. **J. Photonics Energy**, SPIE, v. 6, n. 2, p. 022001, 2016.
- 2 GIANNOULI, M. Current Status of Emerging PV Technologies: A Comparative Study of Dye-Sensitized, Organic, and Perovskite Solar Cells. **Int. J. Photoenergy**, Hindawi Limited, v. 2021, p. 1–19, 2021.
- 3 YAO, Y.; HANG, P.; LI, B.; HU, Z.; KAN, C.; XIE, J.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; YANG, D.; YU, X. Phase-Stable Wide-Bandgap Perovskites for Four-Terminal Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells with Over 30% Efficiency. **Small**, Wiley, v. 18, n. 38, p. 2203319, 2022.
- 4 DUONG, T.; NGUYEN, T.; HUANG, K.; PHAM, H.; ADHIKARI, S. G.; KHAN, M. R.; DUAN, L.; LIANG, W.; FONG, K. C.; SHEN, H.; BUI, A. D.; MAYON, A. O.; TRUONG, T.; TABI, G.; AHMAD, V.; SURVE, S.; TONG, J.; KHO, T.; TRAN-PHU, T.; LU, T.; ZHENG, J.; PAETZOLD, U. W.; LEMMER, U.; BAILLIE, A. H.; LIU, Y.; ANDERSSON, G.; WHITE, T.; WEBER, K.; CATCHPOLE, K. Bulk Incorporation with 4-Methylphenethylammonium Chloride for Efficient and Stable Methylammonium-Free Perovskite and Perovskite-Silicon Tandem Solar Cells. **Adv. Energy Mater.**, Wiley, p. 2203607, 2023.
- 5 LI, Z.; MOON, J.; GHARAJEH, A.; HAROLDSON, R.; HAWKINS, R.; HU, W.; ZAKHIDOV, A.; GU, Q. Room-Temperature Continuous-Wave Operation of Organometal Halide Perovskite Lasers. **ACS Nano**, American Chemical Society (ACS), v. 12, n. 11, p. 10968–10976, 2018.
- 6 YAKUNIN, S.; SYTNYK, M.; KRIEGNER, D.; SHRESTHA, S.; RICHTER, M.; MATT, G. J.; AZIMI, H.; BRABEC, C. J.; STANGL, J.; KOVALENKO, M. V.; HEISS, W. Detection of X-ray Photons by Solution-Processed Lead Halide Perovskites. **Nat. Photon.**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 7, p. 444–449, 2015.
- 7 LIU, X.-K.; XU, W.; BAI, S.; JIN, Y.; WANG, J.; FRIEND, R. H.; GAO, F. Metal Halide Perovskites for Light-Emitting Diodes. **Nat. Mater.**, Nature Publishing Group, v. 20, n. 1, p. 10–21, 2021.
- 8 PALAZON, F.; AJJOURI, Y. E.; SEBASTIA-LUNA, P.; LAUCIELLO, S.; MANNA, L.; BOLINK, H. J. Mechanochemical Synthesis of Inorganic Halide Perovskites: Evolution of Phase-Purity, Morphology, and Photoluminescence. **J. Mater. Chem. C**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 37, p. 11406–11410, 2019.
- 9 ARYA, S.; MAHAJAN, P.; GUPTA, R.; SRIVASTAVA, R.; TAILOR, N. kumar; SATAPATHI, S.; SUMATHI, R. R.; DATT, R.; GUPTA, V. A Comprehensive Review on Synthesis and Applications of Single Crystal Perovskite Halides. **Prog. Solid State Chem.**, Elsevier BV, v. 60, p. 100286, 2020.
- 10 SUN, J.; LI, F.; YUAN, J.; MA, W. Advances in Metal Halide Perovskite Film Preparation: The Role of Anti-Solvent Treatment. **Small Methods**, Wiley, v. 5, n. 5, p. 2100046, 2021.

- 11 VOLOSHINOVSKII, A. S.; MYAGKOTA, S. V.; PIDZYRAILO, N. S.; TOKARIVSKII, M. V. Luminescence and Structural Transformations of CsSnCl₃ Crystals. **J. Appl. Spectrosc.**, v. 60, n. 3, p. 226–228, 1994.
- 12 SEO, D.; GUPTA, N.; WHANGBO, M.; HILLEBRECHT, H.; THIELE, G. Pressure-Induced Changes in the Structure and Band Gap of CsGeX₃ (X = Cl, Br) Studied by Electronic Band Structure Calculations. **Inorg. Chem.**, American Chemical Society, v. 37, n. 3, p. 407–410, 1998.
- 13 HOKE, E. T.; SLOTCAVAGE, D. J.; DOHNER, E. R.; BOWRING, A. R.; KARUNADASA, H. I.; MCGEHEE, M. D. Reversible Photo-Induced Trap Formation in Mixed-Halide Hybrid Perovskites for Photovoltaics. **Chem. Sci.**, The Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 1, p. 613–617, 2014.
- 14 JANG, D. M.; PARK, K.; KIM, D. H.; PARK, J.; SHOJAEI, F.; KANG, H. S.; AHN, J.-P.; LEE, J. W.; SONG, J. K. Reversible Halide Exchange Reaction of Organometal Trihalide Perovskite Colloidal Nanocrystals for Full-Range Band Gap Tuning. **Nano Lett.**, American Chemical Society, v. 15, n. 8, p. 5191–5199, 2015.
- 15 KRISHNAMOORTHY, T.; DING, H.; YAN, C.; LEONG, W. L.; BAIKIE, T.; ZHANG, Z.; SHERBURNE, M.; LI, S.; ASTA, M.; MATHEWS, N.; MHAISALKAR, S. G. Lead-Free Germanium Iodide Perovskite Materials for Photovoltaic Applications. **J. Mater. Chem. A**, The Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 47, p. 23829–23832, 2015.
- 16 SABBA, D.; MULMUDI, H. K.; PRABHAKAR, R. R.; KRISHNAMOORTHY, T.; BAIKIE, T.; BOIX, P. P.; MHAISALKAR, S.; MATHEWS, N. Impact of Anionic Br⁻ Substitution on Open Circuit Voltage in Lead Free Perovskite (CsSnI_{3-x}Br_x) Solar Cells. **J. Phys. Chem. C**, American Chemical Society, v. 119, n. 4, p. 1763–1767, 2015.
- 17 AHMAD, M.; REHMAN, G.; ALI, L.; SHAFIQ, M.; IQBAL, R.; AHMAD, R.; KHAN, T.; JALALI-ASADABADI, S.; MAQBOOL, M.; AHMAD, I. Structural, Electronic and Optical Properties of CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) for Energy Storage and Hybrid Solar Cell Applications. **J. Alloys Compd.**, v. 705, p. 828–839, 2017.
- 18 SANEHIRA, E. M.; MARSHALL, A. R.; CHRISTIANS, J. A.; HARVEY, S. P.; CIESIELSKI, P. N.; WHEELER, L. M.; SCHULZ, P.; LIN, L. Y.; BEARD, M. C.; LUTHER, J. M. Enhanced Mobility CsPbI₃ Quantum Dot Arrays for Record-Efficiency, High-Voltage Photovoltaic Cells. **Sci. Adv.**, American Association for the Advancement of Science, v. 3, n. 10, p. eaao4204, 2017.
- 19 KANEMITSU, Y.; HANDA, T. Photophysics of Metal Halide Perovskites: From Materials to Devices. **Jpn. J. Appl. Phys.**, IOP Publishing, v. 57, n. 9, p. 090101, 2018.
- 20 WEI, Z.; GUO, D.; THIEME, J.; KATAN, C.; CASELLI, V. M.; EVEN, J.; SAVENIJE, T. J. The Importance of Relativistic Effects on Two-Photon Absorption Spectra in Metal Halide Perovskites. **Nat. Commun.**, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 5342, 2019.
- 21 ZHANG, Q.; CAGIN, T.; GODDARD, W. A. The Ferroelectric and Cubic Phases in BaTiO₃ Ferroelectrics are also Antiferroelectric. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 103, n. 40, p. 14695–14700, 2006.
- 22 WORHATCH, R. J.; KIM, H.; SWAINSON, I. P.; YONKEU, A. L.; BILLINGE, S. J. L. Study of Local Structure in Selected Organic-Inorganic Perovskites in the *Pm* $\bar{3}$ *m* Phase. **Chem. Mater.**, American Chemical Society, v. 20, n. 4, p. 1272–1277, 2008.

- 23 BEECHER, A. N.; SEMONIN, O. E.; SKELTON, J. M.; FROST, J. M.; TERBAN, M. W.; ZHAI, H.; ALATAS, A.; OWEN, J. S.; WALSH, A.; BILLINGE, S. J. L. Direct Observation of Dynamic Symmetry Breaking above Room Temperature in Methylammonium Lead Iodide Perovskite. **ACS Energy Lett.**, v. 1, n. 4, p. 880–887, 2016.
- 24 NIESNER, D.; WILHELM, M.; LEVCHUK, I.; OSVET, A.; SHRESTHA, S.; BATENTSCHUK, M.; BRABEC, C.; FAUSTER, T. Giant Rashba Splitting in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Organic-Inorganic Perovskite. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 117, n. 12, p. 126401, 2016.
- 25 BERTOLOTTI, F.; PROTESESCU, L.; KOVALENKO, M. V.; YAKUNIN, S.; CERVELLINO, A.; BILLINGE, S. J. L.; TERBAN, M. W.; PEDERSEN, J. S.; MASCIOCCHI, N.; GUAGLIARDI, A. Coherent Nanotwins and Dynamic Disorder in Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. **ACS Nano**, American Chemical Society, v. 11, n. 4, p. 3819–3831, 2017.
- 26 YAFFE, O.; GUO, Y.; TAN, L. Z.; EGGER, D. A.; HULL, T.; STOUMPOS, C. C.; ZHENG, F.; HEINZ, T. F.; KRONIK, L.; KANATZIDIS, M. G.; OWEN, J. S.; RAPPE, A. M.; PIMENTA, M. A.; BRUS, L. E. Local Polar Fluctuations in Lead Halide Perovskite Crystals. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 118, n. 13, p. 136001, 2017.
- 27 MONSERRAT, B.; VANDERBILT, D. **Phonon-Assisted Spin Splitting in Centrosymmetric Crystals – arXiv:1711.06274**. 2017.
- 28 PANDEY, R.; SB, G.; GROVER, S.; SINGH, S. K.; KADAM, A.; OGALE, S.; WAGHMARE, U. V.; RAO, V. R.; KABRA, D. Microscopic Origin of Piezoelectricity in Lead-Free Halide Perovskite: Application in Nanogenerator Design. **ACS Energy Letters**, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 5, p. 1004–1011, 2019.
- 29 ZHANG, W.; ONO, L. K.; XUE, J.; QI, Y. Atomic Level Insights into Metal Halide Perovskite Materials by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. **Angew. Chem. Int. Ed.**, Wiley, v. 61, n. 5, p. e202112352, 2021.
- 30 WALI, Q.; ELUMALAI, N. K.; IQBAL, Y.; UDDIN, A.; JOSE, R. Tandem Perovskite Solar Cells. **Renewable and Sustainable Energy Rev.**, v. 84, p. 89–110, 2018.
- 31 JENA, A. K.; KULKARNI, A.; MIYASAKA, T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. **Chem. Rev.**, American Chemical Society, v. 119, n. 5, p. 3036–3103, 2019.
- 32 GRANCINI, G.; NAZEERUDDIN, M. K. Dimensional Tailoring of Hybrid Perovskites for Photovoltaics. **Nat. Rev. Mater.**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 4–22, 2019.
- 33 CHEN, Y.; LIU, X.; WANG, T.; ZHAO, Y. Highly Stable Inorganic Lead Halide Perovskite toward Efficient Photovoltaics. **Acc. Chem. Res.**, American Chemical Society, v. 54, n. 17, p. 3452–3461, 2021.
- 34 SATO, T.; TAKAGI, S.; DELEDDA, S.; HAUBACK, B. C.; ORIMO, S. ichi. Extending the Applicability of the Goldschmidt Tolerance Factor to Arbitrary Ionic Compounds. **Sci. Rep.**, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 1, p. 23592, 2016.
- 35 LI, Z.; YANG, M.; PARK, J.-S.; WEI, S.-H.; BERRY, J. J.; ZHU, K. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. **Chem. Mater.**, American Chemical Society, v. 28, n. 1, p. 284–292, 2016.

- 36 YI, Z.; LADI, N. H.; SHAI, X.; LI, H.; SHEN, Y.; WANG, M. Will Organic–Inorganic Hybrid Halide Lead Perovskites be Eliminated from Optoelectronic Applications? **Nanoscale Adv.**, RSC, v. 1, n. 4, p. 1276–1289, 2019.
- 37 WHITFIELD, P. S.; HERRON, N.; GUISE, W. E.; PAGE, K.; CHENG, Y. Q.; MILAS, I.; CRAWFORD, M. K. Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide. **Sci. Rep.**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 35685, 2016.
- 38 ZHAO, X.; DALPIAN, G. M.; WANG, Z.; ZUNGER, A. Polymorphous Nature of Cubic Halide Perovskites. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 101, n. 15, p. 155137, 2020.
- 39 DIAS, A. C.; LIMA, M. P.; SILVA, J. L. F. D. Role of Structural Phases and Octahedra Distortions in the Optoelectronic and Excitonic Properties of CsGeX₃ (X = Cl, Br, I) Perovskites. **J. Phys. Chem. C**, American Chemical Society, v. 125, n. 35, p. 19142–19155, 2021.
- 40 MØLLER, C. K. Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbohalides. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 182, n. 4647, p. 1436–1436, 1958.
- 41 HIROTSU, S.; HARADA, J.; IIZUMI, M.; GESI, K. Structural Phase Transitions in CsPbBr₃. **J. Phys. Soc. Jpn.**, The Physical Society of Japan, v. 37, n. 5, p. 1393–1398, 1974.
- 42 WEBER, D. CH₃NH₃PbX₃, ein Pb(II)–System mit Kubischer Perowskitstruktur/CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)–System with Cubic Perovskite Structure. **Zeitschrift für Naturforschung B**, Walter de Gruyter GmbH, v. 33, n. 12, p. 1443–1445, 1978.
- 43 MITZI, D. B. Synthesis, Structure, and Properties of Organic–Inorganic Perovskites and Related Materials. In: **Progress in Inorganic Chemistry**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 1999. p. 1–121.
- 44 SHARMA, B. D. Crystallographic and Spectroscopic Symmetry Notations. **J. Chem. Ed.**, American Chemical Society (ACS), v. 59, n. 7, p. 554, 1982.
- 45 YANG, R. X.; SKELTON, J. M.; SILVA, E. L. da; FROST, J. M.; WALSH, A. Assessment of Dynamic Structural Instabilities Across 24 Cubic Inorganic Halide Perovskites. **J. Chem. Phys.**, v. 152, n. 2, p. 024703, 2020.
- 46 WALSH, A.; PAYNE, D. J.; EGDELL, R. G.; WATSON, G. W. Stereochemistry of Post-Transition Metal Oxides: Revision of the Classical Lone Pair Model. **Chem. Soc. Rev.**, The Royal Society of Chemistry, v. 40, n. 9, p. 4455–4463, 2011.
- 47 LAURITA, G.; FABINI, D. H.; STOUMPOS, C. C.; KANATZIDIS, M. G.; SESHADRI, R. Chemical Tuning of Dynamic Cation off-centering in the Cubic Phases of Hybrid Tin and Lead Halide Perovskites. **Chem. Sci.**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 8, n. 8, p. 5628–5635, 2017.
- 48 FABINI, D. H.; SESHADRI, R.; KANATZIDIS, M. G. The Underappreciated Lone Pair in Halide Perovskites Underpins their Unusual Properties. **MRS Bull.**, Cambridge University Press, v. 45, n. 6, p. 467–477, 2020.
- 49 DALPIAN, G. M.; ZHAO, X.; KAZMERSKI, L.; ZUNGER, A. Formation and Composition-Dependent Properties of Alloys of Cubic Halide Perovskites. **Chem. Mater.**, American Chemical Society, v. 31, n. 7, p. 2497–2506, 2019.

- 50 YANG, R. X.; SKELTON, J. M.; SILVA, E. L. da; FROST, J. M.; WALSH, A. Spontaneous Octahedral Tilting in the Cubic Inorganic Cesium Halide Perovskites CsSnX_3 and CsPbX_3 ($X = \text{F, Cl, Br, I}$). **J. Phys. Chem. Lett.**, American Chemical Society (ACS), v. 8, n. 19, p. 4720–4726, 2017.
- 51 CARIGNANO, M. A.; ARAVINDH, S. A.; ROQAN, I. S.; EVEN, J.; KATAN, C. Critical Fluctuations and Anharmonicity in Lead Iodide Perovskites from Molecular Dynamics Supercell Simulations. **J. Phys. Chem. C**, v. 121, n. 38, p. 20729–20738, 2017.
- 52 ZHAO, X.-G.; WANG, Z.; MALYI, O. I.; ZUNGER, A. Effect of Static Local Distortions vs. Dynamic Motions on the Stability and Band Gaps of Cubic Oxide and Halide Perovskites. **Mater. Today**, v. 49, p. 107–122, 2021.
- 53 VALADARES, F.; GUILHON, I.; TELES, L. K.; MARQUES, M. Electronic Structure Panorama of Halide Perovskites: Approximated DFT-1/2 Quasiparticle and Relativistic Corrections. **J. Phys. Chem. C**, American Chemical Society (ACS), v. 124, n. 34, p. 18390–18400, 2020.
- 54 LEE, J.-H.; BRISTOWE, N. C.; LEE, J. H.; LEE, S.-H.; BRISTOWE, P. D.; CHEETHAM, A. K.; JANG, H. M. Resolving the Physical Origin of Octahedral Tilting in Halide Perovskites. **Chem. Mater.**, American Chemical Society, v. 28, n. 12, p. 4259–4266, 2016.
- 55 PRASANNA, R.; GOLD-PARKER, A.; LEIJTENS, T.; CONINGS, B.; BABAYIGIT, A.; BOYEN, H.-G.; TONEY, M. F.; MCGEHEE, M. D. Band Gap Tuning via Lattice Contraction and Octahedral Tilting in Perovskite Materials for Photovoltaics. **J. Am. Chem. Soc.**, American Chemical Society, v. 139, n. 32, p. 11117–11124, 2017.
- 56 SUM, T. C.; CHEN, S.; XING, G.; LIU, X.; WU, B. Energetics and Dynamics in Organic–Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics and Light Emitters. **Nanotechnol.**, IOP Publishing, v. 26, n. 34, p. 342001, 2015.
- 57 CHEN, P.; BAI, Y.; LYU, M.; YUN, J.-H.; HAO, M.; WANG, L. Progress and Perspective in Low-Dimensional Metal Halide Perovskites for Optoelectronic Applications. **Sol. RRL**, Wiley, v. 2, n. 3, p. 1700186, 2018.
- 58 LUO, D.; SU, R.; ZHANG, W.; GONG, Q.; ZHU, R. Minimizing non-radiative Recombination Losses in Perovskite Solar Cells. **Nat. Rev. Mater.**, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 44–60, 2020.
- 59 CHAKRABORTY, S.; NAZEERUDDIN, M. K. The Status Quo of Rashba Phenomena in Organic–Inorganic Hybrid Perovskites. **J. Phys. Chem. Lett.**, American Chemical Society, v. 12, n. 1, p. 361–367, 2021.
- 60 PYYKKÖ, P. Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, Annual Reviews, v. 63, n. 1, p. 45–64, 2012.
- 61 JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. 2. ed. New York, NY: Wiley, 1975.
- 62 MEIER, L.; SALIS, G.; SHORUBALKO, I.; GINI, E.; SCHÖN, S.; ENSSLIN, K. Measurement of Rashba and Dresselhaus Spin–Orbit Magnetic Fields. **Nat. Phys.**, Nature Publishing Group, v. 3, n. 9, p. 650–654, 2007.
- 63 LUO, J.-W.; BESTER, G.; ZUNGER, A. Full-Zone Spin Splitting for Electrons and Holes in Bulk GaAs and GaSb. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 102, n. 5, p. 056405, 2009.

- 64 ZHANG, X.; LIU, Q.; LUO, J.-W.; FREEMAN, A. J.; ZUNGER, A. Hidden Spin Polarization in Inversion-Symmetric Bulk Crystals. **Nat. Phys.**, Nature Publishing Group, v. 10, n. 5, p. 387–393, 2014.
- 65 KEPENEKIAN, M.; ROBLES, R.; KATAN, C.; SAPORI, D.; PEDESSEAU, L.; EVEN, J. Rashba and Dresselhaus Effects in Hybrid Organic–Inorganic Perovskites: From Basics to Devices. **ACS Nano**, American Chemical Society, v. 9, n. 12, p. 11557–11567, 2015.
- 66 RASHBA, E. I. Properties of Semiconductors with an Extremum Loop. I. Cyclotron and Combinational Resonance in a Magnetic Field Perpendicular to the Plane of the Loop. **Sov. Phys. Solid State**, v. 2, p. 1109–1122, 1960.
- 67 ZHENG, F.; TAN, L. Z.; LIU, S.; RAPPE, A. M. Rashba Spin-Orbit Coupling Enhanced Carrier Lifetime in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. **Nano Lett.**, American Chemical Society, v. 15, n. 12, p. 7794–7800, 2015.
- 68 ZHANG, X.; SHEN, J.-X.; WALLE, C. G. Van de. Three-Dimensional Spin Texture in Hybrid Perovskites and Its Impact on Optical Transitions. **J. Phys. Chem. Lett.**, American Chemical Society, v. 9, n. 11, p. 2903–2908, 2018.
- 69 LU, H.; LONG, R. Spin–Orbit Coupling Notably Retards Non-radiative Electron–Hole Recombination in Methylammonium Lead Triiodide Perovskites. **J. Phys. Chem. Lett.**, American Chemical Society (ACS), p. 2715–2721, 2023.
- 70 SAJEDI, M.; KRIVENKOV, M.; MARCHENKO, D.; VARYKHALOV, A.; SÁNCHEZ-BARRIGA, J.; RIENKS, E. D. L.; RADER, O. Absence of a Giant Rashba Effect in the Valence Band of Lead Halide Perovskites. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 102, n. 8, p. 081116, 2020.
- 71 LAFALCE, E.; AMERLING, E.; YU, Z.-G.; SERCEL, P. C.; WHITTAKER-BROOKS, L.; VARDENY, Z. V. Rashba Splitting in Organic-Inorganic Lead-Halide Perovskites Revealed Through Two-Photon Absorption Spectroscopy. **Nat. Commun.**, Nature Publishing Group, v. 13, n. 1, p. 483, 2022.
- 72 WANG, T.; DAIBER, B.; FROST, J. M.; MANN, S. A.; GARNETT, E. C.; WALSH, A.; EHRLER, B. Indirect to Direct Bandgap Transition in Methylammonium Lead Halide Perovskite. **Energy Environ. Sci.**, The Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 2, p. 509–515, 2017.
- 73 FROHNA, K.; DESHPANDE, T.; HARTER, J.; PENG, W.; BARKER, B. A.; NEATON, J. B.; LOUIE, S. G.; BAKR, O. M.; HSIEH, D.; BERNARDI, M. Inversion Symmetry and Bulk Rashba Effect in Methylammonium Lead Iodide Perovskite Single Crystals. **Nat. Commun.**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 1829, 2018.
- 74 ISAROV, M.; TAN, L. Z.; BODNARCHUK, M. I.; KOVALENKO, M. V.; RAPPE, A. M.; LIFSHITZ, E. Rashba Effect in a Single Colloidal CsPbBr_3 Perovskite Nanocrystal Detected by Magneto-Optical Measurements. **Nano Lett.**, v. 17, n. 8, p. 5020–5026, 2017.
- 75 CHE, X.; TRAORE, B.; KATAN, C.; KEPENEKIAN, M.; EVEN, J. Does Rashba Splitting in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ arise from 2×2 Surface Reconstruction? **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 20, n. 14, p. 9638–9643, 2018.
- 76 NIESNER, D. Surface Electronic Structure and Dynamics of Lead Halide Perovskites. **APL Mater.**, American Institute of Physics, v. 8, n. 9, p. 090704, 2020.

- 77 YANG, J.; MEISSNER, M.; YAMAGUCHI, T.; XI, B.; TAKAHASHI, K.; RAHMAN, S. A. A.; LIU, X.; YOSHIDA, H.; FAHLMAN, M.; KERA, S. Temperature-Dependent Band Structure Evolution Determined by Surface Geometry in Organic Halide Perovskite Single Crystals. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 102, n. 24, p. 245101, 2020.
- 78 SCHMIDT-MENDE, L.; DYAKONOV, V.; OLTHOF, S.; ÜNLÜ, F.; LÊ, K. M. T.; MATHUR, S.; KARABANOV, A. D.; LUPASCU, D. C.; HERZ, L. M.; HINDERHOFER, A.; SCHREIBER, F.; CHERNIKOV, A.; EGGER, D. A.; SHARGAIEVA, O.; COCCHI, C.; UNGER, E.; SALIBA, M.; BYRANVAND, M. M.; KROLL, M.; NEHM, F.; LEO, K.; REDINGER, A.; HÖCKER, J.; KIRCHARTZ, T.; WARBY, J.; GUTIERREZ-PARTIDA, E.; NEHER, D.; STOLTERFOHT, M.; WÜRFEL, U.; UNMÜSSIG, M.; HERTERICH, J.; BARETZKY, C.; MOHANRAJ, J.; THELAKKAT, M.; MAHEU, C.; JAEGERMANN, W.; MAYER, T.; RIEGER, J.; FAUSTER, T.; NIESNER, D.; YANG, F.; ALBRECHT, S.; RIEDL, T.; FAKHARUDDIN, A.; VASILOPOULOU, M.; VAYNZOF, Y.; MOIA, D.; MAIER, J.; FRANCKEVICIUS, M.; GULBINAS, V.; KERNER, R. A.; ZHAO, L.; RAND, B. P.; GLÜCK, N.; BEIN, T.; MATTEOCCHI, F.; CASTRIOTTA, L. A.; CARLO, A. D.; SCHEFFLER, M.; DRAXL, C. Roadmap on Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Semiconductors and Devices. **APL Mater.**, American Institute of Physics, v. 9, n. 10, p. 109202, 2021.
- 79 EVEN, J.; PEDESSEAU, L.; JANCU, J.-M.; KATAN, C. Importance of Spin–Orbit Coupling in Hybrid Organic/Inorganic Perovskites for Photovoltaic Applications. **J. Phys. Chem. Lett.**, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 17, p. 2999–3005, 2013.
- 80 AMAT, A.; MOSCONI, E.; RONCA, E.; QUARTI, C.; UMARI, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M.; ANGELIS, F. D. Cation-Induced Band-Gap Tuning in Organohalide Perovskites: Interplay of Spin-Orbit Coupling and Octahedra Tilting. **Nano Lett.**, American Chemical Society, v. 14, n. 6, p. 3608–3616, 2014.
- 81 MOSCONI, E.; UMARI, P.; ANGELIS, F. D. Electronic and Optical Properties of MAPbX₃ Perovskites (X = I, Br, Cl): a Unified DFT and GW Theoretical Analysis. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 39, p. 27158–27164, 2016.
- 82 HU, S.; GAO, H.; QI, Y.; TAO, Y.; LI, Y.; REIMERS, J. R.; BOKDAM, M.; FRANCHINI, C.; SANTE, D. D.; STROPPIA, A.; REN, W. Dipole Order in Halide Perovskites: Polarization and Rashba Band Splittings. **J. Phys. Chem. C**, American Chemical Society (ACS), v. 121, n. 41, p. 23045–23054, 2017.
- 83 MARRONNIER, A.; ROMA, G.; CARIGNANO, M. A.; BONNASSIEUX, Y.; KATAN, C.; EVEN, J.; MOSCONI, E.; ANGELIS, F. D. Influence of Disorder and Anharmonic Fluctuations on the Dynamical Rashba Effect in Purely Inorganic Lead-Halide Perovskites. **J. Phys. Chem. C**, American Chemical Society, v. 123, n. 1, p. 291–298, 2019.
- 84 LEE, S.; KWON, Y.-K. Unveiling Giant Hidden Rashba Effects in Two-Dimensional Si₂Bi₂. **NPJ 2D Mater. Appl.**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–7, 2020.
- 85 CHOI, H.; JEONG, J.; KIM, H.-B.; KIM, S.; WALKER, B.; KIM, G.-H.; KIM, J. Y. Cesium-doped Methylammonium Lead Iodide Perovskite Light Absorber for Hybrid Solar Cells. **Nano Energy**, v. 7, p. 80–85, 2014.
- 86 STOUMPOS, C. C.; KANATZIDIS, M. G. Halide Perovskites: Poor Man's High-Performance Semiconductors. **Adv. Mater.**, Wiley, v. 28, n. 28, p. 5778–5793, 2016.

- 87 NIU, G.; LI, W.; MENG, F.; WANG, L.; DONG, H.; QIU, Y. Study on the Stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Films and the Effect of Post-Modification by Aluminum Oxide in All-Solid-State Hybrid Solar Cells. **J. Mater. Chem. A**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 2, n. 3, p. 705–710, 2014.
- 88 ARISTIDOU, N.; SANCHEZ-MOLINA, I.; CHOTCHUANGCHUTCHAVAL, T.; BROWN, M.; MARTINEZ, L.; RATH, T.; HAQUE, S. A. The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers. **Angew. Chem. Int. Ed.**, Wiley, v. 54, n. 28, p. 8208–8212, 2015.
- 89 AKBULATOV, A. F.; LUCHKIN, S. Y.; FROLOVA, L. A.; DREMOVA, N. N.; GERASIMOV, K. L.; ZHIDKOV, I. S.; ANOKHIN, D. V.; KURMAEV, E. Z.; STEVENSON, K. J.; TROSHIN, P. A. Probing the Intrinsic Thermal and Photochemical Stability of Hybrid and Inorganic Lead Halide Perovskites. **J. Phys. Chem. Lett.**, American Chemical Society (ACS), v. 8, n. 6, p. 1211–1218, 2017.
- 90 ZHANG, J.; HODES, G.; JIN, Z.; LIU, S. F. All-Inorganic CsPbX_3 Perovskite Solar Cells: Progress and Prospects. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 58, n. 44, p. 15596–15618, 2019.
- 91 ZHANG, X.; TURIANSKY, M. E.; Van de Walle, C. G. All-Inorganic Halide Perovskites as Candidates for Efficient Solar Cells. **Cell Rep. Phys. Sci.**, v. 2, n. 10, p. 100604, 2021.
- 92 BONADIO, A.; ESCANHOELA, C. A.; SABINO, F. P.; SOMBRIO, G.; PAULA, V. G. de; FERREIRA, F. F.; JANOTTI, A.; DALPIAN, G. M.; SOUZA, J. A. Entropy-Driven Stabilization of the Cubic Phase of MAPbI_3 at Room Temperature. **J. Mater. Chem. A**, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 2, p. 1089–1099, 2021.
- 93 MAHESHWARI, S.; PATWARDHAN, S.; SCHATZ, G. C.; RENAUD, N.; GROZEMA, F. C. The Effect of the Magnitude and Direction of the Dipoles of Organic Cations on the Electronic Structure of Hybrid Halide Perovskites. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 30, p. 16564–16572, 2019.
- 94 MAITI, A.; PAL, A. J. Carrier Recombination in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: Why is it a Slow Process? **Rep. Prog. Phys.**, IOP Publishing, v. 85, n. 2, p. 024501, 2022.
- 95 CHARLES, B.; WELLER, M. T.; RIEGER, S.; HATCHER, L. E.; HENRY, P. F.; FELDMANN, J.; WOLVERSON, D.; WILSON, C. C. Phase Behavior and Substitution Limit of Mixed Cesium-Formamidinium Lead Triiodide Perovskites. **Chem. Mater.**, American Chemical Society, v. 32, n. 6, p. 2282–2291, 2020.
- 96 DU, S.; JING, L.; CHENG, X.; YUAN, Y.; DING, J.; ZHOU, T.; ZHAN, X.; CUI, H. Incorporation of Cesium Ions into $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ Single Crystals: Crystal Growth, Enhancement of Stability, and Optoelectronic Properties. **J. Phys. Chem. Lett.**, American Chemical Society, v. 9, n. 19, p. 5833–5839, 2018.
- 97 RêGO, C. R. C.; SCHAARSCHMIDT, J.; SCHLÖDER, T.; PENALOZA-AMION, M.; BAG, S.; NEUMANN, T.; STRUNK, T.; WENZEL, W. SimStack: An Intuitive Workflow Framework. **Front. Mater.**, Frontiers Media SA, v. 9, p. 877597, May 2022. ISSN 2296-8016.
- 98 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

- 99 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
- 100 MESSIAH, A. **Quantum Mechanics**. [S.l.]: Dover Publications, 2014. (Dover Books on Physics).
- 101 HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentals of Physics**. [S.l.]: Wiley, 2013. (Fundamentals of Physics).
- 102 FEYNMAN, R.; LEIGHTON, R.; SANDS, M. **The Feynman Lectures on Physics, Vol. III: The New Millennium Edition: Quantum Mechanics**. [S.l.]: Basic Books, 2015.
- 103 ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. **Molecular Quantum Mechanics**. [S.l.]: OUP Oxford, 2011.
- 104 LEVINE, I. **Quantum Chemistry**. [S.l.]: Pearson, 2014. (Pearson advanced chemistry series).
- 105 DIRAC, P. A. M.; FOWLER, R. H. Quantum Mechanics of Many-Electron Systems. **Proc. R. Soc. London, Ser. A**, Royal Society, v. 123, n. 792, p. 714–733, 1929.
- 106 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Ann. Phys.**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- 107 SZABO, A.; OSTLUND, N. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. [S.l.]: Dover Publications, 2012. (Dover Books on Chemistry).
- 108 TRUHLAR, D. G. Potential Energy Surfaces. In: MEYERS, R. A. (Ed.). New York: Academic Press, 2003. p. 9–17.
- 109 GE, Y. Let Students Derive, by Themselves, Two-Dimensional Atomic and Molecular Quantum Chemistry from Scratch. **J. Chem. Educ.**, American Chemical Society (ACS), v. 93, n. 12, p. 2033–2039, Oct. 2016. ISSN 1938-1328.
- 110 CRAIG, D. P.; THIRUNAMACHANDRAN, T. The Adiabatic Approximation in the Ground-State Manifold. **Can. J. Chem.**, Canadian Science Publishing, v. 63, n. 7, p. 1773–1779, July 1985. ISSN 1480-3291.
- 111 CHRISTOV, S. G. The Adiabatic Approximation in the Theory of Molecules and Solids. **Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.**, Informa UK Limited, v. 16, n. 5, p. 337–387, Jan. 1990. ISSN 1547-6561.
- 112 SHERRILL, C. D.; SCHAEFER, H. F. The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches. In: LöWDIN, P.-O.; SABIN, J. R.; ZERNER, M. C.; BRÄNDAS, E. (Ed.). [S.l.]: Academic Press, 1999. v. 34, p. 143–269.
- 113 SHAVITT, I.; BARTLETT, R. J. **Many – Body Methods in Chemistry and Physics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2009.
- 114 MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 46, n. 7, p. 618–622, 1934.
- 115 THOMAS, L. H. The Calculation of Atomic Fields. **Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.**, Cambridge University Press, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.

- 116 ZHAO, Z.-J.; GONG, J. Chapter 14 - Uncertainties in Theoretical Description of Well-Defined Heterogeneous Catalysts. In: FORNASIERO, P.; CARGNELLO, M. (Ed.). [S.l.]: Elsevier, 2017, (Morphological, Compositional, and Shape Control of Materials for Catalysis, v. 177). p. 541–565.
- 117 TELLER, E. On the Stability of Molecules in the Thomas-Fermi Theory. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 34, n. 4, p. 627–631, 1962.
- 118 PARR, R.; YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. [S.l.]: Oxford University Press, 1994. (Density-functional Theory of Atoms and Molecules).
- 119 CAPELLE, K. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. **Braz. J. Phys.**, Sociedade Brasileira de Física, v. 36, p. 1318–1343, 2006.
- 120 ELLIOTT, P.; FURCHE, F.; BURKE, K. Excited States from Time-Dependent Density Functional Theory. In: **Reviews in Computational Chemistry**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2008. cap. 3, p. 91–165.
- 121 LEVY, M. Electron Densities in Search of Hamiltonians. **Phys. Rev. A**, American Physical Society (APS), v. 26, n. 3, p. 1200–1208, Sept. 1982. ISSN 0556-2791.
- 122 LIEB, E. H. Density Functionals for Coulomb Systems. **Int. J. Quantum Chem.**, Wiley, v. 24, n. 3, p. 243–277, Sept. 1983. ISSN 1097-461X.
- 123 PERDEW, J. P.; PARR, R. G.; LEVY, M.; BALDUZ, J. L. Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 49, n. 23, p. 1691–1694, 1982.
- 124 NA, E. V. L.; KARASIEV, V. V. Kinetic Energy Functionals: History, Challenges and Prospects. In: _____. **Reviews of Modern Quantum Chemistry**. [S.l.]: World Sci., 2002. p. 612–665.
- 125 SOUSA, S. F.; FERNANDES, P. A.; RAMOS, M. J. General Performance of Density Functionals. **J. Phys. Chem. A**, American Chemical Society (ACS), v. 111, n. 42, p. 10439–10452, 2007.
- 126 CASIDA, M.; HUIX-ROTLLANT, M. Progress in Time-Dependent Density-Functional Theory. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, v. 63, n. 1, p. 287–323, 2012.
- 127 WALLE, A.; CEDER, G. Correcting Overbinding in Local-Density-Approximation Calculations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 59, n. 23, p. 14992–15001, 1999.
- 128 LANGRETH, D. C.; PERDEW, J. P. Theory of Nonuniform Electronic Systems. I. Analysis of the Gradient Approximation and a Generalization that Works. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 21, n. 12, p. 5469–5493, 1980.
- 129 PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLETTI, C. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 46, n. 11, p. 6671–6687, 1992.
- 130 JAIN, V. K.; RATTAN, S.; VERMA, A. (Ed.). **Recent Trends in Materials and Devices**. [S.l.]: Springer Singapore, 2020.

- 131 ZUPAN, A.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M.; PERDEW, J. P. Distributions and Averages of Electron Density Parameters: Explaining the Effects of Gradient Corrections. **J. Chem. Phys.**, AIP Publishing, v. 106, n. 24, p. 10184–10193, June 1997. ISSN 1089-7690.
- 132 PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; ZUPAN, A.; BURKE, K. Nonlocality of the Density Functional for Exchange and Correlation: Physical Origins and Chemical Consequences. **J. Chem. Phys.**, AIP Publishing, v. 108, n. 4, p. 1522–1531, Jan. 1998. ISSN 1089-7690.
- 133 POKHAREL, K.; FURNESS, J. W.; YAO, Y.; BLUM, V.; IRONS, T. J. P.; TEALE, A. M.; SUN, J. Exact Constraints and Appropriate Norms in Machine-Learned Exchange-Correlation Functionals. **J. Chem. Phys.**, AIP Publishing, v. 157, n. 17, p. 174106, Nov. 2022. ISSN 1089-7690.
- 134 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- 135 OLIVER, G. L.; PERDEW, J. P. Spin-Density Gradient Expansion for the Kinetic Energy. **Phys. Rev. A**, American Physical Society (APS), v. 20, n. 2, p. 397–403, Aug. 1979. ISSN 0556-2791.
- 136 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, 1992.
- 137 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Can. J. Phys.**, v. 58, p. 1200, 1980.
- 138 RAPPOPORT, D.; CRAWFORD, N. R. M.; FURCHE, F.; BURKE, K. Approximate Density Functionals: Which Should I Choose? In: _____. **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- 139 ERNZERHOF, M.; SCUSERIA, G. E. Assessment of the perdew-burke-ernzerhof exchange-correlation functional. **J. Chem. Phys.**, v. 110, p. 5029, 1999.
- 140 PATTON, D. C.; POREZAG, D. V.; PEDERSON, M. R. Simplified Generalized-Gradient Approximation and Anharmonicity: Benchmark Calculations on Molecules. **Phys. Rev. B**, American Physical Society (APS), v. 55, n. 12, p. 7454–7459, 1997.
- 141 CSONKA, G. I.; PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; PHILIPSEN, P. H. T.; LEBÈGUE, S.; PAIER, J.; VYDROV, O. A.; ÁNGYÁN, J. G. Assessing the Performance of Recent Density Functionals for Bulk Solids. **Phys. Rev. B**, American Physical Society (APS), v. 79, n. 15, p. 155107, apr 2009.
- 142 FORMALIK, F.; FISCHER, M.; ROGACKA, J.; FIRLEJ, L.; KUCHTA, B. Benchmarking of GGA Density Functionals for Modeling Structures of Nanoporous, Rigid and Flexible MOFs. **J. Chem. Phys.**, AIP Publishing, v. 149, n. 6, p. 064110, 2018.
- 143 GÖRLING, A. Exchange-Correlation Potentials with Proper Discontinuities for Physically Meaningful Kohn-Sham Eigenvalues and Band Structures. **Phys. Rev. B**, American Physical Society (APS), v. 91, n. 24, p. 245120, jun 2015.

- 144 BORLIDO, P.; SCHMIDT, J.; HURAN, A. W.; TRAN, F.; MARQUES, M. A. L.; BOTTI, S. Exchange-Correlation Functionals for Band Gaps of Solids: Benchmark, Reparametrization and Machine Learning. **NPJ Comput. Mater.**, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 1, jul 2020.
- 145 MORI-SÁNCHEZ, P.; COHEN, A. J.; YANG, W. Localization and Delocalization Errors in Density Functional Theory and Implications for Band-Gap Prediction. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 100, n. 14, p. 146401, 2008.
- 146 UMARI, P.; MOSCONI, E.; ANGELIS, F. D. Relativistic GW Calculations on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Perovskites for Solar Cell Applications. **Sci. Rep.**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 4467, 2014.
- 147 KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 2. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., New York, 2004.
- 148 MARTÍNEZ-DUART, J. M.; MARTÍN-PALMA, R. J.; AGULLÓ-RUEDA, F. Chapter 2 - Survey of Solid State Physics. In: MARTÍNEZ-DUART, J. M.; MARTÍN-PALMA, R. J.; AGULLÓ-RUEDA, F. (Ed.). **Nanotechnology for Microelectronics and Optoelectronics**. Amsterdam: Elsevier, 2006, (European Materials Research Society Series). p. 21–53.
- 149 BLÖCHL, P. E. Projector Augmented-Wave Method. **Phys. Rev. B**, American Physical Society (APS), v. 50, n. 24, p. 17953–17979, 1994.
- 150 BLÖCHL, P. E.; MARGL, P.; SCHWARZ, K. *Ab initio* Molecular Dynamics with the Projector Augmented Wave Method. In: . [S.l.]: American Chemical Society, 1996, (ACS Symposium Series, 629). cap. 4, p. 54–69.
- 151 ROSTGAARD, C. **The Projector Augmented-wave Method**. [S.l.], 2009. ArXiv:0910.1921 [cond-mat, physics:physics] type: article.
- 152 XIONG, X.-G.; SUGIURA, A.; YANAI, T. Projector Augmented Wave Method with Gauss-Type Atomic Orbital Basis: Implementation of the Generalized Gradient Approximation and Mesh Grid Quadrature. **J. Chem. Theory Comput.**, American Chemical Society, v. 16, n. 8, p. 4883–4898, 2020.
- 153 ARAUJO, L. O. de; RÊGO, C. R. C.; WENZEL, W.; SABINO, F. P.; GUEDES-SOBRINHO, D. Impact of the Polymorphism and Relativistic Effects on the Electronic Properties of Inorganic Metal Halide Perovskites. **J. Phys. Chem. C**, American Chemical Society, v. 126, n. 4, p. 2131–2140, 2022.
- 154 FERREIRA, L. G.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Approximation to Density Functional Theory for the Calculation of Band Gaps of Semiconductors. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 78, n. 12, p. 125116, 2008.
- 155 BREDAS, J. Mind the Gap! **Mater. Horiz.**, The Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 1, p. 17–19, 2013.
- 156 COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Challenges for Density Functional Theory. **Chem. Rev.**, American Chemical Society, v. 112, n. 1, p. 289–320, 2012.

- 157 PERDEW, J. P.; YANG, W.; BURKE, K.; YANG, Z.; GROSS, E. K. U.; SCHEFFLER, M.; SCUSERIA, G. E.; HENDERSON, T. M.; ZHANG, I. Y.; RUZSINSZKY, A.; PENG, H.; SUN, J.; TRUSHIN, E.; GÖRLING, A. Understanding Band Gaps of Solids in Generalized Kohn–Sham Theory. **PNAS**, National Academy of Sciences, v. 114, n. 11, p. 2801–2806, 2017.
- 158 YANG, W.; COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P. Derivative Discontinuity, Bandgap and Lowest Unoccupied Molecular Orbital in Density Functional Theory. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 136, n. 20, p. 204111, 2012.
- 159 COHEN, A. J.; MORI-SANCHEZ, P.; YANG, W. Insights into Current Limitations of Density Functional Theory. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5890, p. 792–794, 2008.
- 160 MOSCONI, E.; AMAT, A.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M.; ANGELIS, F. D. First-Principles Modeling of Mixed Halide Organometal Perovskites for Photovoltaic Applications. **J. Phys. Chem. C**, American Chemical Society, v. 117, n. 27, p. 13902–13913, 2013.
- 161 MA, L.; DAI, J.; ZENG, X. C. Two-Dimensional Single-Layer Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Semiconductors. **Adv. Energy Mater.**, Wiley, v. 7, n. 7, p. 1601731, dec 2016.
- 162 LIU, B.; LONG, M.; CAI, M.; DING, L.; YANG, J. Interfacial Charge Behavior Modulation in 2D/3D Perovskite Heterostructure for Potential High-Performance Solar Cells. **Nano Energy**, Elsevier BV, v. 59, p. 715–720, 2019.
- 163 GUEDES-SOBRINHO, D.; GUILHON, I.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Relativistic DFT-1/2 Calculations Combined with a Statistical Approach for Electronic and Optical Properties of Mixed Metal Hybrid Perovskites. **J. Phys. Chem. Lett.**, American Chemical Society, v. 10, n. 15, p. 4245–4251, 2019.
- 164 JANAK, J. F. Proof that $\partial E/\partial n_i = \varepsilon_i$ in Density-Functional Theory. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 18, n. 12, p. 7165–7168, 1978.
- 165 LEITE, J. R.; FERREIRA, L. G. Effects of the Coulomb Correlation on the Calculated Results for Atoms with and without Spin Polarization. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 3, n. 4, p. 1224–1230, 1971.
- 166 GÖRANSSON, C.; OLOVSSON, W.; ABRIKOSOV, I. A. Numerical Investigation of the Validity of the Slater-Janak Transition-State Model in Metallic Systems. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 72, n. 13, p. 134203, 2005.
- 167 FERREIRA, L. G.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Slater Half-Occupation Technique Revisited: The LDA-1/2 and GGA-1/2 Approaches for Atomic Ionization Energies and Band Gaps in Semiconductors. **AIP Adv.**, American Institute of Physics, v. 1, n. 3, p. 032119, 2011.
- 168 MAO, G.-Q.; YAN, Z.-Y.; XUE, K.-H.; AI, Z.; YANG, S.; CUI, H.; YUAN, J.-H.; REN, T.-L.; MIAO, X. DFT-1/2 and Shell DFT-1/2 Methods: Electronic Structure Calculation for Semiconductors at LDA Complexity. **J. Phys.: Condens. Matter**, IOP Publishing, v. 34, n. 40, p. 403001, 2022.
- 169 GUEDES-SOBRINHO, D.; GUILHON, I.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Thermodynamic Stability and Structural Insights for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Si}_x\text{I}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{I}_3$, and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ Hybrid Perovskite Alloys: A Statistical Approach from First Principles Calculations. **Sci. Rep.**, Springer Science and Business Media LLC, v. 9, n. 1, p. 11061, 2019.

- 170 SHER, A.; SCHILFGAARDE, M. V.; CHEN, A.; CHEN, W. Quasichemical Approximation in Binary Alloys. **Phys. Rev. B**, v. 36, p. 4279–4295, 1987.
- 171 ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Physical Chemistry**. [S.l.]: OUP Oxford, 2010. ISBN 9780199543373.
- 172 GUILHON, I.; BECHSTEDT, F.; BOTTI, S.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Thermodynamic, Electronic, and Optical Properties of Graphene Oxide: A Statistical ab initio Approach. **Phys. Rev. B**, American Physical Society (APS), v. 95, n. 24, p. 245427, June 2017. ISSN 2469-9969.
- 173 TELES, L. K.; FURTHMÜLLER, J.; SCOLFARO, L. M. R.; LEITE, J. R.; BECHSTEDT, F. First-Principles Calculations of the Thermodynamic and Structural Properties of Strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Alloys. **Phys. Rev. B**, v. 62, p. 2475–2485, 2000.
- 174 HERMAN, I. **Coming Home To Math: Become Comfortable With The Numbers That Rule Your Life**. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 2020. ISBN 9789811209864.
- 175 KULLBACK, S.; LEIBLER, R. A. On Information and Sufficiency. *Institute of Mathematical Statistics*, v. 22, n. 1, p. 79–86, 1951.
- 176 CONNOLLY, J. W. D.; WILLIAMS, A. R. Density-Functional Theory Applied to Phase Transformations in Transition-Metal Alloys. **Phys. Rev. B**, American Physical Society (APS), v. 27, n. 8, p. 5169–5172, 1983.
- 177 GUILHON, I.; TELES, L. K.; MARQUES, M.; PELA, R. R.; BECHSTEDT, F. Influence of Structure and Thermodynamic Stability on Electronic Properties of Two-Dimensional SiC, SiGe, and GeC Alloys. **Phys. Rev. B**, v. 92, p. 075435, 2015.
- 178 YU, L.; ZUNGER, A. Identification of Potential Photovoltaic Absorbers Based on First-Principles Spectroscopic Screening of Materials. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society (APS), v. 108, n. 6, p. 068701, feb 2012.
- 179 SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. **J. Appl. Phys.**, AIP Publishing, v. 32, n. 3, p. 510–519, mar 1961.
- 180 DIAS, A. C.; SILVEIRA, J. F.; QU, F. WanTiBEXOS: A Wannier Based Tight Binding Code for Electronic Band Structure, Excitonic and Optoelectronic Properties of Solids. **Comput. Phys. Commun.**, Elsevier BV, v. 285, p. 108636, apr 2023.
- 181 BERCX, M.; SARMADIAN, N.; SANIZ, R.; PARTOENS, B.; LAMOEN, D. First-Principles Analysis of the Spectroscopic Limited Maximum Efficiency of Photovoltaic Absorber Layers for CuAu-like Chalcogenides and Silicon. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 18, n. 30, p. 20542–20549, 2016.
- 182 TEMELSO, B.; MABEY, J. M.; KUBOTA, T.; APPIAH-PADI, N.; SHIELDS, G. C. ArbAlign: A Tool for Optimal Alignment of Arbitrarily Ordered Isomers Using the Kuhn-Munkres Algorithm. **J. Chem. Inf. Model.**, American Chemical Society, v. 57, n. 5, p. 1045–1054, 2017.
- 183 KUHN, H. W. The Hungarian Method for the Assignment Problem. **Naval Research Logistics Quarterly**, Wiley, v. 2, n. 1-2, p. 83–97, 1955.
- 184 MUNKRES, J. Algorithms for the Assignment and Transportation Problems. **J. Soc. Ind. Appl. Math.**, Society for Industrial & Applied Mathematics (SIAM), v. 5, n. 1, p. 32–38, 1957.

- 185 GUEDES-SOBRINHO, D.; ORENHA, R. P.; PARREIRA, R. L. T.; NAGURNIAK, G. R.; SILVA, G. R. D.; PIOTROWSKI, M. J. The Effect of Different Energy Portions on the 2D/3D Stability Swapping for 13-Atom Metal Clusters. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 24, n. 11, p. 6515–6524, 2022.
- 186 GLAZER, A. M. The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites. **Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.**, International Union of Crystallography, v. 28, n. 11, p. 3384–3392, 1972.
- 187 MANZ, T. A.; SHOLL, D. S. Improved Atoms-in-Molecule Charge Partitioning Functional for Simultaneously Reproducing the Electrostatic Potential and Chemical States in Periodic and Nonperiodic Materials. **J. Chem. Theory Comput.**, American Chemical Society, v. 8, n. 8, p. 2844–2867, 2012.
- 188 MANZ, T. A.; LIMAS, N. G. Introducing DDEC6 Atomic Population Analysis: Part 1. Charge Partitioning Theory and Methodology. **RSC Adv.**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 53, p. 47771–47801, 2016.
- 189 SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-Throughput Electronic Band Structure Calculations: Challenges and Tools. **Comput. Mater. Sci.**, Elsevier BV, v. 49, n. 2, p. 299–312, 2010.
- 190 MAYO, S. G.; YNDURAIN, F.; SOLER, J. M. Band Unfolding Made Simple. **J. Phys.: Condens. Matter**, IOP Publishing, v. 32, n. 20, p. 205902, 2020.
- 191 POPESCU, V.; ZUNGER, A. Extracting E versus \vec{k} effective band structure from supercell calculations on alloys and impurities. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 85, n. 8, p. 085201, 2012.
- 192 MEDEIROS, P. V.; STAFSTRÖM, S.; BJÖRK, J. Effects of Extrinsic and Intrinsic Perturbations on the Electronic Structure of Graphene: Retaining an Effective Primitive Cell Band Structure by Band Unfolding. **Phys. Rev. B**, APS, v. 89, n. 4, p. 041407, 2014.
- 193 GRECHNEV, A.; AHUJA, R.; ERIKSSON, O. Balanced Crystal Orbital Overlap Population— A Tool for Analysing Chemical Bonds in Solids. **J. Phys.: Condens. Matter**, IOP Publishing, v. 15, n. 45, p. 7751–7761, 2003.
- 194 TORIYAMA, M. Y.; GANOSE, A. M.; DYLLA, M.; ANAND, S.; PARK, J.; BROD, M. K.; MUNRO, J. M.; PERSSON, K. A.; JAIN, A.; SNYDER, G. J. How to Analyse a Density of States. **Mater. Today Electron.**, Elsevier BV, v. 1, p. 100002, 2022.
- 195 BYCHKOV, Y.; RASHBA, E. Properties of a 2D Electron Gas with Lifted Spectral Degeneracy. **J. Exp. Theor. Phys. Lett.**, v. 39, n. 2, p. 78–81, 1984.
- 196 MANCHON, A.; KOO, H. C.; NITTA, J.; FROLOV, S. M.; DUINE, R. A. New Perspectives for Rashba Spin–Orbit Coupling. **Nat. Mater.**, Nature Publishing Group, v. 14, n. 9, p. 871–882, 2015.
- 197 KEPENEKIAN, M.; EVEN, J. Rashba and Dresselhaus Couplings in Halide Perovskites: Accomplishments and Opportunities for Spintronics and Spin–Orbitronics. **J. Phys. Chem. Lett.**, American Chemical Society, v. 8, n. 14, p. 3362–3370, 2017.

- 198 ARAUJO, L. O. de; SABINO, F. P.; RÊGO, C. R. C.; GUEDES-SOBRINHO, D. Bulk Rashba Effect Splitting and Suppression in Polymorphs of Metal Iodine Perovskites. **J. Phys. Chem. Lett.**, American Chemical Society, v. 12, n. 30, p. 7245–7251, 2021.
- 199 JIANG, L.; WU, T.; SUN, L.; LI, Y.-J.; LI, A.; LU, R.; ZOU, K.; DENG, W.-Q. First-Principles Screening of Lead-Free Methylammonium Metal Iodine Perovskites for Photovoltaic Application. **J. Phys. Chem. C**, v. 121, n. 44, p. 24359–24364, 2017.
- 200 HAO, F.; STOUMPOS, C. C.; CHANG, R. P. H.; KANATZIDIS, M. G. Anomalous Band Gap Behavior in Mixed Sn and Pb Perovskites Enables Broadening of Absorption Spectrum in Solar Cells. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 136, n. 22, p. 8094–8099, 2014.
- 201 STOUMPOS, C. C.; FRAZER, L.; CLARK, D. J.; KIM, Y. S.; RHIM, S. H.; FREEMAN, A. J.; KETTERSON, J. B.; JANG, J. I.; KANATZIDIS, M. G. Hybrid Germanium Iodide Perovskite Semiconductors: Active Lone Pairs, Structural Distortions, Direct and Indirect Energy Gaps, and Strong Nonlinear Optical Properties. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 137, n. 21, p. 6804–6819, 2015.
- 202 STOUMPOS, C. C.; MALLIAKAS, C. D.; KANATZIDIS, M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. **Inorg. Chem.**, American Chemical Society, v. 52, n. 15, p. 9019–9038, 2013.
- 203 SINGH, S.; LI, C.; PANZER, F.; NARASIMHAN, K. L.; GRAESER, A.; GUJAR, T. P.; KÖHLER, A.; THELAKKAT, M.; HUETTNER, S.; KABRA, D. Effect of Thermal and Structural Disorder on the Electronic Structure of Hybrid Perovskite Semiconductor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 7, n. 15, p. 3014–3021, 2016.
- 204 YUAN, Y.; XU, R.; XU, H.-T.; HONG, F.; XU, F.; WANG, L.-J. Nature of the Band Gap of Halide Perovskites ABX_3 ($A = \text{CH}_3\text{NH}_3, \text{Cs}$; $B = \text{Sn}, \text{Pb}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): First-Principles Calculations. **Chin. Phys. B**, IOP Publishing, v. 24, n. 11, p. 116302, 2015.
- 205 ZHOU, Y.; ZHAO, Y. Chemical Stability and Instability of Inorganic Halide Perovskites. **Energy Environ. Sci.**, The Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 5, p. 1495–1511, 2019.
- 206 HU, J.; XIONG, X.; GUAN, W.; XIAO, Z.; TAN, C.; LONG, H. Durability Engineering in All-Inorganic CsPbX_3 Perovskite Solar Cells: Strategies and Challenges. **Mater. Today Chem.**, v. 24, p. 100792, 2022.
- 207 FUJII, Y.; HOSHINO, S.; YAMADA, Y.; SHIRANE, G. Neutron-Scattering Study on Phase Transitions of CsPbCl_3 . **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 9, n. 10, p. 4549–4559, 1974.
- 208 KOUR, R.; ARYA, S.; VERMA, S.; GUPTA, J.; BANDHORIA, P.; BHARTI, V.; DATT, R.; GUPTA, V. Potential Substitutes for Replacement of Lead in Perovskite Solar Cells: A Review. **Glob. Chall.**, Wiley, v. 3, n. 11, p. 1900050, July 2019. ISSN 2056-6646.
- 209 YAMADA, K.; FUNABIKI, S.; HORIMOTO, H.; MATSUI, T.; OKUDA, T.; ICHIBA, S. Structural Phase Transitions of the Polymorphs of CsSnI_3 by Means of Rietveld Analysis of the X-Ray Diffraction. **Chem. Lett.**, The Chemical Society of Japan, v. 20, n. 5, p. 801–804, 1991.
- 210 SHARMA, S.; WEIDEN, N.; WEISS, A. Phase Diagrams of Quasibinary Systems of the Type: $\text{ABX}_3\text{-A}'\text{BX}_3$; $\text{ABX}_3\text{-AB}'\text{X}_3$, and $\text{ABX}_3\text{-ABX}'_3$. **Z. Phys. Chem.**, v. 175, p. 63–80, 1992.

- 211 ZHENG, J.; HUAN, C. H. A.; WEE, A. T. S.; KUOK, M. H. Electronic Properties of CsSnBr₃: Studies by Experiment and Theory. **Surf. Interface Anal.**, v. 28, n. 1, p. 81–83, 1999.
- 212 JELICOE, T. C.; RICHTER, J. M.; GLASS, H. F. J.; TABACHNYK, M.; BRADY, R.; DUTTON, S. E.; RAO, A.; FRIEND, R. H.; CREDGINGTON, D.; GREENHAM, N. C.; BÖHM, M. L. Synthesis and Optical Properties of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Nanocrystals. **J. Am. Chem. Soc.**, American Chemical Society, v. 138, n. 9, p. 2941–2944, 2016.
- 213 KAR, M.; KORZDORFER, T. Computational High Throughput Screening of Inorganic Cation Based Halide Perovskites for Perovskite Only Tandem Solar Cells. **Mater. Res. Express**, IOP Publishing, v. 7, n. 5, p. 055502, 2020.
- 214 THAPA, S.; BHARDWAJ, K.; BASEL, S.; PRADHAN, S.; ELING, C. J.; ADAWI, A. M.; BOUILLARD, J. G.; STASIUK, G. J.; REISS, P.; PARIYAR, A.; TAMANG, S. Long-Term Ambient Air-Stable Cubic CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots Using Molecular Bromine. **Nanoscale Adv.**, RSC, v. 1, n. 9, p. 3388–3391, 2019.
- 215 HUANG, L.; LAMBRECHT, W. R. L. Electronic Band Structure, Phonons, and Exciton Binding Energies of Halide Perovskites CsSnCl₃, CsSnBr₃, and CsSnI₃. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 88, n. 16, p. 165203, 2013.
- 216 RAHAMAN, M. Z.; HOSSAIN, A. K. M. A. Effect of Metal Doping on the Visible Light Absorption, Electronic Structure and Mechanical Properties of Non-Toxic Metal Halide CsGeCl₃. **RSC Adv.**, The Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 58, p. 33010–33018, 2018.
- 217 LIU, D.; LI, Q.; JING, H.; WU, K. Pressure-Induced Effects in the Inorganic Halide Perovskite CsGeI₃. **RSC Adv.**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 9, n. 6, p. 3279–3284, 2019.
- 218 XU, S.; LIBANORI, A.; LUO, G.; CHEN, J. Engineering Bandgap of CsPbI₃ Over 1.7 eV with Enhanced Stability and Transport Properties. **IScience**, v. 24, n. 3, p. 102235, 2021.
- 219 GAJDOŠ, M.; HUMMER, K.; KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F. Linear Optical Properties in the Projector-Augmented Wave Methodology. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 73, n. 4, p. 045112, 2006.
- 220 HU, B. Y. Kramers-Kronig in two lines. **Am. J. Phys.**, American Association of Physics Teachers, v. 57, n. 9, p. 821–821, 1989.
- 221 PAULING, L. **The Nature of the Chemical Bond**. Ithaca: Cornell University Press, 1960.
- 222 ALLRED, A. L. Electronegativity Values from Thermochemical Data. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 17, n. 3, p. 215–221, 1961.
- 223 ARAUJO, L. O. de; RÊGO, C. R. C.; WENZEL, W.; SILVEIRA, D. N.; PIOTROWSKI, M. J.; SABINO, F. P.; PRAMUDYA, Y.; GUEDES-SOBRINHO, D. How Cation Nature Controls the Bandgap and Bulk Rashba Splitting of Halide Perovskites. **J. Comput. Chem.**, Wiley, v. 44, n. 14, p. 1395–1403, feb 2023.
- 224 KRESSE, G.; HAFNER, J. *Ab Initio* Molecular Dynamics for Open-Shell Transition Metals. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 48, n. 17, p. 13115–13118, 1993.

- 225 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient Iterative Schemes for *Ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, 1996.
- 226 GRIMME, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. **J. Comput. Chem.**, Wiley-Blackwell, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006.
- 227 GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A Consistent and Accurate *Ab Initio* Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. **J. Chem. Phys.**, AIP Publishing, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010.
- 228 WELLER, M. T.; WEBER, O. J.; HENRY, P. F.; PUMPO, A. M. D.; HANSEN, T. C. Complete Structure and Cation Orientation in the Perovskite Photovoltaic Methylammonium Lead Iodide Between 100 and 352 K. **Chem. Commun.**, v. 51, p. 4180–4183, 2015.
- 229 RAGA, S. R.; ONO, L. K.; QI, Y. Rapid Perovskite Formation by CH_3NH_2 Gas-Induced Intercalation and Reaction of PbI_2 . **J. Mater. Chem. A**, The Royal Society of Chemistry, v. 4, p. 2494–2500, 2016.
- 230 HONG, Z.; TAN, D.; JOHN, R. A.; TAY, Y. K. E.; HO, Y. K. T.; ZHAO, X.; SUM, T. C.; MATHEWS, N.; GARCÍA, F.; SOO, H. S. Completely Solvent-Free Protocols to Access Phase-Pure, Metastable Metal Halide Perovskites and Functional Photodetectors from the Precursor Salts. **iScience**, Elsevier, v. 16, p. 312–325, 2019.
- 231 MORTAN, C.; HELLMANN, T.; BUCHHORN, M.; MELZI, M.; CLEMENS, O.; MAYER, T.; JAEGERMANN, W. Preparation of Methylammonium Lead Iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) Thin Film Perovskite Solar Cells by Chemical Vapor Deposition Using Methylamine Gas (CH_3NH_2) and Hydrogen Iodide Gas. **Energy Sci. Eng.**, v. 8, n. 9, p. e734, 2020.
- 232 EPERON, G. E.; STRANKS, S. D.; MENELAOU, C.; JOHNSTON, M. B.; HERZ, L. M.; SNAITH, H. J. Formamidinium Lead Trihalide: A Broadly Tunable Perovskite for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells. **Energy Environ. Sci.**, The Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 3, p. 982–988, 2014.
- 233 EPERON, G. E.; PATERNÒ, G. M.; SUTTON, R. J.; ZAMPETTI, A.; HAGHIGHIRAD, A. A.; CACIALLI, F.; SNAITH, H. J. Inorganic Caesium Lead Iodide Perovskite Solar Cells. **J. Mater. Chem. A**, The Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 39, p. 19688–19695, 2015.
- 234 YE, Q.; ZHAO, Y.; MU, S.; GAO, P.; ZHANG, X.; YOU, J. Stabilizing the Black Phase of Cesium Lead Halide Inorganic Perovskite for Efficient Solar Cells. **Sci. China Chem.**, v. 62, n. 7, p. 810–821, 2019.
- 235 PALAZON, F.; PÉREZ, D.; DÄNEKAMP, B.; DREESSEN, C.; SESSOLO, M.; BOIX, P. P.; BOLINK, H. J. Room-Temperature Cubic Phase Crystallization and High Stability of Vacuum-Deposited Methylammonium Lead Triiodide Thin Films for High-Efficiency Solar Cells. **Adv. Mater.**, v. 31, n. 39, p. 1902692, 2019.
- 236 MOSCONI, E.; ETIENNE, T.; ANGELIS, F. D. Rashba Band Splitting in Organohalide Lead Perovskites: Bulk and Surface Effects. **J. Phys. Chem. Lett.**, American Chemical Society, v. 8, n. 10, p. 2247–2252, 2017.

- 237 SUKMAS, W.; PINSOOK, U.; TSUPPAYAKORN-AEK, P.; PAKORNCHOTE, T.; SUKSERM, A.; BOVORNANARAKS, T. Organic Molecule Orientations and Rashba–Dresselhaus Effect in α -Formamidinium Lead Iodide. **J. Phys. Chem. C**, v. 123, n. 27, p. 16508–16515, 2019.
- 238 YI, C.; LUO, J.; MELONI, S.; BOZIKI, A.; ASHARI-ASTANI, N.; GRÄTZEL, C.; ZAKEERUDDIN, S. M.; RÖTHLISBERGER, U.; GRÄTZEL, M. Entropic Stabilization of Mixed A-Cation ABX₃ Metal Halide Perovskites for High Performance Perovskite Solar Cells. **Energy Environ. Sci.**, The Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 2, p. 656–662, 2016.
- 239 DONG, D.; DENG, H.; HU, C.; SONG, H.; QIAO, K.; YANG, X.; ZHANG, J.; CAI, F.; TANG, J.; SONG, H. Bandgap Tunable Cs_x(CH₃NH₃)_{1-x}PbI₃ Perovskite Nanowires by Aqueous Solution Synthesis for Optoelectronic Devices. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 9, n. 4, p. 1567–1574, 2017.
- 240 ZHANG, Y.; GRANCINI, G.; FENG, Y.; ASIRI, A. M.; NAZEERUDDIN, M. K. Optimization of Stable Quasi-Cubic FA_xMA_{1-x}PbI₃ Perovskite Structure for Solar Cells with Efficiency beyond 20%. **ACS Energy Lett.**, American Chemical Society (ACS), v. 2, n. 4, p. 802–806, 2017.
- 241 WELLER, M. T.; WEBER, O. J.; FROST, J. M.; WALSH, A. Cubic Perovskite Structure of Black Formamidinium Lead Iodide, α -HC(NH₂)₂PbI₃, at 298 K. **J. Phys. Chem. Lett.**, American Chemical Society, v. 6, n. 16, p. 3209–3212, 2015.
- 242 DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard's law. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 43, n. 6, p. 3161–3164, 1991.
- 243 FRIEDEL, J. L. X. Deviations from Vegard's Law. **Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.**, Informa UK Limited, v. 46, n. 376, p. 514–516, 1955.
- 244 KIESLICH, G.; SUN, S.; CHEETHAM, A. K. Solid-State Principles Applied to Organic–Inorganic Perovskites: New Tricks for an Old Dog. **Chem. Sci.**, The Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 12, p. 4712–4715, 2014.
- 245 KIM, J. Y.; LEE, J.-W.; JUNG, H. S.; SHIN, H.; PARK, N.-G. High-Efficiency Perovskite Solar Cells. **Chem. Rev.**, American Chemical Society, v. 120, n. 15, p. 7867–7918, 2020.
- 246 CHEN, Q.; MARCO, N. D.; YANG, Y. M.; SONG, T.-B.; CHEN, C.-C.; ZHAO, H.; HONG, Z.; ZHOU, H.; YANG, Y. Under the Spotlight: The Organic–Inorganic Hybrid Halide Perovskite for Optoelectronic Applications. **Nano Today**, Elsevier BV, v. 10, n. 3, p. 355–396, 2015.
- 247 FRANSSEN, W. M. J.; ES, S. G. D. van; DERVISOGLU, R.; WIJS, G. A. de; KENTGENS, A. P. M. Symmetry, dynamics, and defects in methylammonium lead halide perovskites. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 8, n. 1, p. 61–66, 2017.
- 248 WANG, Y.; LIN, R.; ZHU, P.; ZHENG, Q.; WANG, Q.; LI, D.; ZHU, J. Cation dynamics governed thermal properties of lead halide perovskite nanowires. **Nano Lett.**, v. 18, n. 5, p. 2772–2779, 2018.
- 249 LEGUY, A. M. A.; FROST, J. M.; MCMAHON, A. P.; SAKAI, V. G.; KOCKELMANN, W.; LAW, C.; LI, X.; FOGLIA, F.; WALSH, A.; O'REGAN, B. C.; NELSON, J.; CABRAL, J. T.; BARNES, P. R. F. The Dynamics of Methylammonium Ions in Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells. **Nat. Commun.**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 7124, 2015.

- 250 SCHLEIFE, A.; EISENACHER, M.; Rödl, C.; FUCHS, F.; Furthmüller, J.; BECHSTEDT, F. *Ab Initio* Description of Heterostructural Alloys: Thermodynamic and Structural Properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ and $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. **Phys. Rev. B**, v. 81, p. 245210, 2010.
- 251 HUANG, J.; XU, P.; LIU, J.; YOU, X.-Z. Sequential Introduction of Cations Deriving Large-Grain $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ Thin Film for Planar Hybrid Solar Cells: Insight into Phase-Segregation and Thermal-Healing Behavior. **Small**, Wiley, v. 13, n. 10, p. 1603225, 2016.
- 252 LEE, J.-W.; KIM, D.-H.; KIM, H.-S.; SEO, S.-W.; CHO, S. M.; PARK, N.-G. Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo- and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell. **Adv. Energy Mater.**, Wiley, v. 5, n. 20, p. 1501310, 2015.
- 253 KUBICKI, D. J.; PROCHOWICZ, D.; HOFSTETTER, A.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M.; EMSLEY, L. Phase Segregation in Cs^- , Rb^- and K^- -Doped Mixed-Cation $(\text{MA})_x(\text{FA})_{1-x}\text{PbI}_3$ Hybrid Perovskites from Solid-State NMR. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 139, n. 40, p. 14173–14180, 2017.
- 254 LIU, L.; LU, J.; WANG, H.; CUI, Z.; GIORGI, G.; BAI, Y.; CHEN, Q. A-site Phase Segregation in Mixed Cation Perovskite. **Materials Reports: Energy**, Elsevier BV, v. 1, n. 4, p. 100064, 2021.
- 255 BARTEL, C. J. Review of Computational Approaches to Predict the Thermodynamic Stability of Inorganic Solids. **J. Mater. Sci.**, Springer Science and Business Media LLC, v. 57, n. 23, p. 10475–10498, Feb. 2022. ISSN 1573-4803.
- 256 KITTEL CHARLES; KROEMER, H. **Thermal Physics**. 2nd. ed. [S.l.]: W. H. Freeman, 1980. 309-330 p.
- 257 XU, Z.; ZHAO, Y.; ZHANG, J.; CHEN, K.; BRABEC, C. J.; FENG, Y. Phase Diagram and Stability of Mixed-Cation Lead Iodide Perovskites: A Theory and Experiment Combined Study. **Phys. Rev. Mater.**, American Physical Society (APS), v. 4, n. 9, p. 095401, 2020.
- 258 DOU, L.; KANG, X.; LIU, B.; ZHAN, K. Photoelectric Properties of Cubic Mixed-Cation Lead Halide Perovskites ($\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$) from First-Principles. **Mater. Today Commun.**, Elsevier BV, v. 33, p. 104898, 2022.
- 259 KHATUN, S.; MAITI, A.; PAL, A. J. Bowing of Transport Gap in Hybrid Halide Perovskite Alloys ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$): Which Band is Responsible? **Appl. Phys. Lett.**, AIP Publishing, v. 116, n. 1, p. 012104, 2020.
- 260 BLÖCHL, P. E.; FÖRST, C. J.; SCHIMPL, J. Projector Augmented Wave Method: *Ab Initio* Molecular Dynamics with Full Wave Functions. **Bull. Mater. Sci.**, v. 26, n. 1, p. 33–41, 2003.
- 261 BLÖCHL, P. E.; KÄSTNER, J.; FÖRST, C. J. Electronic Structure Methods: Augmented Waves, Pseudopotentials and The Projector Augmented Wave Method. In: YIP, S. (Ed.). **Handbook of Materials Modeling**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2005. p. 93–119.
- 262 MORTENSEN, J. J.; HANSEN, L. B.; JACOBSEN, K. W. Real-Space Grid Implementation of the Projector Augmented Wave Method. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 71, n. 3, p. 035109, 2005.

- 263 MELANDER, M.; JONSSON, E. O.; MORTENSEN, J. J.; VEGGE, T.; LASTRA, J. M. G. Implementation of Constrained DFT for Computing Charge Transfer Rates within the Projector Augmented Wave Method. **J. Chem. Theory Comput.**, American Chemical Society, v. 12, n. 11, p. 5367–5378, 2016.
- 264 VALIEV, M.; WEARE, J. H. The Projector-Augmented Plane Wave Method Applied to Molecular Bonding. **J. Phys. Chem. A**, American Chemical Society, v. 103, n. 49, p. 10588–10601, 1999.
- 265 KANTOROVICH, L. Quantum Theory of the Solid State: An Introduction. In: _____. **Quantum Theory of the Solid State: An Introduction**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004. (Fundamental Theories of Physics, v. 136), cap. Modern Methods of Electronic Structure Calculations, p. 471–593.
- 266 KRESSE, G.; JOUBERT, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 59, n. 3, p. 1758–1775, 1999.
- 267 BULTINCK, P.; COOPER, D. L.; NECK, D. V. Comparison of the Hirshfeld-I and Iterated Stockholder Atoms in Molecules Schemes. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 11, n. 18, p. 3424, 2009. ISSN 1463-9084.
- 268 HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theor. Chim. Acta**, Springer Science+Business Media, v. 44, n. 2, p. 129–138, 1977.
- 269 ACOSTA, C. M.; YUAN, L.; DALPIAN, G. M.; ZUNGER, A. Different Shapes of Spin Textures as a Journey through the Brillouin Zone. **Phys. Rev. B**, American Physical Society (APS), v. 104, n. 10, p. 104408, Sept. 2021. ISSN 2469-9969.
- 270 FILIPPETTI, A.; WADHWA, P.; CADDEO, C.; MATTONI, A. A promising outlook on the development of lead halide perovskites as spin-orbitronic materials. **Appl. Phys. Lett.**, v. 121, n. 20, p. 200501, 2022.
- 271 SHANNON, R. D.; PREWITT, C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. **Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.**, International Union of Crystallography, v. 25, n. 5, p. 925–946, 1969.

APÊNDICES

APÊNDICE A.1 – DFT E O MÉTODO DE KOHN-SHAM

No formalismo de KS, postula-se a existência de um sistema fictício de elétrons independentes, cuja densidade eletrônica do estado fundamental equivale àquela do sistema real de elétrons interagentes. Matematicamente, isso é expresso pela igualdade

$$\rho_{0,s}(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1.0.1})$$

onde o subíndice s refere-se ao sistema de elétrons independentes. Às densidades eletrônicas, impõem-se as seguintes restrições

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad (\text{A.1.0.2})$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (\text{A.1.0.3})$$

sendo N o número de elétrons. Com base no sistema de elétrons independentes, a energia total do sistema real (elétrons interagentes) é expressa como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{A.1.0.4})$$

sendo $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ a energia cinética do sistema de elétrons independentes, $V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$ a energia potencial de interação entre elétrons e núcleos, $J[\rho(\mathbf{r})]$ a parte clássica da energia potencial de interação elétron-elétron (energia de Hartree) e $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ o funcional de troca e correlação, contendo a porção não clássica das interações elétron-elétron. Nele são incluídas a correção de autointeração, troca (de caráter estatístico e relacionada à antissimetria das funções de onda que descrevem os férmions), correlação eletrônica e correções para a energia cinética $T_s[\rho(\mathbf{r})]$. Todavia, uma expressão exata para esse funcional não é conhecida. Assim, lança-se mão de aproximações, que podem ser construídas com base em restrições físicas ou parametrizadas sob dados previamente conhecidos.

Para um sistema de elétrons independentes, a densidade eletrônica é escrita em termos dos orbitais ocupados por elétrons, i.e.

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

onde os orbitais φ_i compõem o determinante de Slater que descreve o estado dos N elétrons. Em termos desses orbitais, o funcional $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ é escrito como

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \right] \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

sendo esses orbitais obtidos a partir de uma equação de autovalores com potencial efetivo $v_s(\mathbf{r})$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1.0.5})$$

Para encontrar a densidade eletrônica, procura-se por soluções estacionárias ao funcional $E[\rho]$ com a restrição dada pela Equação A.1.0.3, i.e. $\delta\Omega = 0$

$$\Omega[\rho] = E[\rho] - \mu \left(\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - N \right) \quad (\text{A.1.0.6})$$

o que conduz à Equação de Euler-Lagrange

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu \quad (\text{A.1.0.7})$$

Para o sistema de elétrons independentes, a aplicação da mesma condição conduz a

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu - v_s(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1.0.8})$$

A partir das expressões A.1.0.4, A.1.0.7 e A.1.0.8, obtém-se

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{ext}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu \quad (\text{A.1.0.9})$$

$$\mu - v_s(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{ext}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu \quad (\text{A.1.0.10})$$

que se reduz a

$$v_s(\mathbf{r}) = \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{ext}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{A.1.0.11})$$

$$v_s(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1.0.12})$$

fornecendo uma expressão para o potencial efetivo usado para obter as soluções da equação de autovalores A.1.0.5. Na Equação A.1.0.12, o primeiro termo à direita é chamado potencial de Hartree, o segundo é o potencial de troca e correlação e o terceiro é o potencial externo do sistema de elétrons interagentes. Dessa forma, as seguintes relações são satisfeitas

$$\frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = v_{\text{H}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1.0.13a})$$

$$\frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1.0.13b})$$

$$\frac{\delta E_{\text{ext}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1.0.13c})$$

APÊNDICE A.2 – TEOREMA DE BLOCH

O operador de translação $\mathcal{T}_{\mathbf{R}_m}$ em termos do vetor da rede direta \mathbf{R}_m é definido por

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}_m} \phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) \quad (\text{A.2.0.1})$$

Dada a equação de autovalores para um potencial $v(\mathbf{r})$ com a mesma periodicidade da rede, ou seja, $v(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) = v(\mathbf{r})$

$$\mathcal{H} \phi(\mathbf{r}) = \left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + v(\mathbf{r}) \right\} \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2.0.2})$$

a prova do teorema de Bloch consiste em mostrar que os operadores $\mathcal{T}_{\mathbf{R}_m}$ e \mathcal{H} comutam e, portanto, possuem um conjunto de autofunções em comum. Tal comutação pode ser vista por meio das relações abaixo

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}_m} [\nabla^2 \phi(\mathbf{r})] = \nabla^2 \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) = \nabla^2 \mathcal{T}_{\mathbf{R}_m} \phi(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2.0.3})$$

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}_m} [v(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r})] = [v(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m)] = v(\mathbf{r}) \mathcal{T}_{\mathbf{R}_m} \phi(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2.0.4})$$

e, assim, as autofunções de \mathcal{H} também são autofunções dos operadores $\mathcal{T}_{\mathbf{R}_m}$, ou seja

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}_m} \phi(\mathbf{r}) = \kappa_{\mathbf{R}_m} \phi(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2.0.5})$$

e, dessa maneira, translações sucessivas resultam nas seguintes igualdades

$$\mathcal{T}_{\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2} \phi(\mathbf{r}) = \mathcal{T}_{\mathbf{R}_1} \mathcal{T}_{\mathbf{R}_2} \phi(\mathbf{r}) = \kappa_{\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2} \phi(\mathbf{r}) = \kappa_{\mathbf{R}_1} \kappa_{\mathbf{R}_2} \phi(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2.0.6})$$

Todavia, a condição

$$\int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) = \int d\mathbf{r} \mathcal{T}_{\mathbf{R}_m} \phi^*(\mathbf{r}) \mathcal{T}_{\mathbf{R}_m} \phi(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2.0.7})$$

exige que $|\kappa_{\mathbf{R}_m}|^2 = 1$ e, para que as igualdades em A.2.0.6 sejam mutuamente satisfeitas, os autovalores dos operadores $\mathcal{T}_{\mathbf{R}_m}$ devem ter a forma

$$\kappa_{\mathbf{R}_m} = \exp \{ i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m \} \quad (\text{A.2.0.8})$$

para algum vetor de onda real \mathbf{k} . Isso significa que

$$\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) = \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m\} \phi(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2.0.9})$$

implicando as relações

$$\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_m)} = \phi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{A.2.0.10})$$

que é uma função $u(\mathbf{r})$ com a mesma periodicidade da rede direta. Assim,

$$\phi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2.0.11})$$

o que prova a validade do teorema de Bloch para elétrons que se movem em um potencial com periodicidade dada pelos vetores da rede direta \mathbf{R}_m .

APÊNDICE A.3 – MÉTODO PAW

O método PAW baseia-se em uma transformação linear (\mathcal{T}) que mapeia a função de onda original $\varphi_n(\mathbf{r})$ – com sua estrutura nodal completa – em uma função de onda auxiliar $\tilde{\varphi}_n(\mathbf{r})$ – suave em todas as regiões do espaço. Essa última é construída de forma que seja numericamente conveniente, a fim de que sua expansão em ondas planas seja rapidamente convergente²⁶⁰

$$|\varphi_n\rangle = \mathcal{T} |\tilde{\varphi}_n\rangle \quad (\text{A.3.0.1})$$

onde fez-se o uso da notação de Dirac. Os kets $|\varphi_n\rangle$ e $|\tilde{\varphi}_n\rangle$ relacionam-se com as funções de onda por meio das igualdades $\varphi_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \varphi_n \rangle$ e $\tilde{\varphi}_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \tilde{\varphi}_n \rangle$, respectivamente.

Uma vez que as funções de onda $\varphi_n(\mathbf{r})$ são suaves nas regiões de valência, o operador \mathcal{T} deve modificar $\tilde{\varphi}_n(\mathbf{r})$ somente dentro de certas regiões Ω_a ao redor de cada núcleo atômico.²⁶¹ Essas regiões, definidas pelos vetores posição \mathbf{r} tais que $|\mathbf{r} - \mathbf{R}^a| < r_c^a$ – onde \mathbf{R}^a é a posição do núcleo a e r_c^a é um raio de corte – são chamadas regiões de aumento.²⁶² Assim, \mathcal{T} pode ser expresso como

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_a \tau^a \quad (\text{A.3.0.2})$$

onde a ação do operador τ^a limita-se à região de aumento Ω_a . Nessa região, a simetria quase esférica do potencial atômico sugere que $|\varphi_n\rangle$ possa ser expandida em termos de funções de base atômicas $|\Lambda_i^a\rangle$, chamadas ondas parciais.¹⁵⁰ Por definição, elas formam um conjunto completo nessa região, ou seja

$$|\varphi_n\rangle = \sum_{i \in a} c_i^a |\Lambda_i^a\rangle, \quad \text{dentro de } \Omega_a \quad (\text{A.3.0.3})$$

onde os c_i^a denotam os coeficientes da expansão. Para cada $|\Lambda_i^a\rangle$ define-se uma onda parcial auxiliar suave $|\tilde{\Lambda}_i^a\rangle$ tal que

$$|\Lambda_i^a\rangle = (1 + \tau^a) |\tilde{\Lambda}_i^a\rangle, \quad \text{dentro de } \Omega_a \quad (\text{A.3.0.4})$$

determina as contribuições locais do operador \mathcal{T} . Uma vez que tais contribuições agem somente dentro das regiões Ω_a , fora dessas regiões vale a igualdade

$$|\Lambda_i^a\rangle = |\tilde{\Lambda}_i^a\rangle, \quad \text{fora de } \Omega_a \quad (\text{A.3.0.5})$$

Expressando $|\tilde{\varphi}_n\rangle$ em termos das ondas parciais auxiliares $|\tilde{\Lambda}_i^a\rangle$

$$|\tilde{\varphi}_n\rangle = \sum_{i \in a} \tilde{c}_i^a |\tilde{\Lambda}_i^a\rangle, \text{ dentro de } \Omega_a \quad (\text{A.3.0.6})$$

e utilizando a Equação A.3.0.2, verifica-se que

$$|\varphi_n\rangle = \mathcal{T} |\tilde{\varphi}_n\rangle = \sum_{i \in a} \tilde{c}_i^a |\Lambda_i^a\rangle, \text{ dentro de } \Omega_a \quad (\text{A.3.0.7})$$

Comparando com a Equação A.3.0.3, fica evidente que $c_i^a = \tilde{c}_i^a$. Para obter esses coeficientes, definem-se os projetores $|\tilde{p}_i^a\rangle$ através da relação¹⁵¹

$$c_i^a = \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\varphi}_n \rangle = \int d\mathbf{r} \tilde{p}_i^{a*}(\mathbf{r} - \mathbf{R}^a) \tilde{\varphi}_n(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3.0.8})$$

os quais são fixos e localizados dentro das regiões de aumento.¹⁵⁰ Por meio dessa expressão, verifica-se que os projetores obedecem às relações de completeza e ortogonalidade^{152,263}

$$\sum_{i \in a} |\tilde{\Lambda}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a| = 1, \text{ dentro de } \Omega_a \quad (\text{A.3.0.9})$$

$$\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Lambda}_j^a \rangle = \delta_{i,j}, \text{ dentro de } \Omega_a \quad (\text{A.3.0.10})$$

Utilizando as expressões derivadas acima, a forma explícita do operador \mathcal{T} (Equação A.3.0.2) pode ser obtida

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_a \sum_{i \in a} (|\Lambda_i^a\rangle - |\tilde{\Lambda}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a| \quad (\text{A.3.0.11})$$

que, quando inserida na Equação A.3.0.1, leva ao resultado

$$|\varphi_n\rangle = |\tilde{\varphi}_n\rangle + \sum_a \sum_{i \in a} (|\Lambda_i^a\rangle - |\tilde{\Lambda}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\varphi}_n \rangle \quad (\text{A.3.0.12a})$$

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \tilde{\varphi}_n(\mathbf{r}) + \sum_a \sum_{i \in a} (\Lambda_i^a(\mathbf{r}) - \tilde{\Lambda}_i^a(\mathbf{r})) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\varphi}_n \rangle \quad (\text{A.3.0.12b})$$

Essas expressões definem o conjunto de bases utilizado no método PAW.¹⁵⁰ A função $\tilde{\varphi}_n(\mathbf{r})$ pode ser convenientemente expandida em termos de um conjunto de bases constituído por ondas planas e com tamanho prático, visto que é suave em todo o espaço:²⁶⁴

$$\tilde{\varphi}_n(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{k}| < k_{max}} c(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{A.3.0.13})$$

As duas outras contribuições podem ser expressas compactamente como

$$\varphi_n^a(\mathbf{r}) = \sum_{i \in a} c_i^a \Lambda_i^a(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3.0.14a})$$

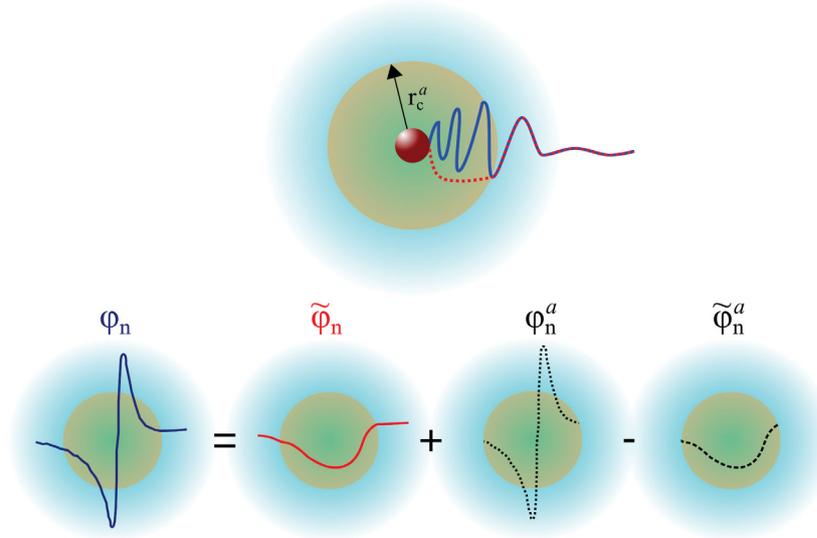
$$\tilde{\varphi}_n^a(\mathbf{r}) = \sum_{i \in a} c_i^a \tilde{\Lambda}_i^a(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3.0.14b})$$

levando à redução da Equação A.3.0.12b para a forma

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \tilde{\varphi}_n(\mathbf{r}) + \sum_a (\varphi_n^a(\mathbf{r}) - \tilde{\varphi}_n^a(\mathbf{r})) \quad (\text{A.3.0.15})$$

Uma representação esquemática da Equação A.3.0.15 para uma região de aumento Ω_a é mostrada na Figura A.3.0.1.²⁶⁵ Através dela, verifica-se que $\varphi_n^a(\mathbf{r})$ coincide com $\varphi_n(\mathbf{r})$ dentro da região de aumento, incorporando sua estrutura nodal e tendendo suavemente para zero fora de Ω_a . Em contrapartida, $\tilde{\varphi}_n^a(\mathbf{r})$ é igual a $\tilde{\varphi}_n(\mathbf{r})$ dentro da região de aumento, tendendo a zero fora dela.

FIGURA A.3.0.1. Representação esquemática das partes da função de onda no método PAW, conforme mostrado na Equação A.3.0.15. Nesta representação, considera-se uma região de aumento Ω_a definida por $|\mathbf{r} - \mathbf{R}^a| < r_c^a$ (sombreada em laranja).



FONTE: O Autor (2024).

No contexto do método PAW, uma aproximação bastante útil consiste em assumir que os estados internos dos átomos isolados (estados *core*) não são afetados significativamente pelo ambiente químico em que eles estão inseridos. Em tal aproximação, conhecida como *frozen core* (FC), somente estados de valência são incluídos na Equação A.3.0.15.^{151,266}

Uma vez que no método PAW a função $|\tilde{\varphi}_n\rangle$ é a quantidade variacional, ela pode ser diretamente utilizada para calcular o valor esperado de um observável físico \mathcal{O} . Entretanto, para atuar sobre $|\tilde{\varphi}_n\rangle$, \mathcal{O} deve sofrer a transformação

$$\tilde{\mathcal{O}} = \mathcal{F}^\dagger \mathcal{O} \mathcal{F} = \mathcal{O} + \sum_{a,(i,j)} |\tilde{p}_i^a\rangle (\langle \Lambda_i^a | \mathcal{O} | \Lambda_j^a \rangle - \langle \tilde{\Lambda}_i^a | \mathcal{O} | \tilde{\Lambda}_j^a \rangle) \langle \tilde{p}_j^a | \quad (\text{A.3.0.16})$$

que se assemelha àquela envolvida na mudança da representação de Schrödinger para a de Heisenberg na mecânica quântica. Tomando como exemplo o operador associado à densidade de carga eletrônica ($|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|$), seu valor esperado na aproximação FC será dado pela expressão¹⁴⁹

$$\rho(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \rho^1(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3.0.17})$$

sendo as quantidades à direita da igualdade definidas por²⁶⁶

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{n(\text{val})} f_n \langle \tilde{\Phi}_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\Phi}_n \rangle \quad (\text{A.3.0.18a})$$

$$\rho^1(\mathbf{r}) = \sum_{a,(i,j)} \rho_{ij}^a \langle \Lambda_i^a | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \Lambda_j^a \rangle \quad (\text{A.3.0.18b})$$

$$\tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) = \sum_{a,(i,j)} \rho_{ij}^a \langle \tilde{\Lambda}_i^a | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\Lambda}_j^a \rangle \quad (\text{A.3.0.18c})$$

$$\rho_{ij}^a = \sum_{n(\text{val})} f_n \langle \tilde{\Phi}_n | \tilde{p}_i^a \rangle \langle \tilde{p}_j^a | \tilde{\Phi}_n \rangle \quad (\text{A.3.0.18d})$$

onde f_n é o número de ocupação do n -ésimo orbital de valência na região intersticial e ρ_{ij}^a são as ocupações associadas aos pares i,j na a -ésima região de aumento. No código de simulação computacional *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) as quantidades definidas pelas Equações A.3.0.18b e A.3.0.18c são calculadas sobre *grids* radiais que estendem-se até uma distância r_{rad} ao redor dos átomos. Para um conjunto completo de projetores, $\tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r})$ dentro de cada região de aumento.

Para a descrição das densidades de carga do *core*, definem-se as quantidades $\rho_c(\mathbf{r})$ (densidade de carga dos elétrons do *core*), $\tilde{\rho}_c(\mathbf{r})$ (densidade de carga auxiliar dos elétrons do *core*), $\rho_{Zc}(\mathbf{r}) = \rho_Z(\mathbf{r}) + \rho_c(\mathbf{r})$ (densidade de carga total dos elétrons do *core* e do núcleo) e $\tilde{\rho}_{Zc}(\mathbf{r})$ (densidade de carga total *pseudized* do *core*). Essa última é definida de forma que seja equivalente a $\rho_{Zc}(\mathbf{r})$ fora das regiões de aumento e nessas regiões tenha seu momento de monopolo determinado por

$$\int_r d\mathbf{r} \rho_{Zc}(\mathbf{r}) = \int_r d\mathbf{r} \tilde{\rho}_{Zc}(\mathbf{r})$$

sendo as integrações realizadas sobre o *grid* radial definido sobre cada sítio atômico. Assim, a densidade de carga total do sistema composto por elétrons e núcleos pode ser escrita como

$$\rho_T(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) + \rho_{Zc}(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}_T(\mathbf{r}) + \rho_T^1(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}_T^1(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3.0.19})$$

a qual foi decomposta em uma soma de três termos

$$\tilde{\rho}_T(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_{Zc}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3.0.20a})$$

$$\rho_T^1(\mathbf{r}) = \rho^1(\mathbf{r}) + \rho_{Zc}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3.0.20b})$$

$$\tilde{\rho}_T^1(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_{Zc}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3.0.20c})$$

sendo $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ a densidade de carga de compensação, definida de forma que a distribuição $\tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_{Zc}(\mathbf{r})$ tenha os mesmos momentos multipolares de $\rho^1(\mathbf{r}) + \rho_{Zc}(\mathbf{r})$. Com base nessas definições, o funcional energia de Hartree no VASP é calculado como

$$J_H[\rho_T] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\tilde{\rho}_T(\mathbf{r}_1)\tilde{\rho}_T(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\overline{\rho_T^1(\mathbf{r}_1)\rho_T^1(\mathbf{r}_2)}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\overline{\tilde{\rho}_T^1(\mathbf{r}_1)\tilde{\rho}_T^1(\mathbf{r}_2)}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (\text{A.3.0.21a})$$

$$J_H[\rho_T] \equiv J_H[\tilde{\rho}_T] + \overline{J_H[\rho_T^1]} - \overline{J_H[\tilde{\rho}_T^1]} \quad (\text{A.3.0.21b})$$

onde as barras sobre os últimos termos indicam que eles são avaliados sobre os *grids* radiais dentro das esferas de aumento. Assim, de acordo com a definição de $\hat{\rho}(\mathbf{r})$, a interação entre as regiões de aumento e entre regiões de aumento e região intersticial estarão contidas no primeiro termo.

Como as contribuições de troca e correlação são definidas para os elétrons do sistema, define-se a densidade eletrônica total usando a seguinte expressão

$$\rho_{e,T}(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}_{e,T}(\mathbf{r}) + \rho_{e,T}^1(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}_{e,T}^1(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3.0.22})$$

onde

$$\tilde{\rho}_{e,T}(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_c(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r})$$

$$\rho_{e,T}^1(\mathbf{r}) = \rho^1(\mathbf{r}) + \rho_c(\mathbf{r})$$

$$\tilde{\rho}_{e,T}^1(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_c(\mathbf{r})$$

Quando a Equação A.3.0.22 é inserida no funcional de troca e correlação (E_{xc}), leva ao resultado

$$E_{xc}[\rho_{e,T}(\mathbf{r})] = E_{xc}[\tilde{\rho}_{e,T}(\mathbf{r})] + \overline{E_{xc}[\rho_{e,T}^1(\mathbf{r})]} - \overline{E_{xc}[\tilde{\rho}_{e,T}^1(\mathbf{r})]} \quad (\text{A.3.0.23})$$

Utilizando os mesmos argumentos apresentados até aqui, as Equações A.3.0.12a e A.3.0.18d permitem expressar o funcional energia cinética como

$$T_s = \sum_{n(val)} f_n \langle \tilde{\varphi}_n | -\frac{1}{2} \Delta | \tilde{\varphi}_n \rangle + \sum_{a,(i,j)} \rho_{ij}^a \langle \Lambda_i^a | -\frac{1}{2} \Delta | \Lambda_j^a \rangle - \sum_{a,(i,j)} \rho_{ij}^a \langle \tilde{\Lambda}_i^a | -\frac{1}{2} \Delta | \tilde{\Lambda}_j^a \rangle \quad (\text{A.3.0.24a})$$

$$T_s \equiv T_s[\{\tilde{\varphi}_n\}] + T_s[\{\Lambda_i^a\}] - T_s[\{\tilde{\Lambda}_i^a\}] \quad (\text{A.3.0.24b})$$

onde o primeiro termo refere-se à contribuição para a energia cinética proveniente da região intersticial e os dois últimos termos àquela associada às regiões de aumento. Através das definições acima, o funcional energia total no VASP é expresso como²⁶⁶

$$E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1 \quad (\text{A.3.0.25})$$

com os termos à direita da igualdade sendo definidos por

$$\tilde{E} = T_s[\{\tilde{\varphi}_n\}] + J_H[\tilde{\rho} + \hat{\rho}] + \int d\mathbf{r} (\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r})) v_H[\tilde{\rho}_{Zc}](\mathbf{r}) + E_{xc}[\tilde{\rho}_{e,T}(\mathbf{r})] + U(\mathbf{R}, Z_{ion})$$

$$E^1 = T_s[\{\Lambda_i^a\}] + \overline{J_H[\rho^1]} + \int_r d\mathbf{r} \rho^1(\mathbf{r}) v_H[\rho_{Zc}](\mathbf{r}) + \overline{E_{xc}[\rho_{e,T}^1(\mathbf{r})]}$$

$$\tilde{E}^1 = T_s[\{\tilde{\Lambda}_i^a\}] + \overline{J_H[\tilde{\rho}^1 + \hat{\rho}]} + \int_r d\mathbf{r} (\tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r})) v_H[\tilde{\rho}_{Zc}](\mathbf{r}) + \overline{E_{xc}[\tilde{\rho}_{e,T}^1(\mathbf{r})]}$$

$$v_H[\rho](\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

sendo $v_H[\rho](\mathbf{r})$ o potencial eletrostático da densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ e $U(\mathbf{R}, Z_{ion})$ a energia de interação eletrostática entre os *cores* de carga Z_{ion} .

APÊNDICE A.4 – TEOREMA DE JANAK

Em contraste com o formalismo original de KS, se ocupações fracionárias ($0 \leq f_j \leq 1$) forem permitidas aos orbitais eletrônicos, a energia total de um sistema de muitos elétrons se movendo no potencial externo $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ será dada pela expressão

$$E[\rho] = \sum_j f_j t_j + \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (\text{A.4.0.1})$$

onde f_j é a ocupação do j -ésimo orbital, J é a energia de Hartree

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{A.4.0.2})$$

e $t_j = \langle \varphi_j | -\nabla^2/2 | \varphi_j \rangle$, uma vez que $\sum_j f_j t_j = T_s$.

No contexto do teorema de Janak, busca-se uma expressão que relacione a variação da energia total do sistema quando a ocupação do i -ésimo orbital é alterada, ou seja $\partial E / \partial f_i$. Por meio da Equação A.4.0.1, ela é escrita como

$$\frac{\partial E}{\partial f_i} = \frac{\partial}{\partial f_i} \left(\sum_j f_j t_j \right) + \frac{\partial}{\partial f_i} \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \frac{\partial J}{\partial f_i} + \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial f_i} \quad (\text{A.4.0.3})$$

onde

$$\frac{\partial}{\partial f_i} \left(\sum_j f_j t_j \right) = t_i + \sum_j f_j \frac{\partial t_j}{\partial f_i} \quad (\text{A.4.0.4})$$

$$\frac{\partial}{\partial f_i} \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial f_i} \quad (\text{A.4.0.5})$$

$$\frac{\partial J}{\partial f_i} = \int d\mathbf{r} v_{\text{H}}(\mathbf{r}) \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial f_i} \quad (\text{A.4.0.6})$$

$$\frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial f_i} = \int d\mathbf{r} v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial f_i} \quad (\text{A.4.0.7})$$

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial f_i} = \frac{\partial}{\partial f_i} \sum_j f_j |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 = |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_j f_j \frac{\partial |\varphi_j(\mathbf{r})|^2}{\partial f_i} \quad (\text{A.4.0.8})$$

Inserindo as Equações A.4.0.4–A.4.0.8 na Equação A.4.0.3 culmina na expressão

$$\frac{\partial E}{\partial f_i} = t_i + \sum_j f_j \frac{\partial t_j}{\partial f_i} + \int d\mathbf{r} \left[|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_j f_j \left(\varphi_j \frac{\partial \varphi_j^*(\mathbf{r})}{\partial f_i} + \varphi_j^* \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r})}{\partial f_i} \right) \right] v_s(\mathbf{r}) \quad (\text{A.4.0.9})$$

onde $v_s(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ e

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v_s(\mathbf{r}) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.4.0.10})$$

cuja multiplicação à esquerda pelo complexo conjugado de φ_i e integração sobre todo o espaço de coordenadas resulta em

$$\int d\mathbf{r} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 v_s(\mathbf{r}) = \epsilon_i - t_i \quad (\text{A.4.0.11})$$

levando à expressão

$$\frac{\partial E}{\partial f_i} = \epsilon_i + \sum_j f_j \left\{ \frac{\partial t_j}{\partial f_i} + \int d\mathbf{r} \left(\varphi_j \frac{\partial \varphi_j^*(\mathbf{r})}{\partial f_i} + \varphi_j^* \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r})}{\partial f_i} \right) v_s(\mathbf{r}) \right\} \quad (\text{A.4.0.12})$$

na qual

$$\frac{\partial t_j}{\partial f_i} = -\frac{1}{2} \left\{ \int d\mathbf{r} \frac{\partial \varphi_j^*}{\partial f_i} \nabla^2 \varphi_j + \int d\mathbf{r} \varphi_j^* \nabla^2 \frac{\partial \varphi_j}{\partial f_i} \right\} \quad (\text{A.4.0.13})$$

A segunda identidade de Green permite escrever

$$\int_V d\mathbf{r} \left\{ \varphi_j^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \frac{\partial \varphi_j}{\partial f_i} - \frac{\partial \varphi_j}{\partial f_i} \nabla^2 \varphi_j^*(\mathbf{r}) \right\} = \oint_{\partial V} d\mathbf{S} \cdot \left\{ \varphi_j^* \vec{\nabla} \frac{\partial \varphi_j}{\partial f_i} - \frac{\partial \varphi_j}{\partial f_i} \vec{\nabla} \varphi_j^*(\mathbf{r}) \right\} \quad (\text{A.4.0.14})$$

$$\int_V d\mathbf{r} \left\{ \varphi_j^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \frac{\partial \varphi_j}{\partial f_i} \right\} = \int_V d\mathbf{r} \left\{ \frac{\partial \varphi_j}{\partial f_i} \nabla^2 \varphi_j^*(\mathbf{r}) \right\} \quad (\text{A.4.0.15})$$

visto que os orbitais de KS φ_j referem-se a estados eletrônicos ligados. Assim

$$\frac{\partial t_j}{\partial f_i} = -\frac{1}{2} \left\{ \int d\mathbf{r} \frac{\partial \varphi_j^*}{\partial f_i} \nabla^2 \varphi_j + \left[\int d\mathbf{r} \frac{\partial \varphi_j}{\partial f_i} \nabla^2 \varphi_j \right]^* \right\} \quad (\text{A.4.0.16})$$

Se a Equação A.4.0.16 for inserida em A.4.0.12, o resultado será

$$\frac{\partial E}{\partial f_i} = \epsilon_i + \sum_j f_j \left\{ \int d\mathbf{r} \frac{\partial \varphi_j^*}{\partial f_i} \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_j(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \frac{\partial \varphi_j}{\partial f_i} \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_j^*(\mathbf{r}) \right\} \quad (\text{A.4.0.17})$$

ou seja,

$$\frac{\partial E}{\partial f_i} = \epsilon_i + \sum_j f_j \left\{ \epsilon_j \int d\mathbf{r} \frac{\partial |\varphi_j|^2}{\partial f_i} \right\} \quad (\text{A.4.0.18})$$

resultando no teorema de Janak

$$\frac{\partial E}{\partial f_i} = \epsilon_i \quad (\text{A.4.0.19})$$

APÊNDICE A.5 – ENTROPIA NA GQCA

Na aproximação quassiquímica generalizada, a expressão para a entropia de mistura é dada por

$$\Delta S_{\text{mix}} = k_B \ln \left[\frac{N!}{N_Y! N_Z!} \frac{M!}{\prod_j M_j!} \prod_i (x_i^0)^{M_i} \right] \quad (\text{A.5.0.1})$$

Para N grande, a aproximação de Stirling permite escrever

$$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N \quad (\text{A.5.0.2})$$

e, ao aplicar essa aproximação aos fatoriais presentes na Equação A.5.0.1, as relações abaixo são obtidas

$$\ln \left(\frac{N!}{N_Y! N_Z!} \right) \approx N \ln N - N_Y \ln N_Y - N_Z \ln N_Z \quad (\text{A.5.0.3a})$$

$$\ln \left(\frac{M!}{\prod_j M_j!} \right) \approx M \ln M - \sum_j M_j \ln M_j \quad (\text{A.5.0.3b})$$

Ao aplicar isso na expressão de ΔS_{mix} , o resultado abaixo é verificado

$$\Delta S_{\text{mix}} = k_B \left[N \ln N - N_Y \ln N_Y - N_Z \ln N_Z + M \ln M - \sum_j M_j \ln M_j + \sum_j M_j \ln(x_j^0) \right] \quad (\text{A.5.0.4})$$

Desenvolvendo essa expressão com o uso das propriedades gerais dos logaritmos, $\sum_j M_j = M$, $N_Z = xN$ e $N_Y = (1-x)N$, obtém-se

$$\Delta S_{\text{mix}} = -Nk_B [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] - Mk_B \sum_j x_j \ln \left(\frac{x_j}{x_j^0} \right) \quad (\text{A.5.0.5})$$

APÊNDICE A.6 – DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DOS *CLUSTERS* NA GQCA

A energia livre de uma liga pseudobinária $A_{1-x}B_xC$ é dada pela soma de duas contribuições

$$F(x, T) = F_M(x, T) + \Delta F_{\text{mix}}(x, T) \quad (\text{A.6.0.1})$$

sendo $F_M(x, T) = (1-x)F_{AC}(x, T) + xF_{BC}(x, T)$ a energia livre de uma mistura macroscópica dos constituintes puros que formam a liga e $\Delta F_{\text{mix}}(x, T)$ é a contribuição devida a mistura microscópica entre tais constituintes, expressa por

$$\Delta F_{\text{mix}}(x, T) = \Delta U_{\text{mix}}(x, T) - T\Delta S_{\text{mix}}(x, T) \quad (\text{A.6.0.2})$$

sendo $\Delta U_{\text{mix}}(x, T)$ a energia interna de mistura e $\Delta S_{\text{mix}}(x, T)$ a entropia de mistura. A T e p fixos, o estado de equilíbrio da liga é caracterizado por um mínimo de sua energia livre de Gibbs. Em pressões próximas a 1 atm $G \approx F$. Assim, mediante as restrições

$$\sum_{j=1}^J x_j = 1 \quad (\text{A.6.0.3})$$

$$\sum_{j=1}^J n_j x_j = nx \quad (\text{A.6.0.4})$$

a distribuição de probabilidades de equilíbrio $\{\bar{x}_j\}$ na GQCA será dada pela condição

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \frac{\Delta F_{\text{mix}}}{M} - \gamma_1 \left(\sum_{j=1}^J x_j - 1 \right) - \gamma_2 \left(\sum_{j=1}^J n_j x_j - nx \right) \right\} = 0 \quad (\text{A.6.0.5})$$

com γ_1 e γ_2 sendo chamados multiplicadores de Lagrange. Desenvolvendo essa Equação para $i = 1, \dots, J$, teremos

$$\frac{\partial \Delta F_{\text{mix}}/M}{\partial x_i} - \gamma_1 - \gamma_2 n_i = 0 \quad (\text{A.6.0.6})$$

onde

$$\frac{\partial \Delta F_{\text{mix}}/M}{\partial x_i} = \frac{\partial \Delta U_{\text{mix}}/M}{\partial x_i} - T \frac{\partial \Delta S_{\text{mix}}/M}{\partial x_i} \quad (\text{A.6.0.7})$$

$$\frac{\partial \Delta U_{\text{mix}}/M}{\partial x_i} = \Delta \varepsilon_i \quad (\text{A.6.0.8})$$

$$-T \frac{\partial \Delta S_{\text{mix}}/M}{\partial x_i} = k_B T \ln \left(\frac{x_i}{x_i^0} \right) + k_B T \quad (\text{A.6.0.9})$$

o que implica a expressão

$$\frac{x_i}{x_i^0} = \exp \left[-\frac{\Delta \varepsilon_i}{k_B T} - 1 + \frac{\gamma_1}{k_B T} + \frac{\gamma_2 n_i}{k_B T} \right] \quad (\text{A.6.0.10})$$

A condição de normalização das probabilidades leva a

$$\exp \left[\frac{\gamma_1}{k_B T} - 1 \right] = \frac{1}{\sum_j x_j^0 \exp \left[-\frac{\Delta \varepsilon_j}{k_B T} + \frac{\gamma_2 n_j}{k_B T} \right]} \quad (\text{A.6.0.11})$$

logo

$$x_i = \frac{x_i^0 \exp \left[-\frac{\Delta \varepsilon_i}{k_B T} + \frac{\gamma_2 n_i}{k_B T} \right]}{\sum_j x_j^0 \exp \left[-\frac{\Delta \varepsilon_j}{k_B T} + \frac{\gamma_2 n_j}{k_B T} \right]} \quad (\text{A.6.0.12})$$

Definindo uma nova variável $\exp(\gamma_2/k_B T) = \eta(1-x)/x$, a Equação acima se torna

$$x_i(x, T) = \frac{g_i \eta^{n_i} \exp \left[-\frac{\Delta \varepsilon_i}{k_B T} \right]}{\sum_j g_j \eta^{n_j} \exp \left[-\frac{\Delta \varepsilon_j}{k_B T} \right]} \quad (\text{A.6.0.13})$$

APÊNDICE A.7 – MÉTODO DE KUHN-MUNKRES

O algoritmo de Kuhn-Munkres^{183,184} foi projetado para a solução de problemas de atribuição, sendo utilizado principalmente para a minimização de custos e do tempo necessário para a execução de uma atividade dividida em etapas ou tarefas. Seja uma lista de tarefas ($K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$) atribuíveis a n executores ($E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$). No caso da atribuição envolvendo o cálculo do RMSD entre duas estruturas A e B, as "tarefas" correspondem aos átomos de A e os "executores" aos átomos de B. Associa-se a cada atribuição um valor de custo correspondente (d_{ij}). No caso do RMSD, esse custo é a distância entre os átomos i da estrutura A e j da B. Assim, a matriz de custos (distâncias) \mathbb{D} é dada por

$$\mathbb{D} = \begin{pmatrix} d_{11} & \cdots & d_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ d_{n1} & \cdots & d_{nn} \end{pmatrix}$$

Para cada linha dessa matriz, o elemento de menor valor é selecionado e subtraído de todos os outros. Feito isso, o mesmo procedimento é realizado para as colunas, dando origem à matriz \mathbb{D}'

$$\mathbb{D}' = \begin{pmatrix} 0 & d'_{12} \cdots & d'_{1n} \\ d'_{21} & d'_{22} \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & d'_{nn} \end{pmatrix}$$

Na matriz \mathbb{D}' , traçam-se o menor número de linhas que possam cobrir os elementos nulos nelas presentes. Se esse número for igual à dimensão n da matriz, o algoritmo terminou sua tarefa. Caso contrário, o menor elemento entre aqueles que não estão cobertos por linhas é selecionado e subtraído de seus correspondentes. Já com relação ao valor dos elementos cobertos nas intersecções entre as linhas, esse valor é somado. Ao realizar esse procedimento, traçam-se novamente linhas na matriz para cobrir seus elementos nulos, sendo o processo repetido até que a condição estabelecida acima seja atendida.

Uma vez que o algoritmo tenha cumprido sua tarefa, as posições dos elementos nulos na matriz \mathbb{D}' são analisadas, objetivando realizar as respectivas atribuições propostas. Por conveniência, deve-se iniciar a análise por linhas e colunas que tenham o menor número de zeros. Uma vez que isso tenha sido alcançado, suas posições relativas na matriz mostrarão a correspondência entre tarefas e executores (átomos em A e átomos em B) que minimiza os custos totais (ou distâncias) envolvidos (as).

APÊNDICE A.8 – POPULAÇÃO DE CARGAS: DDEC6

Na teoria AIM, o particionamento de cargas pode ser feito encontrando os pontos estacionários do funcional ação de caminho $S = \int dS$ tal que

$$dS = \sum_A \oint \delta\rho_A(\mathbf{r}_A) \ln[\xi_A(\mathbf{r}_A)] d\mathbf{r}_A \quad (\text{A.8.0.1})$$

é a ação de caminho diferencial e

$$\xi_A(\mathbf{r}_A) = \frac{\rho_A(\mathbf{r}_A)W(\mathbf{r})}{w_A(\mathbf{r}_A)\rho(\mathbf{r})} \quad (\text{A.8.0.2})$$

Os pontos estacionários ocorrem quando $\xi_A(\mathbf{r}_A) = 1$, o que corresponde à igualdade

$$\frac{\rho_A(\mathbf{r}_A)}{\rho(\mathbf{r})} = \frac{w_A(\mathbf{r}_A)}{W(\mathbf{r})} \quad (\text{A.8.0.3})$$

Visando que as cargas atômicas líquidas (NACs) reproduzam o potencial eletrostático ao redor de um material, as seguintes condições devem ser obedecidas

$$W(\mathbf{r}) \approx \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{A.8.0.4})$$

$$\rho_A(\mathbf{r}_A) \approx \rho_A^{\text{avg}}(r_A) \quad (\text{A.8.0.5})$$

Com base nelas, a curvatura de S restrita ao espaço onde $\sum_A \delta\rho_A(\mathbf{r}_A) = \delta\rho(\mathbf{r}) = 0$ satisfaz

$$d^2\bar{S} = \sum_A \oint \delta\rho_A(\mathbf{r}_A) \left[\frac{\delta\rho_A(\mathbf{r}_A)}{\rho_A(\mathbf{r}_A)} - \frac{\delta w_A(\mathbf{r}_A)}{w_A(\mathbf{r}_A)} \right] d\mathbf{r}_A \quad (\text{A.8.0.6})$$

que, mediante a introdução da expressão para w_A^{DDEC6} leva à igualdade

$$d^2\bar{S} = (1 - \chi)d^2\bar{S}^{\text{ISA}} + \chi d^2\bar{S}^{\text{ref}} \quad (\text{A.8.0.7})$$

onde

$$d\bar{S}^{\text{ISA}} = \sum_A \oint \left[\frac{(\delta\rho_A(\mathbf{r}_A))^2}{\rho_A(\mathbf{r}_A)} - \frac{(\delta\rho_A^{\text{avg}}(r_A))^2}{\rho_A^{\text{avg}}(r_A)} \right] d\mathbf{r}_A \quad (\text{A.8.0.8})$$

$$d\bar{S}^{\text{ref}} = \sum_A \oint \left[\frac{(\delta\rho_A(\mathbf{r}_A))^2}{\rho_A(\mathbf{r}_A)} - \frac{\delta\rho_A(\mathbf{r}_A)}{\rho_A^{\text{ref}}(r_A, q_A^{\text{ref}})} \frac{\partial \rho_A^{\text{ref}}(r_A, q_A^{\text{ref}})}{\partial q_A^{\text{ref}}} dq_A^{\text{ref}} \right] d\mathbf{r}_A \quad (\text{A.8.0.9})$$

Enquanto $d\bar{S}^{\text{ISA}} \geq 0$,²⁶⁷ métodos onde $\{dq_A^{\text{ref}}\}$ podem ser diferentes de zero ocasionalmente deixam a curvatura de \bar{S} negativa.¹⁸⁸ Isso pode culminar na existência de mais que uma solução para o conjunto $\{\rho_A^{\text{ref}}\}$, levando ao problema de bifurcação de cargas. Assim, para garantir que a curvatura do funcional S no método DDEC6 seja positiva, restringe-se o procedimento do cálculo de $\{q_A^{\text{ref}}\}$ a um número fixo de sete etapas de particionamento. Isso evita a propagação e magnificação do erro numérico ao longo do procedimento.

Buscando reproduzir tendências de transferência de carga entre os átomos de um material e reproduzir o potencial eletrostático em seu entorno, a primeira etapa do método DDEC6 visa determinar a carga dos átomos em seu estado de referência. Para isso, utiliza uma média ponderada entre cargas localizadas (q^{Loc}) e cargas do tipo stockholder (q^{Stock})²⁶⁸ definidas pelas expressões

$$q_A^{\text{ref}} = q_A^{2,\text{ref}} \quad (\text{A.8.0.10})$$

$$q_A^{s,\text{ref}} = (1-l)q_A^{s,\text{Stock}} + lq_A^{s,\text{Loc}}, \quad s = 1, 2 \quad (\text{A.8.0.11})$$

$$q_A^{i,\text{Stock/Loc}} = z_A - N_A^{i,\text{Stock/Loc}} \quad (\text{A.8.0.12})$$

$$N_A^{i,\text{Stock/Loc}} = \oint \frac{w_A^{i,\text{Stock/Loc}}(r_A)}{W^{i,\text{Stock/Loc}}(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{A.8.0.13})$$

$$W^{i,\text{Stock/Loc}}(\mathbf{r}) = \sum_{A,L} w_A^{i,\text{Stock/Loc}}(r_A) \quad (\text{A.8.0.14})$$

$$w_A^{1,\text{Stock}}(r_A) = \rho_A^{\text{ref}}(r_A, 0) \quad (\text{A.8.0.15})$$

$$w_A^{1,\text{Loc}}(r_A) = [\rho_A^{\text{ref}}(r_A, 0)]^4 \quad (\text{A.8.0.16})$$

$$w_A^{2,\text{Stock}}(r_A) = \rho_A^{\text{ref}}(r_A, q_A^{1,\text{ref}}) \quad (\text{A.8.0.17})$$

$$w_A^{2,\text{Loc}}(r_A) = [\rho_A^{\text{ref}}(r_A, q_A^{1,\text{ref}})]^4 \quad (\text{A.8.0.18})$$

onde a densidade de carga de referência $\rho_A^{\text{ref}}(r_A, q_A^{1,\text{ref}})$ é calculada através da interpolação

$$\rho_A^{\text{ref}}(r_A, q_A^{1,\text{ref}}) = (1 - f)\rho_A^\tau(r_A) + f\rho_A^{\tau+1}(r_A) \quad (\text{A.8.0.19})$$

sendo $\tau = \text{floor}(q_A^{1,\text{ref}})$ e $f = q_A^{1,\text{ref}} - \tau$. $\rho_A^\tau(r_A)$ refere-se à densidade do átomo A isolado contendo τ elétrons.¹⁸⁷ Para aumentar a curvatura da ação \bar{S} tal que $d^2\bar{S} > 0$, o conjunto $\{\rho_A^\tau(r_A)\}$ foi desenvolvido de forma que as seguintes restrições fossem satisfeitas:

1. Cada densidade no conjunto decai de forma monótona com o aumento de r_A ;
2. Para um valor fixo de r_A , $\rho_A^\tau(r_A)$ decresce de forma monótona com o aumento de τ ;
3. A diferença $\rho_A^\tau(r_A) - \rho_A^{\tau+1}(r_A)$ diminui de forma monótona quando o valor de r_A aumenta.

Nas Equações A.8.0.16 e A.8.0.18, a quarta potência aparece para que $w_A^{2,\text{Loc}}(r_A)$ se altere de forma contínua enquanto se torna desprezível no volume do espaço dominado por outros átomos $B \neq A$. No caso dessa potência ser inferior a 4, a transição entre as densidades atribuídas a cada átomo seria mais gradual. Caso fosse maior que 4, a transição seria mais nítida, tendendo para o caso de átomos completamente separados quando maior for o seu valor. Com base em diversos testes, chegou-se à conclusão que o melhor valor para l foi $2/3$ e ele foi implementado no protocolo DDEC6.¹⁸⁸

Após a determinação da carga de referência (etapas 1 e 2), a densidade de referência condicionada ($\rho_A^{\text{cond}}(r_A)$) é calculada (etapa 3). Essa etapa, chamada condicionamento, visa considerar a contração/expansão que as densidades eletrônicas de cada átomo podem sofrer sob a influência de seu ambiente químico. A densidade $\rho_A^{\text{cond}}(r_A)$ é calculada por meio da Equação A.8.0.20

$$\rho_A^{\text{cond}}(r_A) = \rho_A^{\text{gen}}(r_A) \left\langle \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho^{\text{gen}}(\mathbf{r})} \right\rangle_{r_A} \quad (\text{A.8.0.20})$$

$$\rho^{\text{gen}}(\mathbf{r}) = \sum_{A,L} \rho_A^{\text{gen}}(r_A) \quad (\text{A.8.0.21})$$

onde na primeira etapa de condicionamento é utilizada a seguinte expressão

$$\rho_A^{1,\text{cond}}(r_A) = \rho_A^{\text{ref}}(r_A, q_A^{2,\text{ref}}) \left\langle \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho^{\text{ref}}(\mathbf{r})} \right\rangle_{r_A} \quad (\text{A.8.0.22})$$

enquanto que na segunda etapa a seguinte expressão é válida

$$\rho_A^{2,\text{cond}}(r_A) = \rho_A^{1,\text{cond}}(r_A) \left\langle \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho^{1,\text{cond}}(\mathbf{r})} \right\rangle_{r_A} \quad (\text{A.8.0.23})$$

Então, na c -ésima etapa de condicionamento, utilizar-se-á

$$\rho_A^{c,\text{cond}}(r_A) = \rho_A^{c-1,\text{cond}}(r_A) \left\langle \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho^{c-1,\text{cond}}(\mathbf{r})} \right\rangle_{r_A} \quad (\text{A.8.0.24})$$

Em termos de $\rho_A^{\text{ref}}(r_A, q_A^{2,\text{ref}})$ a Equação acima pode ser expressa usando a média geométrica $\left[\left\langle \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho^{\text{gen}}(\mathbf{r})} \right\rangle_{r_A} \right]$

$$\rho_A^{c,\text{cond}}(r_A) = \rho_A^{\text{ref}}(r_A, q_A^{2,\text{ref}}) \left[\left\langle \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho^{\text{gen}}(\mathbf{r})} \right\rangle_{r_A} \right]^c \quad (\text{A.8.0.25})$$

Dado que no DDEC6

$$w_A^{\text{DDEC6}}(r_A) = [\rho_A^{c,\text{cond}}(r_A)]^\chi [\rho_A^{\text{avg}}(r_A)]^{1-\chi} \quad (\text{A.8.0.26})$$

e $\rho_A^{\text{ref}}(r_A, q_A^{\text{ref}}) = \rho_A^{c,\text{cond}}(r_A)$, ao inserir a expressão para $w_A^{\text{DDEC6}}(r_A)$ na Equação A.8.0.3 e tomar sua média esfericamente simétrica obtém-se

$$\rho_A^{\text{avg}}(r_A) \approx \rho_A^{c,\text{cond}}(r_A) \left\langle \frac{\rho(\mathbf{r})}{W(\mathbf{r})} \right\rangle_{r_A}^{1/\chi} \quad (\text{A.8.0.27})$$

A inserção da Equação A.8.0.25 em A.8.0.27 leva ao seguinte resultado

$$\rho_A^{\text{avg}}(r_A) \approx \rho_A^{\text{ref}}(r_A, q_A^{2,\text{ref}}) \left[\left\langle \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho^{\text{gen}}(\mathbf{r})} \right\rangle_{r_A} \right]^{c+1/\chi} \quad (\text{A.8.0.28})$$

onde $c = 4$ e $\chi = 1$. Da mesma forma, para poder tratar de forma equilibrada os átomos em materiais densos com ligações curtas, $w_A^{\text{DDEC6}}(r_A)$ foi construído de forma que não decaia pelo menos de acordo com $e^{-1,75r_A}$ e não mais rápido que $e^{-2,5r_A}$.¹⁸⁸

APÊNDICE A.9 – HAMILTONIANO DE RASHBA

Quando um elétron se move com velocidade \mathbf{v} na presença de um campo elétrico \mathbf{E} , seu momento magnético de spin $\boldsymbol{\mu}_S$ pode interagir com o campo magnético

$$\mathbf{B} = \frac{1}{c^2} \mathbf{E} \times \mathbf{v} \quad (\text{A.9.0.1})$$

que age em seu referencial de repouso, onde c é a velocidade da luz no vácuo. Modelando o fenômeno em uma perspectiva similar ao efeito Zeeman, o *splitting* de energia das bandas no espaço recíproco pode ser expresso como

$$\Delta\epsilon_{\text{SOC}} = -\mathbf{B}_{\text{SOC}} \cdot \boldsymbol{\mu}_S \quad (\text{A.9.0.2})$$

Dado que o momento magnético de spin do elétron é dado por $\boldsymbol{\mu}_S = g_s \mu_B \mathbf{S} / \hbar$, onde μ_B é o magnéton de Bohr, \hbar é a constante de Planck reduzida e $\mathbf{S} = (\hbar/2) \boldsymbol{\sigma}$, com $\boldsymbol{\sigma}$ sendo o versor de spin. Uma vez que $g_s \approx 2$, então

$$\Delta\epsilon_{\text{SOC}} \approx \frac{\mu_B}{c^2} (\mathbf{E} \times \mathbf{v}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (\text{A.9.0.3})$$

Se no material existir um campo elétrico de dipolo $\mathbf{E} = E \hat{\mathbf{z}}$ e as velocidades dos elétrons forem dadas por $\mathbf{v} = \hbar \mathbf{k} / m^*$, onde m^* é a sua massa efetiva. Então

$$\Delta\epsilon_{\text{SOC}} = \frac{\mu_B E \hbar}{m^* c^2} (\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma} = \alpha (\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (\text{A.9.0.4})$$

onde α é o coeficiente de Rashba. Dessa forma, na região próxima ao CBM, a estrutura de bandas pode ser expressa como

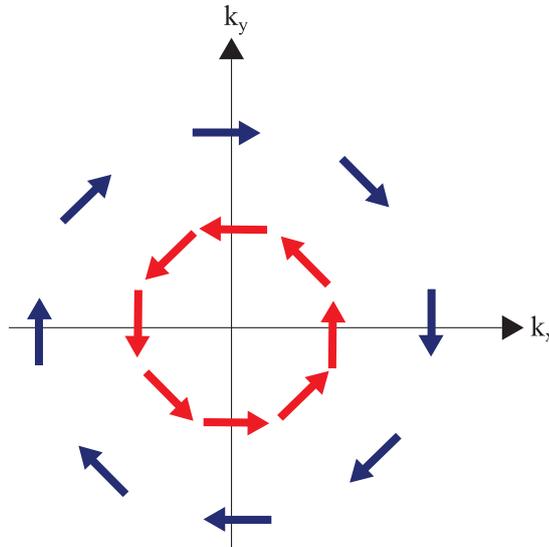
$$\epsilon_{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m^*} + \alpha (\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma} = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m^*} + \alpha (k_x \sigma_y - k_y \sigma_x) \quad (\text{A.9.0.5})$$

Uma vez que o $\mathbf{B}_{\text{SOC}} \propto (-k_y \hat{\mathbf{i}} + k_x \hat{\mathbf{j}})$, a orientação do spin será ortogonal ao momento cristalino, formando uma textura do tipo helicoidal – que pode ser orientada no sentido horário (h) ou anti-horário (ah).²⁶⁹ Uma representação dessas texturas de spin é mostrada na Figura A.9.0.1.

A energia próxima ao CBM será, portanto

$$\epsilon_h(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m^*} - \alpha_C k_p \quad (\text{A.9.0.6})$$

$$\epsilon_{ah}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m^*} + \alpha_C k_p \quad (\text{A.9.0.7})$$

FIGURA A.9.0.1. Representação da textura de spin resultante do efeito *bulk*-Rashba.

FONTE: O autor (2024).

onde $k_p = \sqrt{k_x^2 + k_y^2} = \Delta k$ é a distância do CBM ao ponto de alta simetria onde as bandas se cruzam na BZ. Das Equações acima, o valor de α para a banda de condução pode ser escrito como

$$\alpha_C = \frac{\epsilon_{ah}(\mathbf{k}) - \epsilon_h(\mathbf{k})}{2\Delta k} = \frac{\Delta\epsilon}{2\Delta k} \quad (\text{A.9.0.8})$$

Seguindo o mesmo raciocínio utilizado acima para a banda de condução, verifica-se que para a banda de valência valem as igualdades

$$\epsilon_h(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2|\mathbf{k}|^2}{2m^*} + \alpha_V k_p \quad (\text{A.9.0.9})$$

$$\epsilon_{ah}(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2|\mathbf{k}|^2}{2m^*} - \alpha_V k_p \quad (\text{A.9.0.10})$$

então, o coeficiente de Rashba para a banda de valência é dado por

$$\alpha_V = \frac{\epsilon_h(\mathbf{k}) - \epsilon_{ah}(\mathbf{k})}{2\Delta k} = \frac{\Delta\epsilon}{2\Delta k} \quad (\text{A.9.0.11})$$

onde, nesse trabalho, $\alpha_{V,C}$ são obtidos a partir de estruturas de bandas calculadas com métodos de primeiros princípios, haja visto a elevada influência que o SOC tem sobre os seus respectivos autoestados. Vale salientar que a perspectiva similar ao efeito Zeeman usada neste Apêndice, embora qualitativamente válida, sempre deve parametrizar os valores de α a partir de cálculos de estrutura eletrônica. Isso se deve ao fato do SOC exercer ação também sobre as funções de onda dos elétrons, o que não é considerado no modelo aqui descrito. Todavia, a parametrização linear é válida, desde que seja realizada a partir de cálculos de estrutura eletrônica.²⁷⁰

APÊNDICE A.10 – DADOS COMPLEMENTARES

A.1 EFEITO *BULK* RASHBA EM POLIMORFOS DE PEROVSKITAS HÍBRIDAS

TABELA A.10.1.1. Raio de Shannon para diferentes cátions metálicos (B) contidos nas perovskitas de haleto. Para o Si, lista-se o valor do raio no estado de oxidação (IV), enquanto que para os demais íons o raio no estado de oxidação (II) é apresentado.

Íon	Raio de Shannon (pm)
Si	54
Ge	73
Sn	110
Pb	119

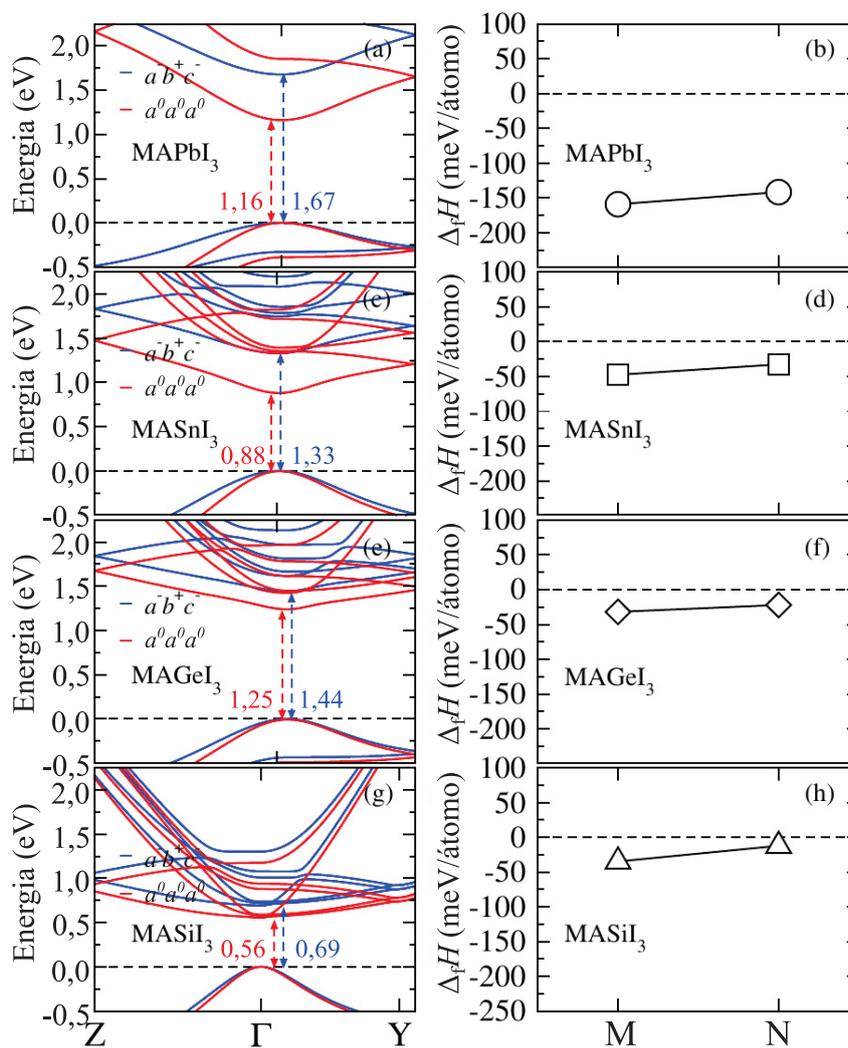
FONTE: Adaptado de Shannon e Prewitt, 1969²⁷¹ e Kour et al., 2019.²⁰⁸

TABELA A.10.1.2. Energias do SOC (E_{SOC}) para o metal (B) e o iodo (I) nas MHPs MABI₃ (B = Pb, Sn, Ge e Si).

Sistema	E_{SOC} (meV/átomo)	
	B	I
α -MAPbI ₃	-972	-330
α -MASnI ₃	-142	-340
α -MAGeI ₃	-24	-340
α -MASiI ₃	0	-340
β -MAPbI ₃	-1180	-340
β -MASnI ₃	-140	-340
β -MAGeI ₃	-24	-340
β -MASiI ₃	0	-340
γ -MAPbI ₃	-1170	-340
γ -MASnI ₃	-138	-330
γ -MAGeI ₃	-24	-330
γ -MASiI ₃	0	-340

FONTE: O autor (2024).

FIGURA A.10.1.1. Estruturas de bandas e entalpias de síntese para as perovskitas MAPbI₃ (a, b), MASnI₃ (c,d), MAGEI₃ (e, f) e MASiI₃ (g, h) calculadas sobre suas respectivas estruturas ortorrômbicas (M: $a^-b^+c^-$, N: $a^0a^0a^0$).



FONTE: O autor (2024).

A.2 IMPACTO DO POLIMORFISMO ESTRUTURAL SOBRE AS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE PEROVSKITAS TOTALMENTE INORGÂNICAS

TABELA A.10.2.1. Energias do *gap* calculadas para as perovskitas ABX_3 usando os protocolos DFT (PBE sem SOC), DFT+SOC, e DFT-1/2+SOC em comparação com valores experimentais de referência. Legenda: célula unitária (UC), configuração regular (R), configuração *tilted* (T) e configuração polimórfica (P).

Sistema	Energia do <i>gap</i> (eV)				
	DFT	DFT+SOC	DFT-1/2+SOC	Exp.	
CsGeCl ₃	UC	2,33	2,25	3,13	1,93-3,67 ¹²
	R	1,05	0,91	2,03	
	T	1,06	0,92	2,04	
	P	1,38	1,26	2,24	
CsGeBr ₃	UC	1,30	1,25	2,39	1,59-2,32 ¹²
	R	0,72	0,56	1,58	
	T	0,72	0,57	1,59	
	P	0,95	0,85	1,79	
CsGeI ₃	UC	1,05	0,93	1,72	1,63 ¹⁵
	R	0,62	0,38	1,18	
	T	0,65	0,41	1,21	
	P	0,94	0,79	1,54	
CsSnCl ₃	UC	1,42	1,17	2,11	2,23-2,80 ¹¹
	R	1,00	0,66	1,79	
	T	1,24	0,90	2,05	
	P	1,66	1,41	2,44	
CsSnBr ₃	UC	1,16	0,89	1,68	1,75 ^{16,213}
	R	0,62	0,27	1,32	
	T	0,85	0,51	1,57	
	P	1,03	0,71	1,75	
CsSnI ₃	UC	0,46	0,09	0,92	1,30 ³⁸
	R	0,45	0,22	0,91	
	T	0,67	0,30	1,16	
	P	0,87	0,51	1,36	
CsPbCl ₃	UC	2,52	1,47	2,63	3,00 ¹⁷
	R	2,21	1,08	2,38	
	T	2,47	1,37	2,68	
	P	2,60	1,53	2,84	
CsPbBr ₃	UC	1,78	0,65	1,83	2,25-2,36 ^{17,214}
	R	1,76	0,64	1,82	
	T	2,03	0,95	2,13	
	P	2,18	1,14	2,31	
CsPbI ₃	UC	1,54	0,41	1,34	1,73 ¹⁸
	R	1,47	0,30	1,26	
	T	1,71	0,61	1,55	
	P	1,86	0,79	1,73	

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.2.2. Menores e maiores distâncias metal-halogênio (B–X) e ângulos metal-halogênio-metal (B–X–B) ao longo das direções equatorial (plano *ab*) e apical (eixo *c*) para as perovskitas CsBX₃ (B = Ge, Sn e Pb; X = Br, Cl e I). Seus valores são apresentados para as estruturas na célula unitária (UC) e as configurações regular (R), *tilted* (T) e polimórfica (P) associadas a cada composição.

Sistema		Distância B–X (Å)		Ângulo B–X–B (°)	
		equat.	api.	equat.	api.
CsGeCl ₃	UC	2,41-3,13	2,41-3,12	172-172	172-172
	R	2,67-2,67	2,67-2,67	180-180	180-180
	T	2,67-2,67	2,67-2,67	176-176	180-180
	P	2,44-2,90	2,45-2,89	174-179	175-177
CsGeBr ₃	UC	2,58-3,17	2,58-3,17	170-170	170-170
	R	2,80-2,80	2,80-2,80	180-180	180-180
	T	2,80-2,80	2,80-2,80	176-176	180-180
	P	2,60-3,01	2,59-3,02	168-178	170-176
CsGeI ₃	UC	2,79-3,36	2,79-3,35	167-168	167-167
	R	3,00-3,00	3,00-3,00	180-180	180-180
	T	3,00-3,01	3,00-3,00	172-172	180-180
	P	2,80-3,25	2,80-3,25	158-178	161-171
CsSnCl ₃	UC	2,81-2,81	2,81-2,81	180-180	180-180
	R	2,81-2,81	2,81-2,81	180-180	180-180
	T	2,85-2,85	2,81-2,81	162-162	180-180
	P	2,66-3,11	2,66-3,08	155-164	155-160
CsSnBr ₃	UC	2,94-2,96	2,95-2,95	178-180	179-179
	R	2,94-2,94	2,94-2,94	180-180	180-180
	T	2,98-2,98	2,94-2,94	162-162	180-180
	P	2,86-3,13	2,85-3,12	158-166	159-161
CsSnI ₃	UC	3,12-3,16	3,13-3,14	178-180	179-179
	R	3,14-3,14	3,14-3,14	180-180	180-180
	T	3,18-3,18	3,14-3,14	160-160	180-180
	P	3,09-3,30	3,13-3,30	157-163	157-158
CsPbCl ₃	UC	2,87-2,87	2,87-2,87	180-180	180-180
	R	2,87-2,87	2,87-2,87	180-180	180-180
	T	2,92-2,92	2,87-2,87	157-157	180-180
	P	2,91-2,94	2,92-2,93	157-159	157-158
CsPbBr ₃	UC	3,00-3,00	3,00-3,00	180-180	180-180
	R	3,00-3,00	3,00-3,00	180-180	180-180
	T	3,06-3,06	3,00-3,00	156-156	180-180
	P	3,05-3,07	3,05-3,07	155-157	155-157
CsPbI ₃	UC	3,16-3,26	3,19-3,21	174-175	175-175
	R	3,19-3,19	3,19-3,19	180-180	180-180
	T	3,27-3,27	3,19-3,19	155-155	180-180
	P	3,26-3,27	3,26-3,29	155-157	154-157

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.2.3. Energias do acoplamento spin-órbita (SOC) para cada espécie química nas MHPs CsBX_3 (B = Ge, Sn e Pb; X = Cl, Br e I) nas configurações regular (R), *tilted* (T) e polimórfica (P).

Sistema	E_{SOC} (meV/átomo)								
	R			T			P		
	A	B	X	A	B	X	A	B	X
CsGeCl_3	-481	-17	-4	-481	-17	-4	-481	-18	-4
CsGeBr_3	-482	-20	-69	-482	-20	-69	-482	-20	-68
CsGeI_3	-482	-23	-335	-482	-23	-335	-483	-23	-333
CsSnCl_3	-480	-115	-4	-480	-114	-4	-481	-116	-4
CsSnBr_3	-481	-127	-69	-481	-125	-69	-481	-125	-69
CsSnI_3	-481	-140	-333	-482	-138	-333	-482	-137	-333
CsPbCl_3	-480	-972	-5	-480	-963	-5	-480	-960	-5
CsPbBr_3	-481	-1049	-73	-481	-1038	-73	-481	-1034	-73
CsPbI_3	-481	-1145	-339	-482	-1133	-339	-482	-1128	-340

FONTE: O autor (2024).

A.3 INFLUÊNCIA DO CÁTION A SOBRE O EFEITO *BULK* RASHBA, ENTALPIA DE SÍNTESE E ENERGIA DO *GAP* DAS PEROVSKITAS APbI₃

TABELA A.10.3.1. Energias do *gap* (em eV) calculadas com a DFT padrão (PBE sem SOC), DFT+SOC, DFT-1/2+SOC e DFT-1/2 – em comparação com o valor experimental de referência – para os polimorfos do composto CsPbI₃. As configurações são identificadas utilizando a notação de Glazer.¹⁸⁶ UC: célula unitária.

Configuração	Energia do <i>gap</i> (eV)				Exp.	<i>CUT</i> (<i>a</i> ₀)
	DFT	DFT+SOC	DFT-1/2+SOC	DFT-1/2		
UC	1,46	0,28	1,24	2,44		
<i>a</i> ⁰ <i>a</i> ⁰ <i>a</i> ⁰	1,46	0,28	1,24	2,44		
<i>a</i> ⁰ <i>b</i> ⁺ <i>b</i> ⁺	1,83	0,74	1,66	2,84		
<i>a</i> ⁰ <i>b</i> ⁻ <i>b</i> ⁺	1,81	0,71	1,64	2,81		
<i>a</i> ⁰ <i>b</i> ⁻ <i>b</i> ⁻	1,76	0,74	1,67	2,77	1,73 ¹⁸	3,82 ¹⁵³
<i>a</i> ⁺ <i>a</i> ⁺ <i>a</i> ⁺	1,73	0,59	1,54	2,73		
<i>a</i> ⁺ <i>a</i> ⁻ <i>a</i> ⁺	1,78	0,68	1,62	2,79		
<i>a</i> ⁻ <i>a</i> ⁻ <i>a</i> ⁺	1,87	0,81	1,74	2,88		
<i>a</i> ⁻ <i>a</i> ⁻ <i>a</i> ⁻	1,75	0,68	1,61	2,75		

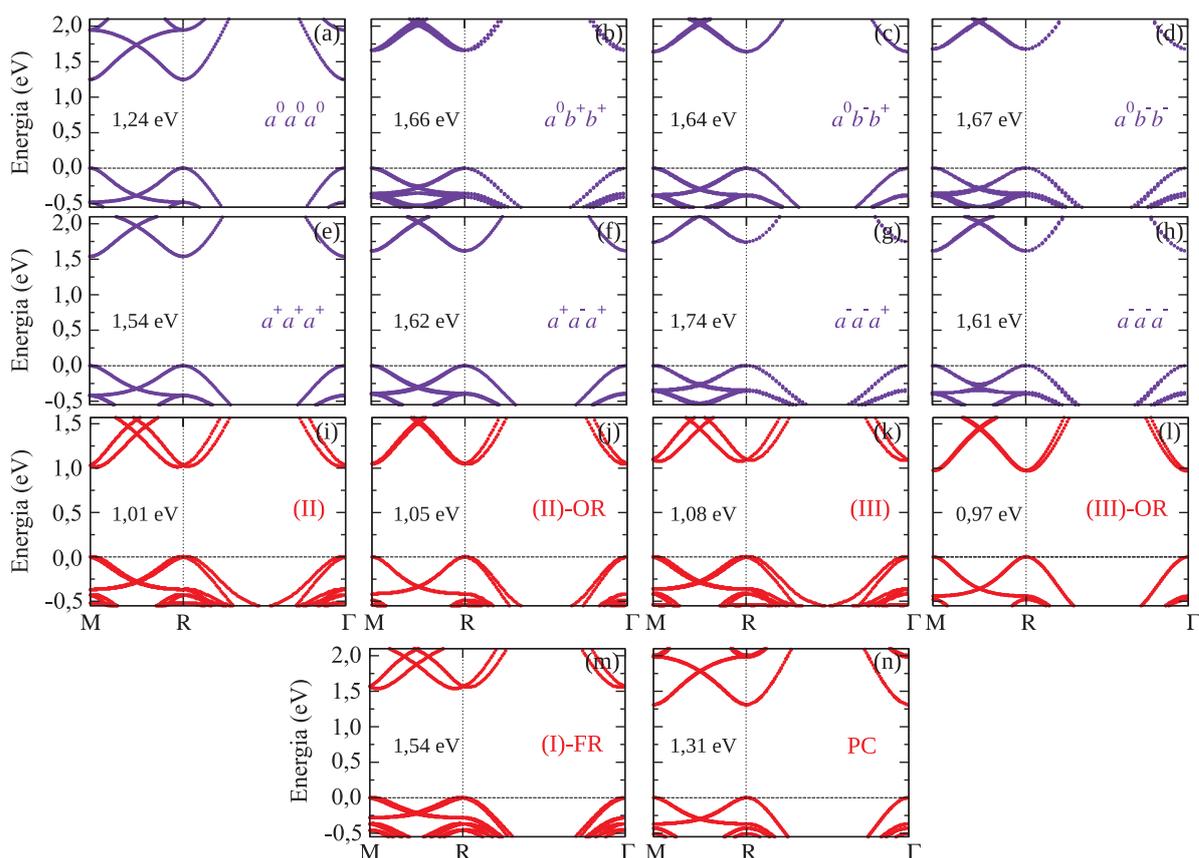
FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.3.2. Energias do *gap* (em eV) calculadas com a DFT padrão (PBE sem SOC), DFT+SOC, DFT-1/2+SOC e DFT-1/2 – em comparação com o valor experimental de referência – para os polimorfos do composto MAPbI₃. Legenda: PC – configuração platônica centrossimétrica; (I)-FR – configuração totalmente relaxada equatorial paralela *z*-apical inclinada; (II) – equatorial antiparalela *z*-apical inclinada; (III) – equatorial antiparalela *z*-apical não inclinada; (II)-OR – equatorial antiparalela *z*-apical inclinada com octaedros relaxados; (III)-OR – equatorial antiparalela *z*-apical não inclinada com octaedros relaxados.

Configuração	Energia do <i>gap</i> (eV)				Exp.	<i>CUT</i> (<i>a</i> ₀)
	DFT	DFT+SOC	DFT-1/2+SOC	DFT-1/2		
UC	1,66	0,65	1,52	2,62		
PC	1,48	0,35	1,31	2,46		
(I)-FR	1,68	0,68	1,54	2,64	1,48-1,63 ^{199,235}	3,88 ¹⁹⁸
(II)	1,16	0,32	1,01	1,96		
(II)-OR	1,16	0,19	1,05	2,03		
(III)	1,22	0,37	1,08	2,04		
(III)-OR	1,07	0,09	0,97	1,96		

FONTE: O autor (2024).

FIGURA A.10.3.1. Estruturas de bandas calculadas para os polimorfos de (a-h) CsPbI₃ e (i-n) MAPbI₃, nas cores roxa e vermelha, respectivamente. As configurações para o CsPbI₃ são identificadas conforme a notação de Glazer,¹⁸⁶ enquanto para o MAPbI₃ elas seguem as nomenclaturas utilizadas no texto principal: PC – configuração platônica centrossimétrica, (I)-FR – configuração totalmente relaxada equatorial paralela z-apical inclinada, (II) – equatorial antiparalela z-apical inclinada, (III) – equatorial antiparalela z-apical não inclinada, (II)-OR – equatorial antiparalela z-apical inclinada com octaedros relaxados e (III)-OR – equatorial antiparalela z-apical não inclinada com octaedros relaxados.



FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.3.3. Energias do acoplamento spin-órbita (SOC) para as espécies químicas Cs, Pb e I nos polimorfos da perovskita CsPbI₃, identificados de acordo com a notação de Glazer.¹⁸⁶ UC: Célula Unitária.

Configuração	E_{SOC} (meV/átomo)		
	Cs	Pb	I
UC	-481	-1145	-339
$a^0a^0a^0$	-481	-1145	-339
$a^0b^+b^+$	-482	-1130	-340
$a^0b^-b^+$	-482	-1130	-339
$a^0b^-b^-$	-482	-1129	-339
$a^+a^+a^+$	-482	-1133	-339
$a^+a^-a^+$	-482	-1130	-339
$a^-a^-a^+$	-483	-1128	-340
$a^-a^-a^-$	-482	-1131	-339

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.3.4. Energias do acoplamento spin-órbita (SOC) para as espécies C, N, H, Pb e I nos polimorfos da perovskita MAPbI₃. As configurações são identificadas conforme a nomenclatura utilizada no texto principal: PC – configuração platônica centrossimétrica, (I)-FR – configuração totalmente relaxada equatorial paralela z-apical inclinada, (II) – equatorial antiparalela z-apical inclinada, (III) – equatorial antiparalela z-apical não inclinada, (II)-OR – equatorial antiparalela z-apical inclinada com octaedros relaxados e (III)-OR – equatorial antiparalela z-apical não inclinada com octaedros relaxados. UC: Célula Unitária.

Configuração	E_{SOC} (meV/átomo)				
	C	N	H	Pb	I
UC	0	0	0	-1150	-340
PC	0	0	0	-1144	-340
(I)-FR	0	0	0	-1151	-340
(II)	0	0	0	-1158	-341
(II)-OR	0	0	0	-1151	-341
(III)	0	0	0	-1157	-341
(III)-OR	0	0	0	-1153	-341

FONTE: O autor (2024).

A.4 INFLUÊNCIA DO POLIMORFISMO ESTRUTURAL SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ESTABILIDADE TERMODINÂMICA DE LIGAS DE CÁTIONS $A_{1-x}Cs_xPbI_3$

TABELA A.10.4.1. Parâmetros estruturais calculados para a liga $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ na configuração $a^-a^-a^+$. A sequência 12345678 segue a identificação apresentada na Tabela 4, na qual A simboliza o cátion orgânico (MA) e B o cátion Cs.

<i>j</i>	Configuração 12345678	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Distância Pb–I (Å)		Ângulo Pb–I–Pb (°)	
					Equat.	Api.	Equat.	Api.
1	AAAAAAAA	6,32	6,32	6,43	3,16-3,28	3,21-3,31	151-165	157-171
2	AAAAAAB	6,32	6,32	6,42	3,16-3,29	3,18-3,32	151-166	152-171
3	AAAAAABB	6,30	6,30	6,40	3,19-3,31	3,20-3,33	149-170	149-171
4	AAAAABBA	6,30	6,32	6,41	3,20-3,30	3,21-3,30	150-165	152-174
5	AAABBAAA	6,31	6,32	6,42	3,17-3,30	3,21-3,32	151-166	149-172
6	AAAAABBB	6,29	6,30	6,39	3,19-3,31	3,20-3,31	147-168	151-173
7	AAABABBA	6,28	6,34	6,40	3,18-3,30	3,22-3,30	148-166	150-173
8	AAABBAAAB	6,31	6,31	6,41	3,17-3,31	3,18-3,32	148-168	151-172
9	AAAABBBB	6,30	6,30	6,39	3,19-3,34	3,20-3,31	149-167	149-174
10	AAABABBB	6,28	6,32	6,39	3,20-3,31	3,20-3,32	149-170	149-172
11	AAABBABB	6,29	6,31	6,38	3,20-3,30	3,21-3,33	149-170	149-173
12	AAABBBBA	6,29	6,33	6,39	3,17-3,30	3,21-3,30	148-165	150-173
13	AABBBBAA	6,30	6,33	6,39	3,19-3,26	3,23-3,32	149-161	149-159
14	ABBABAAB	6,33	6,29	6,39	3,20-3,31	3,22-3,30	149-163	149-159
15	AAABBBBB	6,29	6,32	6,38	3,19-3,30	3,20-3,34	151-169	148-174
16	AABBBBAB	6,30	6,32	6,39	3,19-3,31	3,20-3,32	148-163	150-161
17	ABBABABB	6,33	6,29	6,37	3,20-3,32	3,20-3,29	148-165	148-161
18	AABBBBBB	6,29	6,33	6,36	3,19-3,27	3,21-3,31	151-166	148-161
19	ABBABBBB	6,32	6,29	6,37	3,20-3,32	3,21-3,30	148-164	147-164
20	ABBBBBBA	6,29	6,33	6,36	3,19-3,30	3,20-3,31	149-163	149-160
21	ABBBBBBB	6,29	6,33	6,36	3,19-3,30	3,20-3,31	149-163	149-160
22	BBBBBBBB	6,31	6,31	6,32	3,24-3,27	3,23-3,27	152-153	151-157

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.2. Parâmetros estruturais calculados para a liga $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ na configuração $a^-a^-a^-$. A sequência 12345678 segue a identificação apresentada na Tabela 4, na qual A simboliza o cátion orgânico (MA) e B o cátion Cs.

<i>j</i>	Configuração 12345678	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Distância Pb–I (Å)		Ângulo Pb–I–Pb (°)	
					Equat.	Api.	Equat.	Api.
1	AAAAAAAA	6,35	6,34	6,39	3,18-3,28	3,20-3,28	157-160	155-164
2	AAAAAAB	6,35	6,35	6,39	3,17-3,30	3,20-3,28	157-162	155-165
3	AAAAAABB	6,34	6,35	6,39	3,18-3,29	3,19-3,29	155-163	155-166
4	AAAAABBA	6,35	6,36	6,38	3,20-3,28	3,18-3,29	157-161	155-166
5	AAABBAAA	6,34	6,36	6,38	3,17-3,29	3,18-3,30	156-161	156-165
6	AAAAABBB	6,35	6,35	6,37	3,19-3,27	3,19-3,29	155-162	155-168
7	AAABABBA	6,35	6,36	6,37	3,20-3,27	3,17-3,30	156-161	155-166
8	AAABBAAB	6,35	6,36	6,38	3,17-3,30	3,20-3,29	157-162	155-164
9	AAAABBBB	6,35	6,34	6,37	3,21-3,26	3,20-3,30	155-162	155-166
10	AAABBBBB	6,34	6,35	6,38	3,20-3,28	3,20-3,29	155-161	155-169
11	AAABBABB	6,35	6,35	6,37	3,18-3,28	3,20-3,29	156-162	154-165
12	AAABBBBA	6,35	6,36	6,37	3,20-3,28	3,17-3,29	156-160	155-167
13	AABBBBAA	6,34	6,36	6,38	3,17-3,28	3,19-3,29	157-161	156-168
14	ABBABAAB	6,35	6,36	6,39	3,18-3,28	3,23-3,26	158-163	158-160
15	AAABBBBB	6,35	6,35	6,36	3,21-3,29	3,19-3,29	155-161	155-165
16	AABBBBAB	6,35	6,35	6,38	3,17-3,30	3,19-3,29	157-161	156-163
17	ABBABABB	6,35	6,36	6,38	3,18-3,28	3,22-3,27	157-164	157-160
18	AABBBBBB	6,35	6,35	6,37	3,20-3,29	3,18-3,28	157-161	155-166
19	ABBABBBB	6,35	6,36	6,37	3,20-3,26	3,22-3,26	158-162	158-159
20	ABBBBBBA	6,35	6,36	6,36	3,19-3,27	3,19-3,27	158-162	157-161
21	ABBBBBBB	6,35	6,35	6,36	3,21-3,26	3,20-3,27	158-162	158-160
22	BBBBBBBB	6,36	6,36	6,36	3,23-3,23	3,23-3,23	160-160	160-160

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.3. Parâmetros estruturais calculados para a liga $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ na configuração ROT. A sequência 12345678 segue a identificação apresentada na Tabela 4, na qual A simboliza o cátion orgânico (MA) e B o cátion Cs.

<i>j</i>	Configuração 12345678	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Distância Pb–I (Å)		Ângulo Pb–I–Pb (°)	
					Equat.	Api.	Equat.	Api.
1	AAAAAAAA	6,34	6,34	6,45	3,12-3,36	3,21-3,29	151-168	162-173
2	AAAAAAB	6,43	6,39	6,44	3,08-3,38	3,20-3,28	167-178	163-174
3	AAAAAABB	6,43	6,39	6,44	3,09-3,37	3,20-3,26	167-178	162-175
4	AAAAABBA	6,43	6,39	6,43	3,10-3,35	3,21-3,27	163-178	163-177
5	AAABBAAA	6,42	6,40	6,44	3,09-3,34	3,20-3,28	166-179	163-176
6	AAAAABBB	6,32	6,45	6,30	3,20-3,28	3,15-3,30	166-177	149-169
7	AAABABBA	6,28	6,30	6,49	3,18-3,28	3,21-3,30	151-163	154-179
8	AAABBAAAB	6,29	6,46	6,30	3,21-3,31	3,19-3,29	164-171	146-164
9	AAAABBBB	6,35	6,42	6,30	3,20-3,27	3,16-3,30	162-172	147-167
10	AAABBBB	6,29	6,30	6,45	3,17-3,30	3,20-3,31	147-168	161-177
11	AAABBABB	6,30	6,46	6,28	3,21-3,31	3,17-3,29	162-173	146-167
12	AAABBBBA	6,28	6,29	6,48	3,17-3,27	3,19-3,29	149-164	167-178
13	AABBBBAA	6,27	6,27	6,48	3,19-3,26	3,22-3,29	149-155	164-170
14	ABBABAAB	6,32	6,37	6,34	3,20-3,28	3,19-3,29	152-167	149-168
15	AAABBBBB	6,37	6,32	6,32	3,15-3,36	3,19-3,30	149-168	148-164
16	AABBBBAB	6,28	6,28	6,42	3,22-3,28	3,21-3,29	149-154	150-178
17	ABBABABB	6,35	6,34	6,32	3,22-3,30	3,20-3,29	151-166	147-168
18	AABBBBBB	6,31	6,29	6,35	3,19-3,32	3,21-3,31	149-154	149-173
19	ABBABBBB	6,36	6,31	6,31	3,20-3,29	3,21-3,31	154-159	150-162
20	ABBBBBBA	6,32	6,29	6,36	3,22-3,29	3,19-3,29	150-155	150-171
21	ABBBBBBB	6,33	6,32	6,32	3,22-3,31	3,20-3,29	150-158	149-164
22	BBBBBBBB	6,31	6,29	6,32	3,24-3,26	3,22-3,27	150-152	150-157

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.4. Parâmetros estruturais calculados para a liga $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ na configuração $a^-a^-a^+$. A sequência 12345678 segue a identificação apresentada na Tabela 4, na qual A simboliza o cátion orgânico (FA) e B o cátion Cs.

<i>j</i>	Configuração 12345678	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Distância Pb–I (Å)		Ângulo Pb–I–Pb (°)	
					Equat.	Api.	Equat.	Api.
1	AAAAAAAA	6,44	6,45	6,45	3,13-3,38	3,18-3,30	157-171	157-174
2	AAAAAAB	6,43	6,44	6,43	3,19-3,31	3,22-3,27	159-168	164-170
3	AAAAAABB	6,42	6,40	6,41	3,17-3,34	3,21-3,27	154-166	157-165
4	AAAAABBA	6,41	6,41	6,43	3,16-3,36	3,18-3,31	156-168	158-173
5	AAABBAAA	6,41	6,44	6,42	3,15-3,35	3,17-3,31	155-168	156-169
6	AAAAABBB	6,39	6,39	6,41	3,17-3,37	3,16-3,28	154-167	153-168
7	AAABABBA	6,41	6,40	6,41	3,14-3,36	3,17-3,41	151-164	155-167
8	AAABBAAB	6,38	6,39	6,43	3,19-3,31	3,19-3,32	152-166	152-175
9	AAAABBBB	6,39	6,38	6,40	3,16-3,34	3,17-3,34	153-172	151-173
10	AAABBBBB	6,37	6,38	6,40	3,15-3,37	3,17-3,33	149-165	149-171
11	AAABBABB	6,36	6,39	6,40	3,16-3,33	3,18-3,34	153-164	153-164
12	AAABBBBA	6,37	6,41	6,39	3,14-3,34	3,17-3,34	149-165	152-169
13	AABBBBAA	6,40	6,39	6,39	3,19-3,33	3,15-3,43	153-164	153-166
14	ABBABAAB	6,40	6,39	6,36	3,17-3,34	3,18-3,34	153-165	152-165
15	AAABBBBB	6,35	6,37	6,38	3,16-3,36	3,18-3,33	150-164	150-171
16	AABBBBAB	6,35	6,39	6,37	3,16-3,34	3,19-3,32	151-170	151-172
17	ABBABABB	6,35	6,37	6,38	3,22-3,31	3,17-3,32	149-169	150-171
18	AABBBBBB	6,33	6,37	6,35	3,16-3,34	3,18-3,31	152-163	150-169
19	ABBABBBB	6,35	6,35	6,36	3,21-3,29	3,18-3,28	150-168	152-163
20	ABBBBBBA	6,30	6,36	6,38	3,19-3,31	3,19-3,32	150-166	150-173
21	ABBBBBBB	6,31	6,34	6,34	3,22-3,29	3,20-3,29	150-162	149-161
22	BBBBBBBB	6,31	6,31	6,32	3,24-3,27	3,23-3,27	152-153	151-157

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.5. Parâmetros estruturais calculados para a liga $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ na configuração $a^-a^-a^-$. A sequência 12345678 segue a identificação apresentada na Tabela 4, na qual A simboliza o cátion orgânico (FA) e B o cátion Cs.

j	Configuração 12345678	a	b	c	Distância Pb–I (Å)		Ângulo Pb–I–Pb (°)	
					Equat.	Api.	Equat.	Api.
1	AAAAAAAA	6,43	6,48	6,43	3,16-3,35	3,18-3,37	161-167	154-165
2	AAAAAAB	6,43	6,44	6,42	3,15-3,37	3,19-3,34	160-169	155-165
3	AAAAAABB	6,42	6,44	6,42	3,14-3,37	3,15-3,35	156-170	158-167
4	AAAAABBA	6,42	6,42	6,42	3,14-3,35	3,17-3,33	158-168	158-168
5	AAABBAAA	6,41	6,44	6,41	3,15-3,37	3,17-3,36	159-169	156-167
6	AAAAABBB	6,41	6,42	6,40	3,15-3,36	3,17-3,33	157-169	155-167
7	AAABABBA	6,41	6,40	6,40	3,16-3,34	3,17-3,34	157-168	156-167
8	AAABBAAB	6,39	6,43	6,40	3,16-3,36	3,16-3,33	159-166	155-164
9	AAAABBBB	6,40	6,40	6,39	3,16-3,32	3,19-3,30	156-167	158-165
10	AAABBBBB	6,40	6,40	6,40	3,16-3,32	3,16-3,33	155-168	155-167
11	AAABBABB	6,40	6,40	6,40	3,17-3,32	3,18-3,29	157-168	158-165
12	AAABBBBA	6,41	6,40	6,39	3,16-3,31	3,17-3,31	155-169	157-167
13	AABBBBAA	6,42	6,42	6,37	3,18-3,34	3,18-3,30	155-167	159-165
14	ABBABAAB	6,41	6,42	6,38	3,16-3,36	3,22-3,26	160-162	156-162
15	AAABBBBB	6,39	6,39	6,38	3,18-3,30	3,17-3,30	156-168	156-167
16	AABBBBAB	6,40	6,40	6,36	3,16-3,33	3,21-3,31	156-166	157-163
17	ABBABABB	6,40	6,40	6,35	3,16-3,33	3,19-3,37	158-163	153-161
18	AABBBBBB	6,38	6,38	6,37	3,19-3,31	3,18-3,27	156-167	158-165
19	ABBABBBB	6,38	6,38	6,36	3,18-3,32	3,19-3,30	157-164	154-162
20	ABBBBBBA	6,38	6,38	6,36	3,17-3,30	3,21-3,27	156-166	156-164
21	ABBBBBBB	6,36	6,37	6,36	3,20-3,28	3,20-3,28	158-164	157-161
22	BBBBBBBB	6,36	6,36	6,36	3,23-3,23	3,23-3,23	160-160	160-160

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.6. Parâmetros estruturais calculados para a liga $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ na configuração ROT. A sequência 12345678 segue a identificação apresentada na Tabela 4, na qual A simboliza o cátion orgânico (FA) e B o cátion Cs.

<i>j</i>	Configuração 12345678	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Distância Pb–I (Å)		Ângulo Pb–I–Pb (°)	
					Equat.	Api.	Equat.	Api.
1	AAAAAAAA	6,45	6,46	6,46	3,09-3,42	3,15-3,31	160-179	169-178
2	AAAAAAB	6,44	6,45	6,45	3,13-3,37	3,20-3,27	160-177	167-177
3	AAAAAABB	6,39	6,42	6,44	3,13-3,36	3,17-3,29	158-173	155-176
4	AAAAABBA	6,40	6,47	6,40	3,15-3,34	3,19-3,31	160-178	154-167
5	AAABBAAA	6,41	6,45	6,44	3,14-3,33	3,15-3,34	159-178	154-175
6	AAAAABBB	6,36	6,47	6,38	3,16-3,33	3,14-3,31	156-176	156-176
7	AAABABBA	6,37	6,46	6,38	3,15-3,32	3,19-3,32	156-179	152-166
8	AAABBAAB	6,36	6,47	6,40	3,17-3,34	3,19-3,34	157-177	153-169
9	AAAABBBB	6,35	6,43	6,38	3,16-3,33	3,17-3,30	152-172	152-168
10	AAABBBB	6,36	6,44	6,38	3,19-3,31	3,18-3,34	155-178	151-168
11	AAABBBB	6,36	6,42	6,38	3,19-3,33	3,20-3,31	153-175	153-167
12	AAABBBBA	6,34	6,46	6,34	3,17-3,35	3,15-3,34	158-176	151-159
13	AABBBBAA	6,36	6,43	6,36	3,20-3,31	3,15-3,32	157-172	150-165
14	ABBABAAB	6,37	6,44	6,38	3,17-3,37	3,15-3,36	156-173	151-165
15	AAABBBBB	6,32	6,33	6,43	3,18-3,31	3,21-3,30	149-168	151-170
16	AABBBBBB	6,35	6,36	6,41	3,16-3,31	3,19-3,35	151-167	149-170
17	ABBABABB	6,42	6,41	6,35	3,16-3,41	3,14-3,41	159-175	147-169
18	AABBBBBB	6,33	6,33	6,39	3,17-3,29	3,20-3,31	150-167	149-172
19	ABBABBBB	6,32	6,35	6,37	3,17-3,34	3,19-3,31	148-160	149-173
20	ABBBBBBA	6,36	6,39	6,29	3,22-3,31	3,19-3,32	161-166	149-163
21	ABBBBBBB	6,32	6,32	6,34	3,19-3,29	3,19-3,31	149-157	149-169
22	BBBBBBBB	6,31	6,29	6,32	3,24-3,26	3,22-3,27	150-152	150-157

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.7. Energias de excesso ($\Delta\epsilon_j$) calculadas para cada classe j em relação às MHPs MAPbI_3 e CsPbI_3 . x representa a fração de átomos de Cs no *cluster* da j -ésima classe associado à liga $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ na configuração de Glazer $a^-a^-a^+$.

DFT+SOC			
j	Configuração	x	$\Delta\epsilon_j$ (meV/cátion)
1	AAAAAAAA	0,000	0,00
2	AAAAAAB	0,125	7,57
3	AAAAAABB	0,250	2,18
4	AAAAABBA	0,250	6,15
5	AAABBAAA	0,250	-1,44
6	AAAAABBB	0,375	6,04
7	AAABABBA	0,375	10,19
8	AAABBAAB	0,375	4,89
9	AAAABBBB	0,500	4,65
10	AAABABBB	0,500	9,48
11	AAABBABB	0,500	2,80
12	AAABBBBA	0,500	1,91
13	AABBBBAA	0,500	-0,55
14	ABBABAAB	0,500	0,65
15	AAABBBBB	0,625	7,94
16	AABBBBAB	0,625	2,43
17	ABBABABB	0,625	-5,63
18	AABBBBBB	0,750	-0,34
19	ABBABBBB	0,750	-1,53
20	ABBBBBBA	0,750	-0,90
21	ABBBBBBB	0,875	1,67
22	BBBBBBBB	1,000	0,00

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.8. Energias de excesso ($\Delta\epsilon_j$) calculadas para cada classe j em relação às MHPs MAPbI_3 e CsPbI_3 . x representa a fração de átomos de Cs no *cluster* da j -ésima classe associado à liga $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ na configuração de Glazer $a^-a^-a^-$.

DFT+SOC			
j	Configuração	x	$\Delta\epsilon_j$ (meV/cátion)
1	AAAAAAAA	0,000	0,00
2	AAAAAAB	0,125	-0,34
3	AAAAAABB	0,250	-5,20
4	AAAAABBA	0,250	-4,91
5	AAABBAAA	0,250	-1,55
6	AAAAABBB	0,375	-7,37
7	AAABABBA	0,375	-2,36
8	AAABBAAB	0,375	-1,83
9	AAAABBBB	0,500	-5,77
10	AAABABBB	0,500	0,12
11	AAABBABB	0,500	-2,33
12	AAABBBBA	0,500	-3,18
13	AABBBBAA	0,500	-3,57
14	ABBABAAB	0,500	0,08
15	AAABBBBB	0,625	-3,70
16	AABBBBAB	0,625	-2,66
17	ABBABABB	0,625	-1,76
18	AABBBBBB	0,750	-0,89
19	ABBABBBB	0,750	-2,46
20	ABBBBBBA	0,750	-3,48
21	ABBBBBBB	0,875	-3,22
22	BBBBBBBB	1,000	0,00

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.9. Energias de excesso ($\Delta\epsilon_j$) calculadas para cada classe j em relação às MHPs MAPbI_3 e CsPbI_3 . x representa a fração de átomos de Cs no *cluster* da j -ésima classe associado à liga $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ na configuração ROT.

DFT+SOC			
j	Configuração	x	$\Delta\epsilon_j$ (meV/cátion)
1	AAAAAAAA	0,000	0,00
2	AAAAAAB	0,125	43,18
3	AAAAAABB	0,250	53,21
4	AAAAABBA	0,250	48,50
5	AAABBAAA	0,250	49,85
6	AAAAABBB	0,375	25,94
7	AAABABBA	0,375	37,04
8	AAABBAAB	0,375	14,98
9	AAAABBBB	0,500	12,54
10	AAABABBB	0,500	21,53
11	AAABBABB	0,500	13,89
12	AAABBBBA	0,500	29,34
13	AABBBBAA	0,500	17,72
14	ABBABAAB	0,500	17,05
15	AAABBBBB	0,625	9,57
16	AABBBBAB	0,625	7,81
17	ABBABABB	0,625	8,40
18	AABBBBBB	0,750	0,05
19	ABBABBBB	0,750	4,03
20	ABBBBBBA	0,750	0,11
21	ABBBBBBB	0,875	2,68
22	BBBBBBBB	1,000	0,00

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.10. Energias de excesso ($\Delta\epsilon_j$) calculadas para cada classe j em relação às MHPs FAPbI_3 e CsPbI_3 . x representa a fração de átomos de Cs no *cluster* da j -ésima classe associado à liga $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ na configuração de Glazer $a^-a^-a^+$.

DFT+SOC			
j	Configuração	x	$\Delta\epsilon_j$ (meV/cátion)
1	AAAAAAAA	0,000	0,00
2	AAAAAAB	0,125	-17,65
3	AAAAAABB	0,250	3,92
4	AAAAABBA	0,250	7,85
5	AAABBAAA	0,250	20,81
6	AAAAABBB	0,375	-6,76
7	AAABABBA	0,375	40,96
8	AAABBAAB	0,375	5,72
9	AAAABBBB	0,500	17,52
10	AAABABBB	0,500	10,78
11	AAABBABB	0,500	23,57
12	AAABBBBA	0,500	26,43
13	AABBBBAA	0,500	31,54
14	ABBABAAB	0,500	3,84
15	AAABBBBB	0,625	17,93
16	AABBBBAB	0,625	22,78
17	ABBABABB	0,625	27,67
18	AABBBBBB	0,750	20,72
19	ABBABBBB	0,750	23,59
20	ABBBBBBA	0,750	19,51
21	ABBBBBBB	0,875	10,65
22	BBBBBBBB	1,000	0,00

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.11. Energias de excesso ($\Delta\epsilon_j$) calculadas para cada classe j em relação às MHPs FAPbI_3 e CsPbI_3 . x representa a fração de átomos de Cs no *cluster* da j -ésima classe associado à liga $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ na configuração de Glazer $a^-a^-a^-$.

DFT+SOC			
j	Configuração	x	$\Delta\epsilon_j$ (meV/cátion)
1	AAAAAAAA	0,000	0,00
2	AAAAAAB	0,125	-28,00
3	AAAAAABB	0,250	-23,37
4	AAAAABBA	0,250	-25,95
5	AAABBAAA	0,250	-16,74
6	AAAAABBB	0,375	-28,19
7	AAABABBA	0,375	-24,27
8	AAABBAAB	0,375	-12,77
9	AAAABBBB	0,500	-19,25
10	AAABABBB	0,500	-21,28
11	AAABBABB	0,500	-13,95
12	AAABBBBA	0,500	-19,73
13	AABBBBAA	0,500	-7,59
14	ABBABAAB	0,500	-5,25
15	AAABBBBB	0,625	-18,03
16	AABBBBAB	0,625	-14,72
17	ABBABABB	0,625	-22,20
18	AABBBBBB	0,750	-11,33
19	ABBABBBB	0,750	-21,49
20	ABBBBBBA	0,750	-16,20
21	ABBBBBBB	0,875	-5,41
22	BBBBBBBB	1,000	0,00

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.12. Energias de excesso ($\Delta\epsilon_j$) calculadas para cada classe j em relação às MHPs FAPbI_3 e CsPbI_3 . x representa a fração de átomos de Cs no *cluster* da j -ésima classe associado à liga $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ na configuração ROT.

DFT+SOC			
j	Configuração	x	$\Delta\epsilon_j$ (meV/cátion)
1	AAAAAAAA	0,000	0,00
2	AAAAAAB	0,125	-7,02
3	AAAAAABB	0,250	-0,55
4	AAAAABBA	0,250	-3,09
5	AAABBAAA	0,250	14,83
6	AAAAABBB	0,375	8,47
7	AAABABBA	0,375	11,60
8	AAABBAAB	0,375	13,30
9	AAAABBBB	0,500	0,12
10	AAABABBB	0,500	20,21
11	AAABBABB	0,500	9,96
12	AAABBBBA	0,500	16,62
13	AABBBBAA	0,500	21,60
14	ABBABAAB	0,500	27,04
15	AAABBBBB	0,625	0,77
16	AABBBBAB	0,625	11,60
17	ABBABABB	0,625	34,81
18	AABBBBBB	0,750	10,54
19	ABBABBBB	0,750	6,90
20	ABBBBBBA	0,750	5,72
21	ABBBBBBB	0,875	0,67
22	BBBBBBBB	1,000	0,00

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.13. Energias do *gap* (E_g) calculadas para cada classe j pertencendo ao ensemble estrutural da liga $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ na configuração $a^- a^- a^+$. x representa a composição fracionária dos *clusters* de cada classe com relação aos átomos de Cs.

j	Configuração 12345678	x	Energia do <i>gap</i> , E_g (eV)		
			DFT	DFT+SOC	DFT-1/2+SOC
1	AAAAAAAA	0,000	1,76	0,76	1,67
2	AAAAAAB	0,125	1,77	0,77	1,67
3	AAAAAAB	0,250	1,83	0,82	1,72
4	AAAAABBA	0,250	1,79	0,79	1,69
5	AAABBAAA	0,250	1,77	0,76	1,67
6	AAAAABBB	0,375	1,81	0,81	1,71
7	AAABABBA	0,375	1,79	0,77	1,69
8	AAABBAAB	0,375	1,78	0,76	1,67
9	AAAABBBB	0,500	1,82	0,80	1,70
10	AAABABBB	0,500	1,81	0,78	1,69
11	AAABBABB	0,500	1,82	0,79	1,70
12	AAABBBBA	0,500	1,81	0,78	1,69
13	AABBBBAA	0,500	1,81	0,78	1,69
14	ABBABAAB	0,500	1,82	0,80	1,71
15	AAABBBBB	0,625	1,82	0,78	1,69
16	AABBBBAB	0,625	1,80	0,77	1,69
17	ABBABABB	0,625	1,85	0,82	1,73
18	AABBBBBB	0,750	1,83	0,79	1,71
19	ABBABBBB	0,750	1,83	0,80	1,71
20	ABBBBBBA	0,750	1,83	0,79	1,71
21	ABBBBBBB	0,875	1,83	0,81	1,73
22	BBBBBBBB	1,000	1,80	0,80	1,72

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.14. Energias do *gap* (E_g) calculadas para cada classe j pertencendo ao ensemble estrutural da liga $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ na configuração $a^- a^- a^-$. x representa a composição fracionária dos *clusters* de cada classe com relação aos átomos de Cs.

j	Configuração 12345678	x	Energia do <i>gap</i> , E_g (eV)		
			DFT	DFT+SOC	DFT-1/2+SOC
1	AAAAAAAA	0,000	1,80	0,77	1,66
2	AAAAAAB	0,125	1,79	0,75	1,65
3	AAAAAAB	0,250	1,79	0,75	1,65
4	AAAAABBA	0,250	1,80	0,76	1,66
5	AAABBAAA	0,250	1,80	0,76	1,66
6	AAAAABBB	0,375	1,80	0,75	1,65
7	AAABABBA	0,375	1,80	0,77	1,67
8	AAABBAAB	0,375	1,78	0,73	1,64
9	AAAABBBB	0,500	1,79	0,74	1,65
10	AAABABBB	0,500	1,76	0,73	1,64
11	AAABBABB	0,500	1,78	0,73	1,64
12	AAABBBBA	0,500	1,80	0,75	1,66
13	AABBBBAA	0,500	1,77	0,73	1,64
14	ABBABAAB	0,500	1,74	0,68	1,60
15	AAABBBBB	0,625	1,79	0,73	1,64
16	AABBBBAB	0,625	1,77	0,71	1,63
17	ABBABABB	0,625	1,75	0,68	1,61
18	AABBBBBB	0,750	1,76	0,70	1,62
19	ABBABBBB	0,750	1,75	0,68	1,61
20	ABBBBBBA	0,750	1,77	0,70	1,62
21	ABBBBBBB	0,875	1,75	0,67	1,60
22	BBBBBBBB	1,000	1,72	0,63	1,57

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.15. Energias do gap (E_g) calculadas para cada classe j pertencendo ao ensemble estrutural da liga $MA_{1-x}Cs_xPbI_3$ na configuração ROT. x representa a composição fracionária dos *clusters* de cada classe com relação aos átomos de Cs.

j	Configuração 12345678	x	Energia do gap , E_g (eV)		
			DFT	DFT+SOC	DFT-1/2+SOC
1	AAAAAAAA	0,000	1,71	0,75	1,66
2	AAAAAAB	0,125	1,67	0,65	1,54
3	AAAAAAB	0,250	1,66	0,64	1,52
4	AAAAABBA	0,250	1,63	0,59	1,49
5	AAABBAAA	0,250	1,64	0,58	1,48
6	AAAAABBB	0,375	1,67	0,74	1,64
7	AAABABBA	0,375	1,66	0,73	1,64
8	AAABBAAB	0,375	1,69	0,75	1,66
9	AAAABBBB	0,500	1,69	0,72	1,63
10	AAABABBB	0,500	1,68	0,75	1,66
11	AAABBABB	0,500	1,68	0,75	1,65
12	AAABBBBA	0,500	1,66	0,76	1,66
13	AABBBBAA	0,500	1,67	0,74	1,65
14	ABBABAAB	0,500	1,80	0,81	1,71
15	AAABBBBB	0,625	1,82	0,77	1,68
16	AABBBBAB	0,625	1,76	0,79	1,69
17	ABBABABB	0,625	1,83	0,81	1,72
18	AABBBBBB	0,750	1,87	0,83	1,74
19	ABBABBBB	0,750	1,83	0,80	1,71
20	ABBBBBBA	0,750	1,84	0,79	1,71
21	ABBBBBBB	0,875	1,82	0,81	1,73
22	BBBBBBBB	1,000	1,82	0,81	1,73

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.16. Energias do *gap* (E_g) calculadas para cada classe j pertencendo ao ensemble estrutural da liga $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ na configuração $a^-a^-a^+$. x representa a composição fracionária dos *clusters* de cada classe com relação aos átomos de Cs.

j	Configuração 12345678	x	Energia do <i>gap</i> , E_g (eV)		
			DFT	DFT+SOC	DFT-1/2+SOC
1	AAAAAAAA	0,000	1,68	0,56	1,51
2	AAAAAAB	0,125	1,68	0,57	1,52
3	AAAAAAB	0,250	1,74	0,66	1,59
4	AAAAABBA	0,250	1,75	0,64	1,57
5	AAABBAAA	0,250	1,71	0,62	1,55
6	AAAAABBB	0,375	1,77	0,67	1,60
7	AAABABBA	0,375	1,82	0,74	1,66
8	AAABBAAB	0,375	1,72	0,63	1,57
9	AAAABBBB	0,500	1,78	0,72	1,63
10	AAABABBB	0,500	1,81	0,74	1,66
11	AAABBABB	0,500	1,78	0,70	1,62
12	AAABBBBA	0,500	1,81	0,74	1,65
13	AABBBBAA	0,500	1,77	0,70	1,63
14	ABBABAAB	0,500	1,78	0,75	1,67
15	AAABBBBB	0,625	1,82	0,76	1,67
16	AABBBBAB	0,625	1,80	0,76	1,68
17	ABBABABB	0,625	1,82	0,76	1,67
18	AABBBBBB	0,750	1,81	0,79	1,70
19	ABBABBBB	0,750	1,80	0,74	1,66
20	ABBBBBBA	0,750	1,82	0,76	1,68
21	ABBBBBBB	0,875	1,82	0,80	1,72
22	BBBBBBBB	1,000	1,80	0,80	1,72

FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.17. Energias do *gap* (E_g) calculadas para cada classe j pertencendo ao ensemble estrutural da liga $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ na configuração $a^-a^-a^-$. x representa a composição fracionária dos *clusters* de cada classe com relação aos átomos de Cs.

j	Configuração 12345678	x	Energia do <i>gap</i> , E_g (eV)		
			DFT	DFT+SOC	DFT-1/2+SOC
1	AAAAAAAA	0,000	1,73	0,65	1,59
2	AAAAAAB	0,125	1,71	0,63	1,57
3	AAAAAABB	0,250	1,72	0,64	1,57
4	AAAAABBA	0,250	1,73	0,65	1,58
5	AAABBAAA	0,250	1,74	0,65	1,59
6	AAAAABBB	0,375	1,75	0,68	1,60
7	AAABABBA	0,375	1,75	0,67	1,60
8	AAABBAAB	0,375	1,73	0,66	1,59
9	AAAABBBB	0,500	1,74	0,66	1,59
10	AAABABBB	0,500	1,76	0,67	1,60
11	AAABBABB	0,500	1,74	0,65	1,58
12	AAABBBBA	0,500	1,75	0,66	1,59
13	AABBBBAA	0,500	1,74	0,65	1,59
14	ABBABAAB	0,500	1,74	0,68	1,61
15	AAABBBBB	0,625	1,75	0,67	1,60
16	AABBBBAB	0,625	1,74	0,68	1,61
17	ABBABABB	0,625	1,74	0,70	1,63
18	AABBBBBB	0,750	1,77	0,69	1,61
19	ABBABBBB	0,750	1,75	0,69	1,62
20	ABBBBBBA	0,750	1,75	0,67	1,60
21	ABBBBBBB	0,875	1,75	0,67	1,60
22	BBBBBBBB	1,000	1,72	0,63	1,57

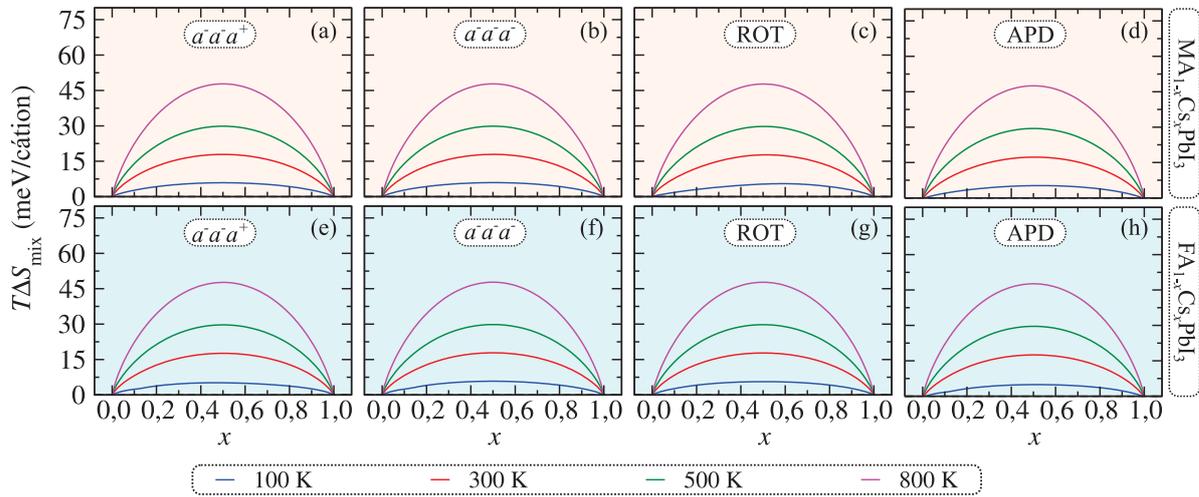
FONTE: O autor (2024).

TABELA A.10.4.18. Energias do *gap* (E_g) calculadas para cada classe j pertencendo ao ensemble estrutural da liga $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ na configuração ROT. x representa a composição fracionária dos *clusters* de cada classe com relação aos átomos de Cs.

j	Configuração 12345678	x	Energia do <i>gap</i> , E_g (eV)		
			DFT	DFT+SOC	DFT-1/2+SOC
1	AAAAAAAA	0,000	1,64	0,53	1,46
2	AAAAAAB	0,125	1,69	0,57	1,50
3	AAAAAAB	0,250	1,72	0,65	1,57
4	AAAAABBA	0,250	1,68	0,64	1,56
5	AAABBAAA	0,250	1,68	0,57	1,50
6	AAAAABBB	0,375	1,71	0,67	1,59
7	AAABABBA	0,375	1,69	0,63	1,56
8	AAABBAAB	0,375	1,69	0,63	1,55
9	AAAABBBB	0,500	1,74	0,71	1,63
10	AAABABBB	0,500	1,76	0,70	1,61
11	AAABBABB	0,500	1,77	0,69	1,62
12	AAABBBBA	0,500	1,73	0,70	1,62
13	AABBBBAA	0,500	1,78	0,68	1,60
14	ABBABAAB	0,500	1,80	0,72	1,64
15	AAABBBBB	0,625	1,75	0,74	1,66
16	AABBBBAB	0,625	1,74	0,69	1,61
17	ABBABABB	0,625	1,79	0,72	1,63
18	AABBBBBB	0,750	1,78	0,75	1,67
19	ABBABBBB	0,750	1,84	0,79	1,70
20	ABBBBBBA	0,750	1,86	0,78	1,69
21	ABBBBBBB	0,875	1,83	0,80	1,72
22	BBBBBBBB	1,000	1,82	0,81	1,73

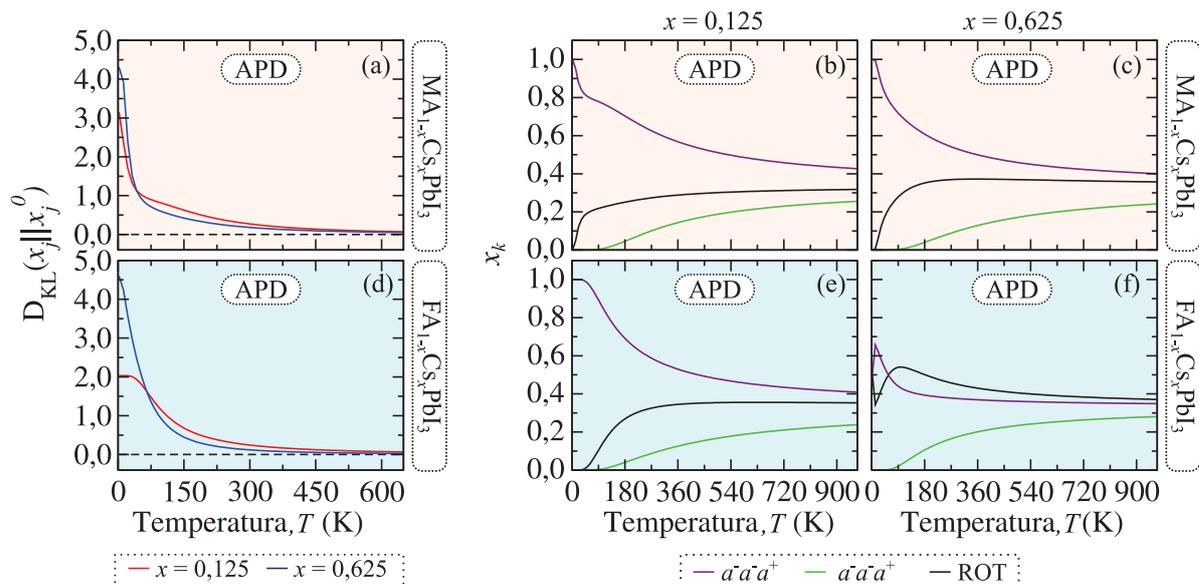
FONTE: O autor (2024).

FIGURA A.10.4.1. Entropia de mistura (ΔS_{mix}) em função da composição para a liga $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ no polimorfo (a) $a^-a^-a^+$, (b) $a^-a^-a^-$, (c) ROT e (d) considerando APD, e para a liga $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ no polimorfo (e) $a^-a^-a^+$, (f) $a^-a^-a^-$, (g) ROT e (h) considerando APD.



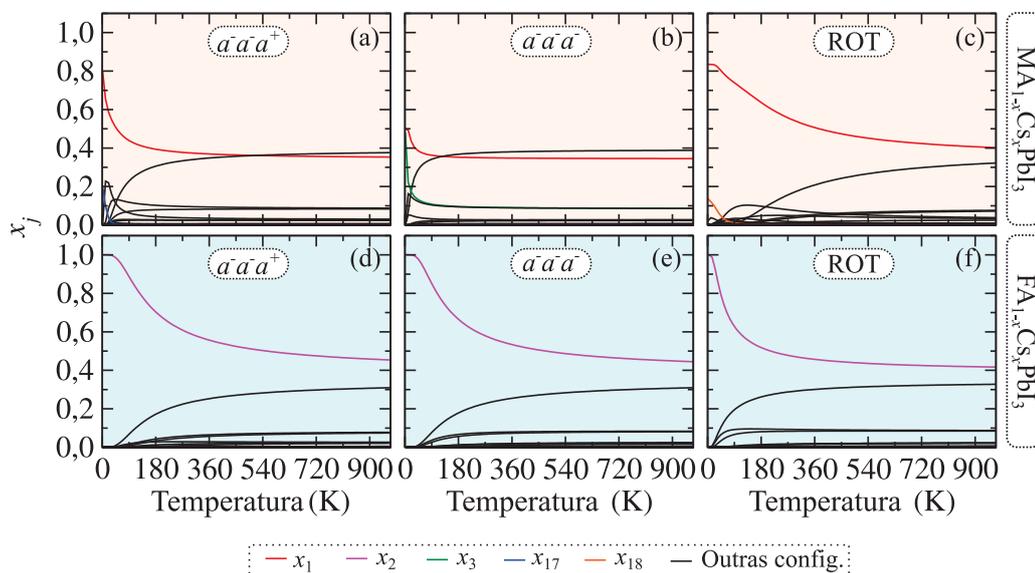
FONTE: O autor (2024).

FIGURA A.10.4.2. Divergência de Kullback-Leibler (KL) em função da temperatura para a liga $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (a-d) e $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (e-h) nos polimorfos $a^-a^-a^+$ (a,e), $a^-a^-a^-$ (b,f), ROT (c,g) e considerando APD (d,h).



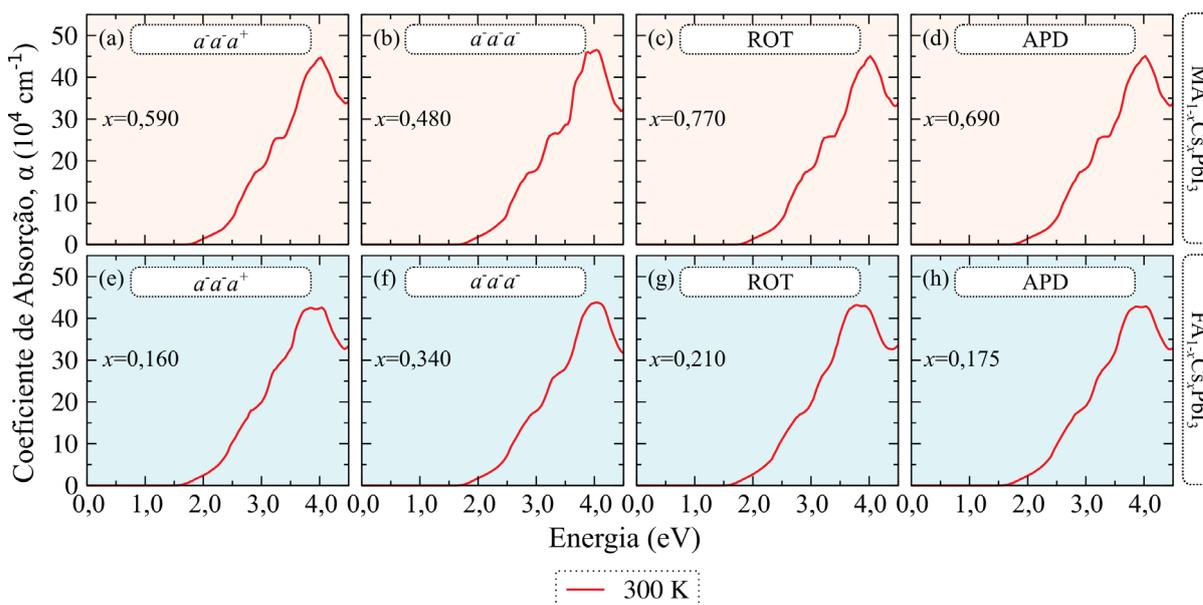
FONTE: O autor (2024).

FIGURA A.10.4.3. Probabilidades dos *clusters* em função da temperatura para a liga $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (a-c) e $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (d-f) configurada nos polimorfos $a^-a^-a^+$ (a,d), $a^-a^-a^-$ (b,e) e ROT (c,f).



FONTE: O autor (2024).

FIGURA A.10.4.4. Coeficientes de absorção calculados com a GQCA para a liga $\text{MA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (a-d) e para a liga $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ (e-h) nos valores de x correspondendo aos mínimos de ΔF_{mix} calculados a $T = 300$ K.



FONTE: O autor (2024).