Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Estabilidade de silicatos e carbonatos nas condições termodinâmicas do manto terrestre

Samuel Silva dos Santos

Orientadora: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali (orientadora)- IFUSP

Profa. Dra. Wanda Valle Marcondes Machado - IFUSP

Profa. Dra. Helena Maria Petrilli - IFUSP

Prof. Dr. Guilherme Matos Sipahi - IFSC/USP

Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari - IPEN

São Paulo
2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Santos, Samuel Silva dos

Estabilidade de silicatos e carbonatos nas condições termodinâmica do manto terrestre. São Paulo, 2018.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali.
Área de Concentração: Física.

Unitermos: 1. Física do estado solido; 2. Geofísica; 3. Silicatos; 4. Carbonatos; 5. Manto da terra

USP/IF/SBI-088/2018

*Dedico este trabalho aos meus pais, Margarida e José Meireles,
às minhas irmãs, Sandra e Selma, e ao meu sobrinho, Enzo Meirelles.*

**A minha alucinação
é suportar o dia-a-dia.**

**O meu delírio
é a experiência com coisas reais.**

Amar e mudar as coisas me interessa muito mais.

[Antônio Carlos Gomes Belchior Fontenelle Fernandes]

Agradecimentos

Os meus agradecimentos:

A toda minha família, que sempre me apoiou em todos os momentos.

À Rafaela Cassia Procknov, minha namorada, por toda ajuda proporcionada nessa caminhada.

Aos meus amigos e às minhas amigas, pela companhia nos momentos difíceis.

À Profa. Lucy V. C. Assali, pela orientação e oportunidade de trabalho.

Ao Prof. João F. Justo, pelas contribuições e leituras.

Aos amigos Michel e Ivan, pelas discussões e sugestões.

Ao professores, amigos e colegas do DFMT.

Também agradeço:

Às secretárias Sandra e Rosana, do DFMT e ao pessoal da Comissão de Pós-Graduação, pelo suporte na área administrativa.

Ao CNPq e à CAPES, pelo apoio financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e divulgação deste trabalho.

Resumo

Observações diretas das propriedades do interior da Terra são muito restritas. A maior parte das informações advém de estudos indiretos ligados à geofísica, os quais necessitam ser relacionados a estudos de materiais em laboratório para serem corretamente interpretados. Experimentos de laboratório, no entanto, precisam ser realizados em condições extremas de pressão e temperatura, o que constitui uma tarefa muito difícil de ser alcançada. Nesse contexto, estudos teóricos são fundamentais no suporte à elaboração de modelos sobre a estrutura e a composição interna da Terra.

O objetivo de nosso trabalho é utilizar métodos de primeiros princípios para ajudar a elucidar o comportamento dos silicatos (MgSiO_3 e CaSiO_3) e dos carbonatos (MgCO_3 e CaCO_3) de magnésio e cálcio nas condições termodinâmicas extremas do manto. O estudo da estabilidade energética desses silicatos e carbonatos, bem como o de outros minerais que compõem o manto, fornece novas evidências sobre a melhor forma de o cálcio ser incorporado nessa região profunda, além de determinar qual carbonato é o principal hospedeiro de carbono nas profundezas da Terra.

As propriedades dos sistemas foram obtidas através da teoria do funcional da densidade, considerando diversas aproximações para a energia de troca e correlação, e o método PAW (Projector Augmented Wave). As propriedades termodinâmicas foram investigadas usando a aproximação quase harmônica e a teoria de perturbação do funcional da densidade. As simulações computacionais foram efetuadas utilizando o código Quantum ESPRESSO.

Observamos que a decomposição dos silicatos em seus respectivos óxidos alcalinos terrosos, MgO e CaO , mais SiO_2 não é favorável. Além disso, a coexistência dos silicatos MgSiO_3 e CaSiO_3 é mais estável do que a formação de ligas do tipo $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$. Dessa forma, concluímos que o cálcio, no manto, existe numa fase independente, fazendo parte de um silicato (CaSiO_3). Nossos resultados mostraram que a decomposição dos carbonatos em seus respectivos óxidos alcalinos terrosos, MgO e CaO , mais CO_2 também é desfavorável, indicando que deve existir uma baixa concentração de CO_2 livre no manto, e que o carbonato de magnésio é mais estável do que o carbonato de cálcio. Portanto, nossa investigação propõe que o MgCO_3 é o principal hospedeiro de carbono, na forma oxidada, no manto.

Por fim, notamos que as propriedades estruturais e termodinâmicas são melhores descritas quando a energia de van der Waals é adicionada à energia de troca e correlação, indicando que esses cálculos mais precisos constituem um passo importante para melhorar a construção de modelos teóricos sobre as propriedades e a composição do manto.

Abstract

Direct observations of the Earth's interior properties are very restricted. Most of the information comes from indirect studies related to geophysics, which need to be related to materials studies in the laboratory to be correctly interpreted. Laboratory experiments, however, need to be performed under extreme pressure and temperature conditions, which is a very difficult task to achieve. In this context, theoretical studies are fundamental in supporting the elaboration of models on the structure and internal composition of the Earth.

The purpose of our work is to use first principles methods to help elucidate the behavior of magnesium and calcium silicates (MgSiO_3 and CaSiO_3) and carbonates (MgCO_3 and CaCO_3) under the extreme thermodynamic conditions of the lower mantle. The study of the energy stability of these carbonates and silicates, as well as of other mantle minerals, provides new evidence on how calcium can best be incorporated into the mantle and to determine which carbonate is the main carbon host in the Earth's deep mantle.

The properties of the systems were obtained within the density functional theory, using several approximations for the exchange and correlation energy, and the PAW (Projector Augmented Wave) method. The thermodynamic properties were investigated using the quasi-harmonic approximation and the density functional perturbation theory. The computational simulations were performed using the Quantum ESPRESSO code.

We observe that the decomposition of the silicates in their respective alkali earth oxides, MgO and CaO , plus SiO_2 is not favorable. In addition, the coexistence of silicates MgSiO_3 and CaSiO_3 is more stable than the formation of alloys like $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$. Thus, we conclude that the calcium in the lower mantle exists in an independent phase, being part of a silicate (CaSiO_3). Our results also indicate that the decomposition of the carbonates into their respective alkali earth oxides, MgO and CaO plus CO_2 is unfavorable, showing that there should be a low concentration of free CO_2 in the mantle, and that the magnesium carbonate is more stable than calcium carbonate. Therefore, our investigation proposes that MgCO_3 is the main oxidized carbon host in the lower mantle.

Finally, we note that the structural and thermodynamic properties are best described when the van der Waals interactions are taken into account in the exchange and correlation energy, indicating that these more accurate calculations constitute an important step to improve the construction of theoretical models on the properties and composition of the mantle.

Sumário

1	Introdução	13
2	Estrutura Interna da Terra	19
3	Fundamentos Teóricos e Metodologia	27
3.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	27
3.2	Teoria do Funcional da Densidade	29
3.2.1	Os Teoremas de Hohenberg e Kohn	30
3.2.2	Equações de Kohn-Sham	30
3.2.3	Aproximação da Densidade Local - LDA	36
3.2.4	Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA	37
3.3	Métodos para Resolver as Equações de KS	39
3.3.1	Métodos All-Electron (AE)	39
3.3.2	Métodos de Pseudopotencial	39
3.3.3	Método PAW	41
3.4	Propriedades Termodinâmicas	44
3.4.1	Cálculo de Fônons por Primeiros Princípios	46
3.5	Equações de Estado	52
3.5.1	Transições de fase e estabilidade energética	53
3.6	Detalhes Computacionais	57
4	Silicatos	61
4.1	Cristais de MgSiO_3 e CaSiO_3	62
4.1.1	MgSiO_3	62
4.1.2	CaSiO_3	63
4.2	Equação de estado	64
4.2.1	Transições de fase e estabilidade energética	67
4.3	Estabilidade dos Silicatos	70
4.3.1	Fases cristalinas e estabilidade: MgO , CaO e SiO_2	71
4.4	Formação de ligas: $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$	80
4.5	Síntese	84
5	Estabilidades de silicatos e carbonatos no manto terrestre	85
5.1	Introdução	85
5.2	Cristais de CaCO_3 e MgCO_3	86
5.2.1	Carbonato de cálcio: CaCO_3	86
5.2.2	Carbonato de magnésio: MgCO_3	87
5.3	Propriedades estruturais	88
5.4	Transições de fase e estabilidade energética	96

5.5	Estabilidade de carbonatos e silicatos	101
5.5.1	Decomposição de carbonatos	101
5.5.2	Excesso de SiO_2	102
5.5.3	Excesso de MgO ou MgSiO_3	104
5.6	Síntese	107
6	Propriedades termodinâmicas do CaCO_3 com correção de van der Waals	109
6.1	Introdução	109
6.2	Fases cristalinas	110
6.3	Equação de estado térmica	114
6.4	Propriedades termodinâmicas	118
6.5	Implicações Geofísicas	121
6.6	Síntese	124
7	Conclusões	125
7.1	Conclusões	125
	Referências Bibliográficas	129
A	Dinâmica da rede cristalina	139
A.1	Silicatos: MgSiO_3 e CaSiO_3	139
A.1.1	MgSiO_3	139
A.1.2	CaSiO_3	141
A.2	Óxidos: MgO , CaO e SiO_2	144
A.2.1	MgO e CaO	144
A.2.2	SiO_2	147
A.3	Carbonatos: MgCO_3 e CaCO_3	149
A.3.1	MgCO_3	149
A.3.2	CaCO_3	152
A	Forças de van der Waals na DFT	157
A.1	Força de dispersão: Interações de van der Waals	157
A.2	vdW-DFT	158

Capítulo 1

Introdução

A humanidade sempre buscou conhecer o planeta em que vivemos. Desse modo, devido ao alcance mais fácil, a superfície terrestre e os processos que nela ocorrem foram os primeiros a serem compreendidos. Atualmente, imagens provenientes de satélites nos permitem caracterizar e detalhar melhor a superfície do nosso planeta, com base nos estudos da composição das rochas e de suas propriedades físicas e químicas. Por outro lado, o mesmo não ocorre com a parte interna do globo terrestre. O difícil acesso a essa região torna sua compreensão mais laboriosa. Por exemplo, a maior profundidade já atingida em perfurações para observações diretas de materiais rochosos foi de 12 km, na península de Kola (Rússia), que é quase desprezível quando comparada ao raio médio da Terra, 6.371 km.

Nas primeiras décadas do século XX, o conhecimento geológico sobre as camadas mais profundas aumentou significativamente em virtude da utilização de mecanismos indiretos. Assim, grande parte do que sabemos hoje sobre a estrutura interna da Terra resulta desses estudos indiretos, principalmente ligados à geofísica, com destaques para a meteorítica e a sismologia. O estudo das ondas sísmicas (ondas elásticas) que se propagam no interior da Terra e o estudo de meteoritos, considerados testemunhos de corpos com origem, composição e evolução semelhantes à terrestre, são os principais responsáveis pela elaboração das concepções aceitas hoje para a composição e a origem da Terra e do sistema solar.

As estruturas cristalinas dos minerais que compõem o manto da Terra são componentes indispensáveis na interpretação das observações geofísicas do interior dela, bem como na compreensão da história e da composição dessa região complexa e remota. A extrapolação dos dados sísmicos com o objetivo de identificar a composição química do manto tem sido um grande desafio e essas informações têm contribuído parcialmente para a determinação das propriedades e da composição do manto. A construção de modelos composicionais mais detalhados do interior terrestre necessita de uma associação entre as propriedades do manto, advindas de estudos indiretos, com as de materiais conhecidos e estudados em laboratório, cujas experiências

são efetuadas nas condições extremas de pressão e temperatura do manto terrestre. No entanto, experiências nessas condições, apesar dos grandes avanços obtidos ultimamente, ainda apresentam grandes dificuldades de serem realizadas. Neste contexto, a utilização de uma abordagem teórica fundamentada em simulações atomísticas, é muito importante [1,2]. Cálculos de primeiros princípios, *ab-initio*, fornecem o complemento ideal para os experimentos de laboratório, pois não exigem nenhuma informação de resultados experimentais *a priori*. Tais cálculos têm verdadeiro poder preditivo e podem fornecer informações críticas, incluindo aquelas que são difíceis de medir experimentalmente.

A obtenção de modelos de composição química é dividida em duas etapas. Na primeira, modelos para a densidade e elasticidade são derivados dos dados sismológicos. Em seguida, através dos estudos teóricos e experimentais relativos às propriedades de materiais terrestres, modelos para a composição química da Terra podem ser obtidos. O conhecimento da composição química é importante para a determinação de diversos processos, tais como a evolução das placas tectônicas, a transmissão de radiação, a reciclagem da crosta oceânica e o ciclo do carbono terrestre [3,4]. Além disso, inferir a composição química é importante para entender a evolução e dinâmica da Terra e de planetas semelhantes.

A crosta é um dos pontos de partida para se estabelecer a constituição do interior da Terra [5]. Uma análise dos minerais da crosta, assim como estudos petrológicos e geoquímicos, mostra que eles possuem uma densidade média menor do que a esperada para os minerais das profundezas da Terra, mesmo quando efeitos de compressão são considerados [5]. Dessa maneira, as rochas da crosta não podem representar o material do manto. Esse fato está de acordo com o processo de diferenciação química sofrido pela Terra e, assim, o interior do planeta deve ter uma composição diferente da composição da crosta. Dessa forma, uma teoria sobre a diferenciação química da Terra deve servir de base para um modelo de composição, baseado nos minerais encontrados na superfície.

Ringwood propôs um modelo dentro dessas suposições [5,6]. Uma das rochas mais abundantes na crosta é o basalto, que é uma rocha de origem magmática rica em silicatos, magnésio e ferro com baixo conteúdo de sílica. O modelo de Ringwood assume que a formação do basalto por fusão parcial de materiais do manto é a atividade vulcânica mais importante na Terra e que esses minerais devem ser capazes de reproduzir o basalto. Ringwood propôs uma rocha hipotética, chamada pyrolite, capaz de produzir basalto oceânico por fusão parcial e, portanto, a maior parte do manto deve ser composta por esse elemento hipotético. Nesse modelo, amostras típicas do manto encontradas na superfície são interpretadas como resíduos da fusão parcial da pyrolite, assim, a composição química do manto, superior e inferior, deve ser similar à composição da pyrolite e a variação das propriedades elásticas e da densidade devem ser explicadas por meio das transformações de fase, compressão e expansão térmica desse mineral [5]. Um

outro modelo, o modelo condrito, baseado no estudo de meteoritos, capítulo 2, os condritos carbonáceos, propõe que a Terra possui a mesma constituição química da composição média do sistema solar [5, 7].

Ambos modelos fornecem uma composição parecida para o planeta. Uma diferença significativa entre eles é a razão $(\text{Mg} + \text{Fe})/\text{Si}$. No modelo condrito, a quantidade de silício no manto é maior do que no modelo pyrolite. Algumas fontes de informação estimam que a composição química do manto superior é muito parecida com o modelo pyrolite. Portanto, se a Terra, de fato, possui uma composição química parecida com a de meteoritos condritos, a quantidade de silício no manto inferior deve ser bem maior [5]. Outros modelos mais complexos foram propostos [8], entretanto, é importante salientar que todos estes modelos possuem diversas incertezas [5]. A principal função deles não é estabelecer uma ideia definitiva da composição da Terra, mas sim fornecer hipóteses testáveis. De qualquer forma, todos os modelos consideram que a parte interna da crosta terrestre é constituída basicamente por olivina e, a depender da razão entre magnésio e ferro existente, esse mineral pode formar ou forsterita (Mg_2SiO_4) ou faialita (Fe_2SiO_4). A olivina sofre uma transição de fase estrutural, sob altas pressões, e assume a estrutura conhecida como ringwoodita (olivina cúbica), a qual compõe a maior parte do manto superior.

Na década de 1970, devido à descoberta da estrutura perovskita ortorrômbica do MgSiO_3 [9], um grande avanço foi alcançado. Em seguida, foi demonstrado que, para valores de pressão em torno de 25 GPa, a ringwoodita se dissocia em $\text{MgSiO}_3 + \text{MgO}$ [10]. Essa pressão corresponde à zona de transição e explica a descontinuidade em 660 km de profundidade, sendo essa a interpretação atual para a separação do manto em regiões inferior e superior. Atualmente, é consenso na comunidade científica que o manto inferior é formado principalmente por MgSiO_3 perovskita, com uma certa concentração de ferro, ainda não bem determinada, mas da ordem de 20%. Este composto $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ ocupa entre 75% e 80% do manto inferior, tornando-o o mineral mais abundante na Terra. O resto do manto é formado pela ferropericlase, $(\text{Mg,Fe})\text{O}$, e o silicato de cálcio, CaSiO_3 estruturado na fase perovskita [11, 12]. Existem evidências geofísicas de que a subducção da litosfera oceânica penetra na descontinuidade de 660 km, transportando, assim, a crosta oceânica para o manto profundo, talvez chegando até o limite do núcleo-manto. Espera-se que essa crosta basáltica produza uma mineralogia diferente no interior da Terra, como o aumento de Ca-perovskita juntamente às fases de sílica livre e alumínio [13–16].

Um elemento extremamente importante, não só para o estudo da Terra como para diversas outras áreas do conhecimento, é o carbono, pois é um dos componentes chave da vida neste planeta. O ciclo do carbono na superfície do planeta influencia o clima, o fornecimento de combustíveis fósseis e a saúde de todo ecossistema. Nenhum outro elemento possui tantas possibilidades de ligações químicas, formando estruturas com diversas hibridizações e confi-

gurações microscópicas. O comportamento químico do carbono no interior profundo da Terra resume os processos dinâmicos que diferenciam nosso planeta dos demais. Como mencionado anteriormente, o modelo condrito para a formação do planeta sugere que a Terra tenha uma composição similar à destes tipos de meteoritos. Os condritos carbonáceos possuem uma alta concentração de carbono, cerca de duas ordens de grandeza superior àquela encontrada na superfície da Terra. Se considerarmos que esses modelos estão corretos, uma pergunta pertinente surge: onde está o carbono perdido? Uma hipótese bastante razoável é supor que boa parte do carbono está no manto e no núcleo da Terra. Atualmente, estima-se que cerca de 90% de todo o carbono do planeta esteja nas regiões mais profundas da Terra [4, 17]. Recentes estudos em diamantes mostram inclusões provenientes do manto inferior da Terra [18]. Essas inclusões são incorporadas no diamante durante sua formação, o que indica que esses cristais foram formados em regiões bem mais profundas. Esses estudos mostram a presença de carbono no manto inferior. Entretanto, nosso conhecimento do carbono em tais regiões é limitado e diversas questões ainda permanecem em aberto.

Um dos grandes desafios é entender o ciclo geológico do carbono, ou seja, seu transporte da superfície para o interior da Terra e vice-versa. O estudo do ciclo do carbono tem se concentrado em seus efeitos na superfície do planeta, mas pouco ainda é conhecido sobre o ciclo do carbono profundo [4]. Para se construir modelos mais precisos para a composição do planeta, é importante determinar quanto e como o carbono está armazenado no manto e no núcleo. A solubilidade do carbono nos silicatos é muito baixa, entre 30 e 200 ppb em peso [19], isso indica que a maior parte do carbono deve estar armazenado em outros minerais. Além disso, os silicatos são grandes reservatórios difusos, o que contrasta com as fases concentradas de carbono profundo, como: carbonatos de magma [20], diamantes [21] e em espécies de carbonos emitidas por vulcões [22].

Na composição basáltica, o CaCO_3 nas fases estruturais calcita e aragonita, que são as principais fases de carbonato em sedimentos marinhos, é transformado em $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomita) e MgCO_3 (magnesita) em pressões acima de ≈ 3 GPa [23]. A dolomita, por sua vez, se quebra no conjunto $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ em pressões entre 5 e 8 GPa [24–26]. Dessa maneira, o carbono deve ser encontrado no manto na forma de carbonatos de magnésio e de cálcio. A magnesita, por exemplo, é apontada como o principal hospedeiro de carbono no manto profundo. Um trabalho recente [27], no entanto, demonstrou que a magnesita pode se decompor em CO_2 sólido na presença de SiO_2 , que é uma fase importante da composição basáltica dentro do manto inferior. Assim, o CO_2 sólido também pode ser uma espécie de carbono subduzido, embora a reação de decomposição não tenha sido confirmada em um sistema que se assemelha ao sistema natural.

A correta compreensão dos efeitos do carbono no interior do planeta depende do estudo

desses carbonatos nas condições extremas de pressão e temperatura do interior da Terra. Nas últimas duas décadas, o estudo de materiais a altas pressões permitiu a compreensão de diversas propriedades geofísicas. Entretanto, como vimos acima, experimentos sob altas pressões e temperaturas são limitados. Neste contexto, o estudo teórico de materiais, baseado em simulações atomísticas, se torna muito importante, pois pode ser a única forma de se obter as propriedades de materiais nessas condições extremas. Assim, cálculos teóricos, baseados em métodos da física do estado sólido, têm sido fundamentais na elaboração de modelos da estrutura interna não só da Terra como também de outros planetas [28].

O objetivo de nosso trabalho é utilizar métodos de primeiros princípios para ajudar a elucidar o comportamento dos silicatos (MgSiO_3 e CaSiO_3) e dos carbonatos (MgCO_3 e CaCO_3) de magnésio e cálcio nas condições termodinâmicas extremas do manto. O estudo da estabilidade energética desses silicatos e carbonatos, bem como de outros minerais que compõem o manto, pode fornecer novas evidências sobre a melhor forma de o cálcio ser incorporado ao manto, além de determinar qual carbonato é o principal hospedeiro de carbono no manto profundo da Terra.

Nosso trabalho está estruturado da seguinte forma: no capítulo 2, apresentamos uma breve introdução sobre a estrutura interna da Terra, discutindo os principais modelos para a composição das camadas profundas do planeta. No capítulo 3, apresentamos a metodologia utilizada, primeiro apresentando a teoria do funcional da densidade, método utilizado neste trabalho, assim como a teoria de perturbação do funcional da densidade. Nesse capítulo também descrevemos os métodos utilizados para cálculos de propriedades termodinâmicas de materiais. No capítulo 4, apresentamos os resultados das propriedades estruturais e termodinâmicas dos silicatos (MgSiO_3 e CaSiO_3), assim como das possíveis dissociação desses silicatos nos seus óxidos alcalinos mais o dióxido de silício. No capítulo 5, apresentamos os resultados para as propriedades estruturais e termodinâmicas dos carbonatos (MgCO_3 e CaCO_3), das possíveis dissociações desses carbonatos nos seus óxidos alcalinos mais o dióxido de carbono e, também, os resultados das estabilidades relativas desses carbonatos com os silicatos. No capítulo 6, apresentamos resultados para as propriedades estruturais e termodinâmicas do carbonato de cálcio, onde foram introduzidas as interações de van der Waals no funcional de troca e correlação, discutindo a importância desta correção na descrição das propriedades termodinâmicas. No capítulo 7, apresentamos as principais conclusões deste trabalho. No apêndice A, apresentamos as figuras de dispersão de fônons para todos os minerais estudados, em suas diversas fases estruturais. No apêndice B, apresentamos um método de introduzir as interações de van der Waals no termo de troca e correlação, na abordagem de primeiros princípios que utilizamos no capítulo 6.

Capítulo 2

Estrutura Interna da Terra

Este capítulo tem por objetivo apresentar uma pequena introdução sobre as principais abordagens indiretas no estudo do interior da Terra, que são fundamentais para o modelamento dos processos geológicos e para a introdução de alguns conceitos e terminologia. Os meteoritos, como objeto de estudo, são considerados testemunhos de corpos com origem, composição e evolução semelhantes à terrestre, conforme as concepções aceitas hoje para a origem da Terra e do sistema solar. Por outro lado, os estudos das ondas sísmicas (ondas elásticas), que se propagam para o interior da Terra, proveem modelos para a distribuição de velocidades dessas ondas, através da análise das curvas de tempo de percurso, que indiretamente proporcionam informações sobre a composição química como função da posição geográfica e da profundidade.

Os estudos indiretos combinados às experiências em laboratório e às simulações baseadas em cálculos de primeiros princípios, dos possíveis minerais que compõem a estrutura interna do nosso planeta, têm contribuído para a criação de modelos da composição química das camadas mais profundas da Terra. Vamos, então, abordar a questão da estrutura interna terrestre através da meteorítica e da sismologia.

Meteorítica

Os meteoritos representam fragmentos de corpos sólidos com a mesma origem dos planetas. Sendo fragmentos, representam ou a totalidade de corpos homogêneos ou partes de corpos heterogêneos do sistema solar. Acredita-se, atualmente, que a Terra se formou há cerca de 4600 milhões de anos, por processos de acreção e diferenciação, processos semelhantes aos que formaram os meteoritos. A Terra teria tido origem na acreção de partículas da nebulosa solar, denominadas de planetesimais, que colidiam por efeito da atração gravitacional, iniciando a formação de um protoplaneta.

Durante a acreção, inicia-se a formação de um protoplaneta e, à medida que mais colisões

ocorrem com os planetesimais, ele vai aumentando de tamanho e a energia resultante dos impactos dos planetesimais se converte em energia térmica e fica acumulada no seu interior. À proporção que o protoplaneta aumenta de tamanho, a pressão a que os materiais constituintes estão sujeitos por compressão também aumenta. O aumento da pressão associada ao aumento progressivo da profundidade, leva à elevação da temperatura. Quando a temperatura atinge o ponto de fusão dos materiais constituintes que, no caso do protoplaneta Terra, são os silicatos, ferro e níquel, inicia-se, então, a diferenciação, isto é, a separação dos materiais constituintes da Terra. Os materiais mais densos, ferro e níquel, migram para o centro da Terra, eles compõem o núcleo. Os materiais de média densidade, silicatos associados ao ferro e ao níquel, ocupam a zona média da Terra, dando origem ao manto terrestre. Finalmente, os silicatos, pouco densos, atingem a sua temperatura de solidificação, formando a crosta terrestre. O núcleo, devido às elevadas temperaturas e à produção de calor, continua a manter-se, ainda hoje, no estado líquido. A fusão dos materiais terrestres permitiu a diferenciação da Terra e a formação das três grandes zonas: a crosta, o manto e o núcleo.

No cinturão de asteroides, formado por corpos de variados tamanhos, existem tanto corpos grandes, que passaram pela diferenciação interna, quanto corpos menores, que não passaram por esse processo. Desse modo, os meteoritos são classificados em dois tipos, diferenciados (acondritos) e não-diferenciados (condritos).

Os condritos são formados por côndrulos silicáticos em uma matriz metálica. Esses meteoritos são fragmentos de corpos que não passaram por diferenciação, ou seja, são os corpos mais primitivos, com a composição inicial do Sistema Solar. Foi com base nessa suposição, bem aceita na comunidade científica, que se elaborou o chamado "Modelo Condritico" para a composição química da Terra.

Os meteoritos do tipo acondrito podem ser silicáticos ou metálicos, ou ter as duas fases em sua composição; são, respectivamente, os pétreos, constituídos por minerais silicáticos que possuem material carbonoso, os sideritos, constituídos por minerais metálicos de ferro e de ferro-níquel, e os ferropétreos, constituídos por minerais silicáticos e fases metálicas de ferro e níquel. Os meteoritos sideritos apresentam texturas compatíveis com altas pressões e temperaturas e suas densidades são compatíveis com os valores de densidades indicados pelas velocidades das ondas sísmicas no núcleo terrestre. São, portanto, interpretados como provenientes das partes mais internas de corpos que passaram por evolução similar à da Terra. Por outro lado, os meteoritos pétreos têm a mesma composição dos condritos, mas não apresentam a estrutura em côndrulos; suas densidades são compatíveis com os valores encontrados para o manto nos estudos sismológicos. São, desse modo, relacionados aos materiais provenientes de partes intermediárias de corpos similares à Terra, ou seja, são considerados representantes do manto terrestre. Os meteoritos ferropétreos (ou siderólitos), constituídos por cristais de silicatos em

matriz metálica, são interpretados como fases de misturas desses materiais.

Sismologia

As principais fontes de conhecimento sobre as propriedades das profundezas do nosso planeta são as ondas sísmicas liberadas por tremores (ou sismos) naturais ou artificiais. Existem vários tipos de ondas que são originadas nesses processos, os dois principais são as ondas de superfície e as ondas de "corpo ou volume". As ondas de superfície são utilizadas para estudar a crosta terrestre, enquanto que as ondas de volume são utilizadas de uma forma mais abrangente nos estudos geofísicos.

As ondas de volume se propagam pelo interior da Terra e algumas dessas ondas retornam, depois de um certo tempo, para a superfície em um local diferente de onde ocorreu o tremor. Quando uma onda chega à superfície, ela pode ser detectada por um sismógrafo, com isso, uma análise de suas características é realizada e o tipo, o tempo de viagem e a intensidade dessas ondas podem ser determinados. Existem dois tipos de classificação para as ondas de volume, que diz respeito à formas com que elas se propagam em um determinado meio.

O primeiro, é constituído por ondas similares às ondas sonoras e são chamadas de ondas de compressão ou de ondas primárias (P), pois são as primeiras a serem registradas quando ocorre um sismo. A onda P é uma onda longitudinal, pois a deformação do meio (por exemplo, uma rocha) se dá paralelamente à direção de propagação da onda. Dessa maneira, esse tipo de onda pode viajar através de sólidos, líquidos e gases, pois todos esses meios são compressíveis. O outro tipo, importante nesse contexto, são as chamadas ondas secundárias (S) ou ondas de cisalhamento, que são detectadas com atraso em relação às ondas P, são ondas transversais e, nesse caso, o meio é deslocado perpendicularmente à direção de propagação da própria onda. Diferentemente das ondas longitudinais, as ondas transversais somente se propagam em meios sólidos, uma vez que a tensão de cisalhamento em líquidos e gases é nula.

As velocidades das ondas P e S podem ser calculadas com a utilização das seguintes equações:

$$v_P = \sqrt{\frac{K + 4\mu/3}{\delta}} \quad \text{e} \quad v_S = \sqrt{\frac{\mu}{\delta}},$$

em que K é o módulo de compressibilidade volumétrico, μ é a rigidez (para materiais líquidos, $\mu = 0$) e δ é a densidade do meio a ser atravessado pelas ondas. Por outro lado, a velocidade média de grandeza física, como uma onda sísmica, pode ser determinada pelo tempo que ela leva para se propagar entre dois pontos distintos. Além disso, todas as ondas possuem algumas características bem conhecidas. A intensidade de uma onda sempre decresce com o inverso da distância, a partir de sua fonte originária, e, também, uma onda pode ser refratada ou refletida, isto é, ter sua direção ou sentido de propagação alterado. Particularmente para as ondas sísmicas

de volume, sabe-se que sua velocidade, geralmente, aumenta com a profundidade da Terra e que elas são refratadas ou refletidas em direção à superfície terrestre devido a descontinuidades existentes no interior da Terra.

A geofísica utiliza as informações sobre a trajetória e a velocidade das ondas P e S para definir a estrutura interna da Terra. A mudança na velocidade e a variação na direção das ondas sísmicas ocorre devido às alterações nas características dos meios atravessados; grandes alterações nas características do meio de propagação da onda resultam em mudanças bruscas tanto na velocidade como na direção (podendo até ocorrer uma reflexão) das ondas. Em contrapartida, variações progressivas do meio resultam em pequenas mudanças na velocidade e na direção das ondas sísmicas, nesse caso, as trajetórias resultantes são curvas suaves, sem descontinuidades bruscas.

As ondas P e S foram detectadas em 1901 por Oldham, que, em 1906, elaborou a primeira tentativa de determinar a estrutura do interior da Terra através da análise das ondas sísmicas [29]. Ele percebeu que as ondas P eram detectadas com um atraso substancial no tempo de chegada para uma distância angular maior que 120° do epicentro de um terremoto e concluiu que a Terra possui uma região central (núcleo), em que a velocidade das ondas P é consideravelmente menor do que na sua vizinhança. Ele ainda estimou que o raio desse núcleo deveria ser de 1600 km. Mais tarde, essa região ao redor do núcleo foi chamada de manto terrestre.

A figura 2.1 mostra, esquematicamente, a propagação das ondas sísmicas e como elas têm sido usadas para se inferir a estrutura interna da Terra. Para distâncias angulares entre 105° e 140° do epicentro, nenhuma onda P é registrada. Essa região é chamada de zona de sombra para ondas P (P-wave shadow zone). Nesse sentido, Oldham explicou esse padrão propondo que a Terra tem que possuir um núcleo central, em que a velocidade das ondas P são consideravelmente menores do que no seu entorno [29]. Além disso, as ondas S não são detectadas para ângulos maiores do que 105° , ou seja, elas desaparecem depois de refratadas no núcleo. Portanto, cientistas concluíram que o núcleo deve ter uma parte líquida e, além disso, análises mais detalhadas das ondas detectadas após 105° conduziram outros sismologistas a propor que o núcleo é constituído por um caroço sólido envolto por uma região líquida.

Três anos depois do modelo proposto por Oldham, Andrija Mohorovičić, um sismologista e geofísico croata, descobriu, através de análises do tempo de viagem das ondas P, uma descontinuidade fundamental no interior da Terra. Ele percebeu que para distâncias de até ≈ 300 km do epicentro do terremoto eram detectadas uma onda P e uma onda S. Para distâncias entre 300 e 700 km do epicentro do terremoto, chegavam na superfície duas ondas P e duas ondas S distintas. A partir de distâncias de ≈ 700 km do epicentro, apenas as ondas do segundo tipo eram detectadas, uma onda P e uma S. Segundo Mohorovičić, é impossível que um terremoto libere duas ondas do mesmo tipo com velocidades diferentes. Portanto, ele concluiu que essas

Figura 2.1: Representação esquemática da propagação das ondas sísmicas P e S no interior da Terra.

duas ondas, na verdade, eram a mesma onda, mas que chegavam na superfície se propagando por caminhos diferentes. Estas observações levaram à conclusão de que a Terra não é homogênea, ou seja, em uma certa profundidade da superfície existe uma interface que separa dois meios com diferentes propriedades elásticas. Assim, quando acontece um terremoto ele libera ondas em diversas direções a partir de seu epicentro. Para distâncias menores do que 300 km, somente ondas P e S diretas do sismo chegam à superfície. A partir de distâncias maiores do que ≈ 300 km desse epicentro, chegam nas estações não apenas as ondas diretas, mas também ondas que tiveram suas direções alteradas devido à mudança nas propriedades elásticas do meio por onde se propagam e, a partir de ≈ 700 km do epicentro, não é mais possível a chegada de ondas diretas e apenas as ondas que atravessam a interface são detectadas pelas estações. Essa descontinuidade é conhecida como descontinuidade de Mohorovičić ou, simplesmente, descontinuidade de Moho. A profundidade dessa descontinuidade é de 5 a 10 km no fundo dos oceanos e de 35 a 40 km nos continentes. Com o desenvolvimento da teoria de ondas sísmicas, outras regiões de descontinuidade foram encontradas.

A nomenclatura introduzida por Bullen, em 1940, para designar as várias regiões concêntricas na Terra, com descontinuidades conhecidas, é a mais usada hoje [30, 31] e está mostrada esquematicamente na figura 2.2. A Terra é dividida em regiões concêntricas, sendo a primeira

Figura 2.2: Representação esquemática do modelo proposto por E. Bullen para o interior da Terra, em que A é a crosta terrestre, B e C compõem o manto superior, D' e D'' compõem o manto inferior, E e F compõem o núcleo externo e G o núcleo interno.

delas a crosta (A), acima da descontinuidade de Moho, seguida do manto superior (B e C) e do manto inferior (D' e D'') e, em sequência, o núcleo, que possui mais três descontinuidades (E, F e G). Além dessas, existem outras regiões que apresentam anomalias nas ondas sísmicas. Por exemplo, na região em torno de 660 km de profundidade existe um aumento súbito nas velocidades das ondas sísmicas e, em geral, essa anomalia é atribuída a mudanças de fase estruturais dos materiais constituintes dessas regiões.

A compartimentação do interior da Terra descrita acima é conhecida como divisão geoquímica, pois suas características físicas possuem características químicas correspondentes bem definidas, o que é sugerido pelos estudos de meteorítica. No entanto, existe uma outra forma de partição da estrutura interna terrestre, que enfatiza a diferença de comportamento mecânico entre essas partes, denominada divisão geodinâmica ou sísmico-reológica. A divisão geodinâmica é muito útil para os estudos da dinâmica interna terrestre.

As duas divisões se complementam e servem para estudar diferentes aspectos da composição e dinâmica terrestres. Os limites entre as camadas principais na divisão geoquímica são chamados descontinuidades e caracterizam mudanças relativamente bruscas de composição química, que ocasionam modificação no comportamento das ondas sísmicas, refletindo também no estado físico do material submetido a pressões e temperaturas crescentes ao longo da profundidade do interior da Terra. No cenário geodinâmico, a crosta e a parte superior do manto juntas, regiões A, B e C na figura 2.2, formam a litosfera, que é uma camada de comportamento rígido. A litosfera está sobreposta a uma outra camada, a astenosfera. Essa é uma camada relativamente estreita do manto superior e apresenta baixas velocidades de propagação das ondas sísmicas. A temperatura em ≈ 100 km de profundidade se aproxima da temperatura de fusão das rochas

do manto, fundindo parcialmente alguns minerais do peridotito (rocha composta sobretudo de olivina e de outros silicatos ferro-magnesianos), que é a principal rocha que lá ocorre, provocando, assim, a diminuição da velocidade das ondas. A pequena quantidade de fusão (menos de 1% em estado líquido) diminui a rigidez da rocha e torna essa parte do manto mecanicamente plástica na escala do tempo geológico. No entanto, é importante salientar que seu estado físico é sólido. Dessa forma, a parte superior da astenosfera é uma zona de baixa velocidade, essa é uma camada dúctil sobre a qual a placa litosférica rígida desliza. Abaixo da astenosfera encontra-se a mesosfera, que corresponde ao manto inferior, regiões D' e D'' na figura 2.2, que completa a parte silicática (rochosa) da Terra, restando a parte central, metálica, dividida em núcleo externo e núcleo interno, da mesma forma que na divisão geoquímica.

Subducção de placas

A crosta é a parte mais superficial da Terra sólida. Sua espessura varia entre 5 e 70 km, sendo a camada terrestre mais fina. Devido às diferenças em sua composição e das densidades relativas a minerais provenientes dos continentes ou dos oceanos, considera-se a existência de dois tipos de crosta: a crosta continental e a crosta oceânica. Essas duas crostas se sucedem lateralmente e nas áreas litorâneas existe transição de uma para outra. Em relação à crosta oceânica, a crosta continental é mais espessa e mais rica em sílica e alumínio e menos rica em ferro e magnésio, e sua densidade média é menor, $2,8 \text{ g/cm}^3$, enquanto a da crosta oceânica é $3,0 \text{ g/cm}^3$.

A subducção de placas é o processo de afundamento da crosta litosférica oceânica sob outra placa. Esse processo ocorre ao longo de amplas zonas de subducção que, presentemente, se concentram nas costas do oceano Pacífico, no chamado Anel de Fogo do Pacífico, e também em partes do mar Mediterrâneo, das Antilhas, das Antilhas do Sul e na costa índica da Indonésia. As taxas de subducção são dadas tipicamente em centímetros por ano, com a taxa média de convergência sendo de aproximadamente dois a oito centímetros por ano ao longo da maioria dos limites das placas. A subducção é causada pela diferença de temperatura entre a litosfera oceânica submersa e a astenosfera do manto circundante, uma vez que a litosfera oceânica mais fria é, em média, mais densa. São nas zonas de subducção que a litosfera da Terra (a crosta oceânica, as camadas sedimentares e as regiões onde existe água retida) é reciclada para o manto. Com o aumento da pressão e da temperatura, à medida que a profundidade aumenta, a placa sofre fusão parcial, forma magmas que ascendem para a crosta e a outra parte se recicla no manto.

A interpretação dos resultados de mecanismos indiretos permitiu estabelecer um modelo detalhado da estrutura e da composição interna da Terra, mas o modelo continua sendo aprimorado. Na figura 2.3 está representada a distribuição da composição química da Terra resultante do processo de diferenciação de um planeta. Essa figura mostra a comparação entre as compo-

Figura 2.3: Composição química da Terra.

sições químicas global da Terra e da crosta, continental e oceânica.

Capítulo 3

Fundamentos Teóricos e Metodologia

Neste presente trabalho utilizamos métodos de primeiros princípios e técnicas de física do estado sólido para estudar as propriedades e as estabilidades relativas de diversos minerais nas condições extremas de altas pressões e temperaturas que o interior da Terra atinge. Inicialmente estudamos os efeitos de pressão e, em seguida, introduzimos efeitos de temperatura. Neste capítulo apresentamos a fundamentação teórica e a metodologia de cálculo utilizadas nesta pesquisa.

3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Um dos problemas fundamentais em física da matéria condensada é o estudo teórico das propriedades eletrônicas dos materiais. Esses estudos são essenciais para entender o comportamento de sistemas que vão de átomos, moléculas e nanoestruturas até materiais complexos. A dinâmica dos elétrons e dos núcleos de um sistema é governada por leis da mecânica quântica e o problema de muitos corpos é, em princípio, completamente descrito pela equação de Schrödinger, expressa por:

$$\hat{H} \Phi = E \Phi, \quad (3.1)$$

na qual o operador hamiltoniano (em unidades atômicas, energia em Rydberg), para um sistema composto de N elétrons e p núcleos, é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \underbrace{-\sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{I=1}^p \frac{1}{2M_I} \nabla_{\vec{R}_I}^2}_{\hat{T}_n} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{ee}} \\ & + \underbrace{\sum_{I=1}^p \sum_{I < J}^p \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}}_{\hat{V}_{nn}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^p \frac{2Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}}_{\hat{U}_{en}}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

em que $\vec{R}_I$ é a posição do I-ésimo núcleo, de massa M_I e carga Z_I , e $\vec{r}_i$ é a posição do i-ésimo elétron, de massa $m = 1/2$. Os dois primeiros termos do membro direito da equação (3.2) são os operadores energia cinética dos elétrons ($\hat{T}_e$) e dos núcleos ($\hat{T}_n$), respectivamente, e os três últimos termos descrevem as interações coulombianas, que são repulsivas entre os elétrons ($\hat{V}_{ee}$) e entre os núcleos ($\hat{V}_{nn}$) e atrativa entre elétrons e núcleos ($\hat{U}_{en}$).

Como não é possível resolver essa equação exatamente, podemos procurar soluções aceitáveis para esse problema utilizando certas aproximações. Na primeira delas prevalece a ideia de que qualquer sistema atômico permanece em um mesmo estado quântico quando uma ação externa varia suficientemente devagar. Para um sistema de elétrons em uma molécula ou em um sólido, tal ação é devida aos núcleos e, portanto, o estado eletrônico não será afetado se o movimento nuclear é lento comparado com o movimento eletrônico. Isso significa que as posições nucleares (distâncias inter-nucleares) podem ser olhadas como *parâmetros adiabáticos*. No tratamento original de Born-Oppenheimer [32], baseado no fato que a massa do núcleo atômico é muito maior que a massa do elétron, assume-se que a configuração nuclear $\mathcal{R} \equiv (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_p)$ não é uma variável dinâmica, mas um parâmetro fixo, e que os elétrons se movem num potencial criado pelos núcleos nessa configuração. Assim, pode-se desacoplar as funções de onda dos elétrons e dos núcleos e a equação de autovalores para o hamiltoniano eletrônico fica

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \phi(\vec{r}, \mathcal{R}) &= \left[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{U}_{en} \right] \phi(\vec{r}, \mathcal{R}) = \\ &= \left[- \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \hat{V}(\vec{r}, \mathcal{R}) \right] \phi(\vec{r}, \mathcal{R}) = \varepsilon(\mathcal{R}) \phi(\vec{r}, \mathcal{R}). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Assim, a função de onda $\phi(\vec{r}, \mathcal{R})$ caracteriza o estado dos elétrons para uma configuração fixa dos núcleos ($\mathcal{R}$) ou para uma variação infinitamente lenta (adiabática) em suas posições. Essas equações devem ser resolvidas para diferentes configurações nucleares, definindo uma hipersuperfície potencial para o movimento nuclear. As autofunções do hamiltoniano da equação (3.1) podem ser escritas em termos das autofunções eletrônicas,

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \psi_n(\vec{R}) \phi_n(\vec{r}, \mathcal{R}), \quad (3.4)$$

e as autofunções nucleares obedecem a equação

$$\left[\hat{T}_n + E_m(\mathcal{R}) \right] \psi_n(\vec{R}) = \left[- \sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \nabla_{\vec{R}_I}^2 + E_m(\mathcal{R}) \right] \psi_n(\vec{R}) = E \psi_n(\vec{R}), \quad (3.5)$$

em que $\vec{R}_I$ é a coordenada do I-ésimo núcleo e a energia eletrônica total $E_m(\mathcal{R})$, para as configurações nucleares $\mathcal{R}$, se comporta como um operador energia potencial agindo sobre os núcleos e depende, parametricamente, das coordenadas nucleares. Portanto, na aproximação de Born-Oppenheimer, podemos dizer que o sistema eletrônico segue o movimento dos núcleos adiabaticamente, no sentido que o sistema eletrônico permanece no mesmo estado quântico quando a

posição dos núcleos sofre uma variação infinitamente lenta. No entanto, essa energia muda em correspondência com o movimento nuclear.

Assim, dentro dessa aproximação, podemos obter as propriedades eletrônicas dos materiais resolvendo uma equação de Schrödinger em que os núcleos, em uma configuração fixa, geram um potencial externo para os elétrons. Contudo, ainda ficamos com uma equação de muitas partículas interagentes, sem solução prática, existindo diversos métodos que reduzem a equação (3.5) para uma forma tratável. Neste trabalho utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*), que é uma teoria poderosa e exata para tratar elétrons interagentes, fornecendo uma ferramenta prática para cálculos das propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas da maioria dos sistemas.

3.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a partir de meados do século passado, tornou-se um importante método para o estudo das propriedades físicas de sistemas complexos que contêm muitos átomos. O tratamento quântico de sistemas de muitas partículas, historicamente, era feito por métodos *ab initio* padrões, tais como Hartree-Fock (HF) [33] e Pós-Hartree-Fock [34]. O método HF é baseado na escolha de uma base de funções de onda eletrônicas escritas na forma de um determinante de Slater, que leva em consideração o fato de os elétrons serem férmions e indistinguíveis, ou seja, considera que a função de onda total seja antissimétrica quando ocorre a troca de posição de dois elétrons. Essa imposição leva ao aparecimento de um termo no hamiltoniano do sistema, denominado termo de troca, e as equações a serem resolvidas são chamadas de equações de Hartree-Fock-Slater. Nessa aproximação, a expressão geral para o termo de troca é obtida exatamente. Porém, o termo de correlação eletrônica não está presente. Como consequência, ele é um método bom para estudar sistemas moleculares pequenos, não sendo muito adequado para descrever sistemas grandes, como, por exemplo, superfícies e sólidos. O esquema abordado pela DFT é moderno e poderoso e é baseado na densidade eletrônica do sistema, e não nas funções de onda dos elétrons, e são levados em conta tanto o termo de troca como o de correlação. A densidade eletrônica como variável central já havia sido utilizada por Drude, desde o início do século passado, e por Thomas-Fermi (TF) [35], em que a descrição dos átomos era efetuada através da energia como um funcional da densidade, estabelecendo uma relação implícita entre o potencial externo e a densidade eletrônica do sistema. A vantagem da DFT sobre os métodos *ab initio* padrões é que a velocidade computacional é maior e o espaço usado em memória é menor, pois um sistema que possui N elétrons necessita ser descrito, com a DFT, em termos de três variáveis, enquanto que os métodos que utilizam a função de onda necessitam de $3N$ variáveis [36]. A DFT, a priori, é uma teoria exata e nela

são levados em conta tanto o termo de troca como o de correlação. Na DFT, a abordagem para resolver o sistema de elétrons interagentes é o de mapeá-lo através de um sistema efetivo não interagente, com a mesma densidade total do problema de muitos corpos, e baseia-se nos dois teoremas enunciados por Hohenberg e Kohn em 1964 [37]. A partir desses teoremas, Kohn e Sham [38], a fim de resolver o problema de achar o funcional exato para descrever a energia cinética eletrônica, desenvolveram um método que leva às equações auto-consistentes de Kohn-Sham, nas quais aparecem os termos das energias de troca e de correlação.

3.2.1 Os Teoremas de Hohenberg e Kohn

Os dois Teoremas de Hohenberg e Kohn são:

Teorema 1. *O potencial externo $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ sentido pelos elétrons, que pode ser devido à uma configuração nuclear, é um funcional único da densidade eletrônica.*

Teorema 2. *A energia do estado fundamental $E_0[\rho(\vec{r})]$ é mínima se a densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ for conhecida exatamente.*

Do primeiro teorema temos que a densidade determina univocamente o potencial externo a que os elétrons estão sujeitos, a menos de uma constante aditiva. Podemos, então, dizer que existe uma correspondência biunívoca entre a densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e o potencial externo $v_{\text{ext}}(\vec{r})$. Como consequência imediata, o valor esperado de um observável $\hat{O}$ é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental.

O segundo teorema fornece o princípio variacional da energia, ou seja, para uma dada densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, pode-se definir o funcional energia total do sistema, $E_v[\rho(\vec{r})]$, que será mínimo quando $\rho(\vec{r})$ for a densidade correta do estado fundamental do sistema $\rho_0(\vec{r})$ em um potencial externo $v_{\text{ext}}(\vec{r})$, ou seja

$$E_v[\rho_0(\vec{r})] \leq E_v[\rho(\vec{r})]. \quad (3.6)$$

3.2.2 Equações de Kohn-Sham

A partir do formalismo de Hohenberg e Kohn, Kohn e Sham (1965) obtiveram um conjunto de equações auto-consistentes que tornaram a Teoria do Funcional da Densidade uma ferramenta prática para a obtenção das propriedades eletrônicas de sistemas físicos e químicos. O formalismo do funcional da densidade é baseado no teorema que diz que a densidade do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes, na presença de um potencial externo,

determina esse potencial univocamente, ou seja, o potencial externo é um funcional dessa densidade, e no fato de que existe um funcional energia, dessa densidade, que é mínimo (energia do estado fundamental), quando essa densidade for a densidade correta de um gás inhomogêneo de elétrons interagentes em um potencial externo. Assim, o funcional energia total do sistema eletrônico é

$$E[\rho(\vec{r})] = V[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] = V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + G[\rho(\vec{r})]. \quad (3.7)$$

Como $T[\rho(\vec{r})]$ e $V[\rho(\vec{r})]$ não dependem do potencial externo, o funcional energia fica escrito em termos de $G[\rho(\vec{r})]$, que é um funcional universal, pois não depende do sistema estudado. Apesar de $G[\rho(\vec{r})]$ não possuir uma forma analítica conhecida, os teoremas de HK garantem que ele é um funcional da densidade. Kohn e Sham propuseram uma forma para esse funcional, o qual denominamos $G_{\text{KS}}[\rho(\vec{r})]$, tratando o sistema de partículas interagentes em termos de um sistema auxiliar de partículas não interagentes, mas com a mesma densidade eletrônica do sistema real, escrevendo

$$G_{\text{KS}}[\rho(\vec{r})] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T_s[\rho(\vec{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})], \quad (3.8)$$

em que $T_s[\rho(\vec{r})]$ é o funcional energia cinética de um sistema de partículas **não interagentes** com densidade $\rho(\vec{r})$. A primeira parcela do segundo membro da equação (3.8) é a expressão clássica para a energia de interação eletrônica ($V_{\text{H}}[\rho(\vec{r})]$, chamada de termo de Hartree), definindo as interações elétron-elétron puramente coulombianas. A última parcela, $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$, é o chamado funcional energia de troca e correlação. Essa última parcela engloba, primeiro, a diferença entre os funcionais que definem as interações elétron-elétron e o termo de Hartree ($V[\rho(\vec{r})] - V_{\text{H}}[\rho(\vec{r})]$) e, segundo, a diferença entre a energia cinética de um sistema de partículas interagentes e a de um de partículas não interagentes ($T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]$). Se $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ for ignorado, o conteúdo físico da teoria se torna idêntico ao da aproximação de Hartree, que em 1928 propôs, para descrever a estrutura eletrônica de átomos, um conjunto de equações auto-consistentes de partículas únicas, em que cada elétron era descrito como se movendo em um potencial médio criado por todos os outros elétrons do sistema. A equação (3.8) é formalmente exata, mas o funcional $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ é desconhecido. Com isso, o funcional energia total do sistema fica dado por

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) v_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T_s[\rho(\vec{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]. \quad (3.9)$$

Utilizando o segundo teorema de HK, temos que a correta densidade para o estado fundamental é a que minimiza o funcional energia total do sistema, com a restrição de que o número total de partículas N , expresso por

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.10)$$

seja constante. Sendo ε um multiplicador de Lagrange, a condição de mínimo é obtida por meio de

$$\delta \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \varepsilon N \right\} = 0. \quad (3.11)$$

Substituindo as expressões (3.9) e (3.10) na equação (3.11), obtemos

$$\delta \left\{ \int \rho(\vec{r}) v_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + T_s[\rho(\vec{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] - \varepsilon \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right\} = 0. \quad (3.12)$$

Explicitando, separadamente, a variação de cada um dos termos da equação (3.12), temos:

$$\delta \left\{ \int \rho(\vec{r}) v_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \right\} = \int v_{\text{ext}}(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r}; \quad (3.13)$$

$$\delta \left\{ \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \right\} = 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r}'; \quad (3.14)$$

$$\delta T_s[\rho(\vec{r})] = \int \left[\frac{\delta T_s}{\delta \rho} \right] \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r}; \quad (3.15)$$

$$\delta E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] = \int \left[\frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho} \right] \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r}; \quad (3.16)$$

$$\delta \left\{ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right\} = \int \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.17)$$

Substituindo as equações (3.13)-(3.17) na equação (3.12) obtemos

$$\int d\vec{r} \left\{ v_{\text{ext}}(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho} - \varepsilon \right\} \delta \rho(\vec{r}) = 0. \quad (3.18)$$

Como a variação $\delta \rho(\vec{r})$ é arbitrária, então a expressão entre parênteses na equação (3.18) deve ser nula, levando à expressão

$$v_{\text{ext}}(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho} - \varepsilon = 0. \quad (3.19)$$

Para encontrarmos as equações de KS devemos, nesse ponto, expressar a densidade eletrônica do sistema em termos de um conjunto de N funções ortonormais $\{\varphi_k(\vec{r})\}$, de modo que

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \varphi_k^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}). \quad (3.20)$$

Com isso, podemos, no processo variacional anterior, substituir a variação em $\rho(\vec{r})$ por variações nas funções $\varphi_k^*(\vec{r})$ ou $\varphi_k(\vec{r})$. Escolhendo variações em $\varphi_k^*(\vec{r})$ temos que $\delta \rho(\vec{r}) =$

$[\delta\varphi_k^*(\vec{r})]\varphi_k(\vec{r})$. No caso do sistema auxiliar de elétrons **não interagentes**, o funcional energia cinética também pode ser expresso em termos do conjunto das N funções ortonormais, tal que

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int \nabla\varphi_k^*(\vec{r}) \cdot \nabla\varphi_k(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.21)$$

Desse modo, a variação do funcional energia cinética fica:

$$\begin{aligned} \delta T_s[\rho(\vec{r})] &= \int \nabla[\delta\varphi_k^*(\vec{r})] \cdot \nabla\varphi_k(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \int \nabla \cdot [\delta\varphi_k^*(\vec{r}) \nabla\varphi_k(\vec{r})] d\vec{r} - \int \delta\varphi_k^*(\vec{r}) \nabla^2\varphi_k(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \underbrace{\int \delta\varphi_k^*(\vec{r}) \nabla\varphi_k(\vec{r}) d\vec{S}}_{=0} - \int \delta\varphi_k^*(\vec{r}) \nabla^2\varphi_k(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

A integral de superfície na equação (3.22) é nula, pois ou φ_k é nula no infinito ou temos condições periódicas de contorno. Assim, utilizando a definição de derivadas funcionais, temos que

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho} = \frac{-\nabla^2\varphi_k(\vec{r})}{\varphi_k(\vec{r})}. \quad (3.23)$$

Substituindo a expressão (3.23) na equação (3.19), chegamos às equações de Kohn-Sham (em unidades atômicas, energias em Rydberg):

$$\hat{H}_{KS} \varphi_k(\vec{r}) = \left\{ -\nabla^2 + v_{\text{ef}}(\vec{r}) \right\} \varphi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \varphi_k(\vec{r}), \quad (3.24)$$

com a energia potencial efetiva $v_{\text{ef}}(\vec{r})$ dada por:

$$v_{\text{ef}}(\vec{r}) = v_{\text{ext}}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{\text{xc}}(\vec{r}), \quad (3.25)$$

em que $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ é a energia potencial externa, devida aos núcleos, $v_H(\vec{r})$ e $v_{\text{xc}}(\vec{r})$ são a energia potencial de Hartree e a energia de troca-correlação, respectivamente, e expressas por

$$v_H(\vec{r}) = 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad \text{e} \quad v_{\text{xc}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta\rho}. \quad (3.26)$$

A teoria do funcional da densidade relaciona um sistema de elétrons interagentes (muitas partículas) com um de elétrons não interagentes (partícula única) que possua a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ no estado fundamental, ambos sistemas sujeitos ao mesmo potencial externo $v_{\text{ext}}(\vec{r})$. *Essas equações são muito semelhantes às equações de Hartree*, mas contém o termo $v_{\text{xc}}(\vec{r})$, que representa o potencial de troca mais o de correlação, os quais derivam do funcional energia de troca e correlação $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$. *O termo de troca e correlação contém todos os efeitos de muitos corpos não incorporados na teoria de Hartree* e, portanto, as equações de KS são exatas.

A atribuição de qualquer significado físico às funções de onda $\varphi_k(\vec{r})$ e aos auto-valores ε_k deve ser feita de modo judicioso. No entanto, todos os ε_k e $\varphi_k(\vec{r})$ possuem um valor semi-quantitativo, pois, diferentemente daqueles obtidos pelos métodos do tipo HF, contêm os efeitos de troca e correlação e são consistentes com a densidade física exata $\rho(\vec{r})$. Os auto-valores podem ser interpretados como meros multiplicadores de Lagrange (equação (3.11)) ou como aproximações de ordem zero para a obtenção dos espectros de energia. As auto-funções obtidas pela solução das equações de KS podem ser interpretadas ou como funções auxiliares para a obtenção das densidades fundamentais dos sistemas (equação (3.20)) ou como aproximações de ordem zero para as funções das quase-partículas.

Para se obter os estados eletrônicos de um sistema, através da utilização das equações de KS, encontramos dois problemas:

- (I) Como tanto $v_H(\vec{r})$ como $v_{xc}(\vec{r})$ dependem de $\rho(\vec{r})$, que, por sua vez, depende de $v_{ef}(\vec{r})$, as equações de KS devem ser resolvidas de maneira autoconsistente;
- (II) Deve-se tomar uma forma aproximada para o funcional energia de troca e correlação pois, na prática, para a maior parte das densidades, ele não é conhecido exatamente.

O primeiro desses problemas é superado, hoje em dia, de maneira trivial, até o grau de precisão desejado, utilizando-se um processo autoconsistente, como o proposto por Hartree. Esse tipo de procedimento tem início com a escolha de uma densidade tentativa $\rho_1(\vec{r})$, que é utilizada para se obter a correspondente energia potencial $v_{ef}(\vec{r})$, utilizando-se a equação diferencial de Poisson para obter o potencial de Hartree. Desse modo, constrói-se o hamiltoniano de Kohn-Sham $\hat{H}_{KS_1}$, para uma configuração fixa dos íons, e o problema de auto-valores é resolvido, gerando-se um novo conjunto de auto-funções φ_k , que é utilizado para se obter uma nova densidade eletrônica $\rho_2(\vec{r})$. Uma mistura adequada dessa nova densidade $\rho_2(\vec{r})$ com a antiga $\rho_1(\vec{r})$ é usada para construir o próximo hamiltoniano $\hat{H}_{KS_2}$, que resultará na próxima densidade $\rho_3(\vec{r})$, e assim por diante. Esse procedimento é repetido até que as densidades obtidas em dois ciclos consecutivos sejam iguais, dentro de um critério pré-estabelecido. Essa densidade final $\rho_0(\vec{r})$ é então assumida ser a densidade correta, do estado fundamental do sistema, a qual permite obter suas propriedades. Com o conhecimento de $\rho_0(\vec{r})$ e o auxílio das equações (3.24),(3.25) e (3.26) pode-se calcular a energia total do sistema da seguinte forma:

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \int \rho_0(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + 2 \int \int \frac{\rho_0(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}, \quad (3.27)$$

em que a energia de um sistema de partículas não interagentes é identificada como $\sum_{i=1}^N \varepsilon_i$. A equação (3.27) nos diz que E_0 , energia total do estado fundamental do sistema eletrônico, para uma configuração fixa dos íons, não é simplesmente a soma dos autovalores ε_i .

Para sistemas nos quais são considerados os efeitos de polarização de spin, a DFT é generalizada para levar em conta esses efeitos de modo que a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ é decomposta em duas parcelas, a densidade $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ dos elétrons com spin-up e a densidade $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ dos elétrons com spin-down, de modo que

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}). \quad (3.28)$$

O teorema de Hohenberg-Kohn é generalizado e a energia total do estado fundamental é um funcional variacional das duas densidades de spin, dado por:

$$E[\rho] = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = T_s[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + V_{ext}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}], \quad (3.29)$$

sendo que o termo de Hartree $V_H[\rho]$ é um funcional da densidade total, enquanto que os outros termos são funcionais das duas densidades parciais de spin. Nesse caso, as equações de Kohn-Sham são expressas por:

$$\hat{H}_{KS}\varphi_{k,\alpha}(\vec{r}) = \epsilon_{k,\alpha}\varphi_{k,\alpha}(\vec{r}), \quad (3.30)$$

em que α é o índice de spin e a densidade do sistema de N elétrons ficam expressas por

$$\rho_{k,\alpha}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \varphi_{k,\alpha}^*(\vec{r})\varphi_{k,\alpha}(\vec{r}), \quad (3.31)$$

e o potencial de troca-correlação deve ser obtido da derivada funcional

$$v_{xc,\alpha} = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\alpha}(\vec{r})}. \quad (3.32)$$

Essas equações são resolvidas autoconsistentemente, como descrito anteriormente. No entanto, nesse caso a densidade consiste de duas densidades de spin, portanto, existe um conjunto separado de orbitais de KS para cada uma das duas componentes de spin, no qual os dois conjuntos de equações precisam ser resolvidos. Devido aos graus de liberdade contidos na densidade de spin, as equações spin-polarizadas de Kohn-Sham frequentemente tem múltiplas soluções autoconsistentes que correspondem a diferentes configurações de spin, sendo muito exaustivo determinar qual dessas é o estado fundamental (estado de mais baixa energia) [39]. Dentro da teoria de KS, tanto para sistemas sem efeitos de polarização de spin como para sistemas spin-polarizados, é possível também utilizar-se correções relativísticas, assim, a equação que corresponde à equação de Schrödinger é substituída pela equação de Dirac. O esquema escalar relativístico, frequentemente usado, descreve a principal contração ou expansão de vários orbitais (devido às correções de Darwin). Nesse caso, o acoplamento spin-órbita é adicionado, se necessário, por teoria de perturbação [40].

A solução para o segundo problema, correspondente ao não conhecimento de uma forma exata para o funcional energia de troca e correlação, não é trivial mas, atualmente, existem várias aproximações para esse termo. A aproximação mais comum, e prática, é a chamada

aproximação da densidade local (LDA - *Local Density Approximation*). Nessa aproximação supõe-se que a contribuição do termo de troca-correlação de um volume infinitesimal seja dependente apenas da densidade local daquele volume. Apesar de simples, ela fornece resultados satisfatórios para uma grande variedade de sistemas, sendo amplamente utilizada na física da matéria condensada. No entanto, em alguns casos, a aproximação LDA não descreve muito bem os sistemas e o passo seguinte foi fazer com que a contribuição de troca-correlação de todo o volume infinitesimal não dependesse apenas da densidade local daquele volume, mas também da densidade nos volumes vizinhos, ou seja, incluindo a dependência do gradiente da densidade. Essa aproximação é chamada de aproximação do gradiente generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*) [41]. Aproximações desse tipo vêm sendo amplamente utilizadas na física de materiais e estão descritas brevemente nas próximas seções.

3.2.3 Aproximação da Densidade Local - LDA

O esquema de KS, que foi mostrado na seção anterior, é exato. Exceto pela utilização da aproximação de Born-Oppenheimer, nenhuma outra foi feita. Entretanto, foi negligenciado o fato de que não sabemos a forma correta do funcional de troca-correlação. O próximo objetivo é encontrar uma aproximação conveniente para o funcional energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$ para se obter a densidade eletrônica do estado fundamental. Uma aproximação que é largamente usada, e também é uma das mais simples, é a chamada aproximação da densidade local (LDA) (*Local Density Approximation*) [42]. A ideia da LDA é considerar que em um volume infinitesimal do sistema, o funcional E_{xc} desse volume possa ser trocado pela energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade local do sistema original e, em seguida, somar as contribuições de cada elemento de volume da seguinte maneira:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho) d\vec{r}, \quad (3.33)$$

em que a função $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho)$, não é um funcional, é a energia de troca e correlação, por elétron, no volume infinitesimal, de um gás homogêneo de elétrons de densidade ρ . Essa função pode ser decomposta em duas parcelas, uma relativa à densidade de energia de troca e outra à densidade de energia de correlação:

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho) = \varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) + \varepsilon_c^{\text{hom}}(\rho), \quad (3.34)$$

em que a obtenção da parcela relativa à densidade de energia de troca, para um gás de elétrons homogêneo, é um procedimento muito simples, uma vez que $\varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho)$ de um sistema de partículas homogênea é conhecido exatamente e possui a forma analítica (em unidades atômicas-

Rydberg):

$$\epsilon_x^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) = -3 \left[\frac{3}{8\pi} \right]^{1/3} [\rho(\vec{r})]^{1/3} \implies E_x^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = -3 \left[\frac{3}{8\pi} \right]^{1/3} \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r}. \quad (3.35)$$

Para a parcela relativa ao termo de correlação, uma forma exata para ϵ_c^{hom} não é conhecida, mesmo para um gás de elétrons homogêneo, mas foi obtida através de métodos quânticos computacionais de Monte Carlo [42, 43].

Dentro dessa aproximação também podemos utilizar o esquema para sistemas spin-polarizados, discutido anteriormente, e a aproximação é conhecida como LSDA (*Local Spin Density Approximation*). Como na LDA ou LSDA aproxima-se o sistema, localmente, por um gás de elétrons homogêneo, ela deve, a priori, ser válida para sistemas nos quais a densidade eletrônica varie muito lentamente. Para sistemas atômicos essa condição é raramente satisfeita sendo, na maior parte das vezes, seriamente violada. Entretanto a experiência mostra que para muitos sistemas cristalinos e moleculares ela fornece resultados extremamente úteis em muitas aplicações, tendo previsto e explicado várias propriedades dos estados fundamentais desses sistemas. Uma explicação plausível para esse sucesso está no fato de as ligações entre os átomos, nas moléculas e nos sólidos, ocorrer na região de *cauda* das funções de onda atômicas, onde a densidade de carga eletrônica varia pouco e aproximações de ordem zero para a obtenção dos espectros de energia são suficientes para descrever os sistemas. Esse sucesso foi responsável por atrair a atenção de pesquisadores, o que culminou no surgimento de novos funcionais para o termo de troca-correlação. Com isso, a DFT tornou-se um dos métodos mais utilizados na obtenção teórica da estrutura eletrônica dos sistemas. Existem, ainda, outros níveis de aproximação para a energia de troca-correlação que vão além da LSDA e a aproximação devida a Perdew, Burke e Ernzerhof [41], descrita na próxima seção, têm sido a escolha preferida para a descrição de sólidos em geral.

3.2.4 Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

Várias tentativas foram feitas no sentido de melhorar a aproximação local (LDA). Nesse sentido, além de considerar que, em um volume infinitesimal do sistema, o funcional E_{xc} pudesse ser trocado pela energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo, a ideia é introduzir, também, a taxa de variação da densidade. A primeira tentativa de tal método foi a expansão da densidade em gradientes, tal como em uma série de Taylor, mas aplicações de correções dessa forma não se mostraram eficientes, pois raramente aprimoravam os resultados da LDA [44]. No entanto, na década de 80, percebeu-se que as correções não precisavam necessariamente ter a forma de uma expansão em séries, mas podiam ser funções mais gerais da densidade, conhecidas como aproximações do gradiente generalizado (GGA), em que a expressão para o

funcional energia de troca e correlação assume a seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int f_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (3.36)$$

Existem vários tipos de aproximação GGA e para cada uma existe um tipo de função $f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$, que é uma função universal das densidades de spin-up e spin-down e de seus gradientes. A GGA mais popular é a que foi proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof, chamada GGA-PBE [41]. A expressão do funcional energia de troca e correlação nessa aproximação é

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = E_x^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] + E_c^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]. \quad (3.37)$$

O FUNCIONAL ENERGIA DE CORRELAÇÃO (E_c^{GGA}) é construído levando-se em consideração três condições:

1. No limite em que a densidade varia lentamente, a energia de correlação deve tender para sua expansão do gradiente (GEA - *Gradient expansion approximation*): $E_c^{GGA} \rightarrow E_c^{GEA}$.
2. No limite em que a densidade varia rapidamente, a energia de correlação deve tender para sua expressão da LDA: $E_c^{GGA} \rightarrow E_c^{LDA}$.
3. No limite de altas densidades, sob uma transformação de semelhança uniforme $[\rho(\vec{r}) \rightarrow \lambda^3 \rho(\lambda\vec{r})]$, a energia de correlação deve escalar para uma constante negativa: $E_c^{GGA} \rightarrow -\text{const.}$

O FUNCIONAL ENERGIA DE TROCA (E_x^{GGA}) é construído com base em 4 condições:

1. Sobre uma homotetia uniforme da densidade, como descrito no item 3 acima, a energia de troca deve escalar com λ : $E_x^{GGA}[\rho_{\lambda}] = \lambda E_x^{GGA}[\rho]$.
2. A energia de troca deve obedecer à relação de escalonamento de spin [45]:

$$E_x^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \frac{\{E_x^{GGA}[2\rho_{\uparrow}] + E_x^{GGA}[2\rho_{\downarrow}]\}}{2}.$$

3. A resposta linear, para pequenas variações da densidade em torno da densidade uniforme, deve ser a mesma que a da LDA.
4. O limite de Lieb-Oxford [46] deve ser satisfeito: $E_{xc}^{GGA} = 2,273 E_x^{LDA}$

Essas quatro condições levam ao fator de intensificação (*enhancement*) no termo de troca $\epsilon_x^{\text{hom}}(\rho)$:

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad \text{com } \mu \simeq 0,21952 \quad \text{e } \kappa \leq 0,804, \quad (3.38)$$

em que $s = |\nabla\rho|/(2\rho k_F)$, com $k_F^3 = 3\pi^2\rho$, é um gradiente adimensional da densidade.

A aproximação GGA-PBE retém as características corretas da LSDA e as combina com as características mais importantes, energeticamente, da não localidade da densidade, corrigida pelo gradiente.

3.3 Métodos para Resolver as Equações de KS

Existem vários e diferentes métodos para resolver as equações de Kohn e Sham. Os métodos diferem entre si quanto ao conjunto de funções de base em que são desenvolvidos os orbitais de KS e/ou com a escolha do tipo de aproximação utilizada para descrever o potencial. As funções de base mais comuns para se determinar a função de onda periódica de um elétron num sólido são as ondas planas. Mas essa base não é conveniente para descrever as variações rápidas que as funções de onda dos elétrons possuem em regiões próximas aos núcleos atômicos. A fim de superar essa dificuldade pode-se eliminar a presença dessas oscilações através do método de pseudopotenciais ou tomando um conjunto misto de funções de base, chamados métodos *all electrons* (AE). Esses dois tipos de métodos são duas importantes formas utilizadas para a realização de cálculos de primeiros princípios para a solução do problema de muitos corpos [47]. Nesta seção são apresentadas algumas peculiaridades de cada método, dando maior ênfase aos modelos de pseudopotencial e PAW (*Projector Augmented Waves*), utilizados neste trabalho.

3.3.1 Métodos All-Electron (AE)

Nos métodos AE, a função que descreve o potencial é do tipo atômica nas regiões esféricas, que envolvem os íons, e praticamente constante na região intersticial. Esse esquema foi proposto por Slater em 1937 [48], mas somente mais tarde é que se encontrou uma técnica matemática que o tornasse rapidamente convergente. Essa partição da célula primitiva é constituída por duas regiões distintas. A primeira delas, conhecida como região atômica, consiste de esferas, centradas nas posições atômicas, onde o potencial é essencialmente atômico e, portanto, esférico, onde as funções de onda são desenvolvidas em harmônicos esféricos. Na outra região, designada como região intersticial, onde o potencial varia lentamente, as funções de onda são desenvolvidas em ondas planas. A exigência de continuidade e diferenciabilidade das funções nas regiões de fronteira (superfície das esferas atômicas) dá origem às bases APW (*augmented plane waves*) [49, 50] e o potencial é chamado de *muffin-tin*. Exemplos dessa classe de métodos, amplamente utilizados hoje em dia, são os conhecidos FP-LAPW (*full-potential linearized augmented plane waves*) e APW+lo (*augmented plane waves+local orbitals*) [51].

3.3.2 Métodos de Pseudopotencial

Esse método baseia-se no fato de que muitas propriedades físicas e químicas de sistemas moleculares e cristalinos dependem, com boa aproximação, da distribuição dos elétrons de valência, responsáveis pelas ligações químicas. Os chamados elétrons de caroço e semi-caroço¹ não par-

¹ Os elétrons da região de semi-caroço são localizados e polarizáveis.

ticipam efetivamente das ligações químicas. Esses elétrons estão fortemente localizados em torno do núcleo, e suas funções de onda têm pouca superposição (*overlapping*) com as funções de onda dos átomos vizinhos. Dessa forma, a distribuição eletrônica nessa região praticamente não muda quando os átomos são postos em diferentes ambientes.

Em um cristal é difícil descrever convenientemente os estados dos elétrons de caroço, enquanto que os estados dos elétrons de valência são apropriadamente descritos por uma expansão de ondas planas, pois estão sujeitos a um potencial muito mais suave do que os elétrons do caroço. Com o intuito de superar a aproximação *muffin-tin* do potencial, Herring [52], em 1940, propôs que as funções de onda dos elétrons de valência fossem construídas como uma combinação linear de ondas planas e de funções atômicas e, por construção, através de uma escolha apropriada dos coeficientes da expansão, essas funções de onda seriam ortogonais aos estados de caroço. Esse método é conhecido como OPW (*Orthogonalized Plane Wave*). O passo posterior foi remover completamente os estados de caroço, substituindo sua ação por um pseudopotencial. Entretanto, esse pseudopotencial precisa ser construído de maneira a representar adequadamente as propriedades de ligação do potencial verdadeiro.

De forma simplificada, os métodos de pseudopotencial consistem em admitir que: *i*) os estados de caroço não são fundamentais para a descrição das ligações químicas; *ii*) uma boa descrição das funções de onda de valência, dentro da região de caroço, não é crucial. Ao invés disso, toda a informação da região de caroço é feita através de uma pseudo-função de onda suave e sem nós, a qual não é solução do problema atômico original.

No método de pseudopotencial dois passos são importantes. O primeiro consiste em remover os elétrons de caroço dos cálculos e considerar que os elétrons de valência sentem um potencial efetivo, resultado de sua interação com o núcleo mais os elétrons de caroço, ou seja, um potencial blindado ou iônico. O segundo passo impõe que a interação íon-elétron é totalmente descrita por um pseudopotencial suave, ou seja, a solução da equação de Kohn-Sham atômica, para um pseudopotencial, é a pseudo-função de onda, que é diferente da verdadeira função de onda. Entretanto, essa pseudo-função é construída de tal forma a reproduzir o mesmo espectro de energia e as mesmas funções de onda atômicas de um cálculo AE. Uma das grandes vantagens dessa técnica é a existência de um número menor de elétrons (só valência) e, conseqüentemente, menos auto estados para serem calculados através das equações de Kohn-Sham. Na prática isso representa menos tempo de cálculo, uma variável importante no estudo de sistemas com um número grande de átomos.

Existem dois critérios que determinam a qualidade de um pseudopotencial: suavidade (*soft-ness*) e transferibilidade (*transferability*). O primeiro critério diz respeito à quantidade de ondas planas na sua base, ou seja, um pseudopotencial que precisa de poucas ondas planas para descrevê-lo é denominado de *soft*. A transferabilidade significa que apesar do pseudopotencial

ter sido contruído em um estado atômico, ele pode ser usado em ambientes químicos diferentes como, por exemplo, na descrição de uma molécula ou um sólido.

Em 1979, Hamann, Schlüter e Chiang (HSC) desenvolveram pseudopotenciais denominados de **norma conservada** [53]. Algumas importantes exigências são seguidas para a construção desse tipo de pseudopotencial: *i*) os autovalores das pseudo-funções de onda devem coincidir com os das funções de onda AE para uma dada configuração eletrônica do átomo; *ii*) a carga contida dentro de uma região do átomo, delimitada por um raio de corte (r_c), para o pseudopotencial e para a função de onda, para todos os elétrons, deve ser a mesma. Para isso, a integral da carga dentro de r_c , calculada a partir do pseudopotencial, deve ser igual à carga real total nessa região.

Após os desenvolvimentos dos pseudopotenciais de HSC, outros autores - Kerker (1980) [54], Rappe *et al.* (1990)(RRKJ) [55], Troullier e Martins (1991) [56] e Lin et al (1993) [57] - propuseram, a partir de cálculos de primeiros princípios, novas formas de geração de pseudopotenciais de norma conservada, obedecendo as exigências citadas acima.

Em 1990, Vanderbilt [58, 59] introduziu um novo tipo de pseudopotencial denominado *ultrasoft* (US-PP), que relaxa as condições requeridas no pseudopotencial de norma conservada. Ao invés de representar a função de onda de valência de forma completa por ondas planas, que para alguns casos exige um número muito grande delas, apenas uma pequena porção é calculada. Isso permite reduzir substancialmente a energia de corte² do cálculo e, conseqüentemente, o número de ondas planas utilizadas. Algumas consequências dessa aproximação são: *i*) para o cálculo da densidade eletrônica é necessário adicionar a parte perdida na aproximação; *ii*) devido ao afrouxamento nas condições da norma conservada, os autoestados não são mais ortonormais, sendo necessário introduzir uma matriz de superposição na equação de autovalores; *iii*) a parte não local do pseudopotencial se torna dependente da densidade. Apesar dessas consequências, os pseudopotenciais *ultrasoft* permitem obter resultados acurados para certas propriedades de determinados sistemas, além de permitir cálculos mais rápidos.

3.3.3 Método PAW

Em 1994, P.B. Blöchl [60] desenvolveu o método PAW (*Projector Augmented-wave*), que combina a versatilidade do método FP-LAPW [51], utilizado no cálculo AE, com o método de pseudopotencial e a expansão em ondas planas. Apesar desse método, em seu formalismo ser muito similar ao método dos pseudopotenciais ultra-suaves, existem diferenças fundamentais entre eles. No método de pseudopotencial modifica-se a função de onda dentro de uma região

²A energia de corte está relacionada ao truncamento em um número finito de termos na expansão de ondas planas.

de raio r_c (raio de corte) próxima ao núcleo, eliminando suas singularidades nessa região. No método PAW os raios de corte são menores que os considerados nos pseudopotenciais. Sendo o raio de corte do potencial PAW menor do que o utilizado pelos métodos de pseudopotencial, a expansão em ondas planas da função de onda deverá ter uma energia de corte maior. Na prática, o custo computacional pode não ser muito diferente entre um método e outro, porém, sempre maior com o método PAW. No entanto, para sistemas em que o ambiente difere bastante do ambiente atômico, o método do pseudopotencial se torna menos preciso. Por outro lado, o método PAW mantém características dos métodos AE, mas usa uma decomposição da função de onda total ($|\Psi_n\rangle$) em termos de pseudo-funções de onda suaves ($|\tilde{\Psi}_n\rangle$), além de considerar as contribuições localizadas dentro da região do caroço, que variam bruscamente na região do núcleo (as esferas *muffin tin*, na linguagem do APW). A transformação entre as funções é definida como

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_{\ell m \varepsilon}^{\text{sítio}} (|\phi_{\ell m \varepsilon}\rangle - |\tilde{\phi}_{\ell m \varepsilon}\rangle) c_{\ell m \varepsilon}, \quad (3.39)$$

em que $\phi_{\ell m \varepsilon}$ são funções de onda AE parciais, centradas em um dado sítio, e $\tilde{\phi}_{\ell m \varepsilon}$ são pseudo-funções parciais, coincidentes com as funções AE fora das chamadas esferas PAW de raio r_c , com continuidade e diferenciabilidade nas superfícies das esferas PAW. Os índices ℓ e m representam os números quânticos de momento angular e magnético, respectivamente, e ε um dado valor de energia. O caráter da pseudo-função em um dado sítio (ou em um dado átomo) é obtido a partir de sua combinação com a função projetora

$$c_{\ell m \varepsilon} = \langle \tilde{p}_{\ell m \varepsilon} | \tilde{\Psi}_n \rangle. \quad (3.40)$$

Dessa forma, as funções de onda no interior da esfera PAW podem ser determinadas a partir das equações

$$\begin{cases} |\tilde{\Psi}_n\rangle^{\text{esfera}} = \sum_{\ell m \varepsilon} (|\tilde{\phi}_{\ell' m' \varepsilon'}\rangle) c_{\ell m \varepsilon}; \\ |\Psi_n\rangle^{\text{esfera}} = \sum_{\ell m \varepsilon} (|\phi_{\ell' m' \varepsilon'}\rangle) c_{\ell m \varepsilon}, \end{cases} \quad (3.41)$$

em que $\langle \tilde{p}_{\ell m \varepsilon} | \tilde{\phi}_{\ell' m' \varepsilon'} \rangle = \delta_{\ell, \ell'} \delta_{m, m'} \delta_{\varepsilon, \varepsilon'}$.

Na região próxima ao núcleo atômico, onde as funções de onda oscilam muito, é inviável a descrição do sistema a partir de ondas planas, pois seria necessário um número de ondas planas muito grande para uma descrição apropriada. Por esse motivo, nessas regiões aplica-se expansões em orbitais atômicos que descrevem de forma satisfatória a estrutura nodal das funções de onda. Já para regiões mais distantes do núcleo atômico, onde o comportamento da função de onda é mais suave, a descrição é feita convenientemente a partir da expansão em ondas planas.

De forma resumida, podemos escrever a função de onda AE a partir de uma transformação linear ($\mathcal{T}$) da pseudo-função, dada pelas equações,

$$|\Psi_n\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\Psi}_n\rangle; \quad (3.42)$$

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_{\ell m \varepsilon}^{\text{sítio}} (|\phi_{\ell m \varepsilon}\rangle - |\tilde{\phi}_{\ell m \varepsilon}\rangle) \langle \tilde{p}_{\ell m \varepsilon}|. \quad (3.43)$$

A principal ideia do método PAW é escrever a função de onda total de valência Ψ como uma combinação de três funções:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + |\Psi^1\rangle - |\tilde{\Psi}^1\rangle. \quad (3.44)$$

Essa ideia está representada, esquematicamente, na figura 3.1, na qual mostramos a função Ψ como uma combinação de três funções:

Figura 3.1: Função de onda total de valência Ψ (linha contínua) em termos de três componentes: $\tilde{\Psi}$ (linha tracejada), Ψ^1 (linha traço-ponto) e $\tilde{\Psi}^1$ (linha traço-três pontos). A posição atômica está na origem e $r < r_c$ indica a região de caroço ou região aumentada (*augmented region*) e $r > r_c$ é a região intersticial. Essa representação esquemática mostra a principal ideia do método PAW na construção da função de onda total: $\Psi = \tilde{\Psi} + \Psi^1 - \tilde{\Psi}^1$.

- $\tilde{\Psi}$: suave em toda a região e exata na região intersticial, ou seja, fora da região de caroço ou região aumentada ($r < r_c$);
- Ψ^1 : exata na região aumentada ($r < r_c$), incorporando toda estrutura nodal da função exata, e suave, tendendo a zero, na região intersticial;
- $\tilde{\Psi}^1$: suave em toda região, sendo idêntica à Ψ^1 na região intersticial e à $\tilde{\Psi}$ na região aumentada.

Os estados de caroço $|\phi_c\rangle$ são decompostos de uma maneira similar aos de valência. Eles possuem três contribuições: uma pseudo-função de onda de caroço $|\phi_c\rangle$, idêntica aos estados verdadeiros fora da região aumentada e uma continuação suave dentro; uma onda parcial AE $|\varphi_c\rangle$ que é idêntica aos estados de caroço AE $|\phi^c\rangle$ e é expressa como funções radiais multiplicadas por harmônicos esféricos; e uma pseudo-onda parcial de caroço, que é idêntica aos pseudoestados de caroço $|\tilde{\phi}^c\rangle$, mas representadas também como funções radiais multiplicadas por harmônicos esféricos. Dessa maneira, os estados de caroço são expressos na forma

$$|\phi^c\rangle = |\tilde{\phi}^c\rangle + |\varphi^c\rangle - |\tilde{\varphi}^c\rangle. \quad (3.45)$$

Ao contrário dos estados de valência, não são necessárias funções projetoras para os estados de caroço. Além disso, os estados de caroço são importados do átomo isolado. Portanto, no método PAW também se tem uma divisão do espaço, assim como no LAPW, e a função de onda AE é decomposta em termos de uma pseudo-função de onda suave mais uma contribuição localizada. A função de onda AE (verdadeira) e a pseudofunção de onda são relacionadas por uma transformação linear, dada pela equação (3.39). Apesar de não ser estritamente necessário, o método PAW congela os orbitais de caroço em uma configuração de referência, funcionando apenas para os estados de valência, exatamente como no método de pseudopotencial. Por isso, todos os métodos de pseudopotenciais podem ser utilizados no PAW. Até o presente, o método PAW parece ser um dos métodos mais poderosos para os cálculo de estrutura eletrônica de cristais, pois combina a eficiência dos pseudopotenciais com a precisão dos métodos baseados no APW, sendo a metodologia utilizada neste trabalho. O método PAW é uma abordagem geral, possuindo o APW como um caso particular [61] e o método de pseudopotenciais como uma aproximação bem definida [62].

3.4 Propriedades Termodinâmicas

A metodologia exposta até o momento é utilizada para descrever um cristal como sendo constituído por uma rede estática (aproximação de Born-Oppenheimer), desse modo, todas as propriedades obtidas a partir dessa metodologia são independentes da temperatura. É bem sabido

que a Terra apresenta um gradiente de temperatura elevado, que atinge milhares de Kelvin nas regiões do manto superior e inferior, podendo chegar a temperaturas de até 6000 K no núcleo. Assim, a inclusão de efeitos térmicos nas simulações de minerais do manto é desejável e pode modificar os resultados obtidos a partir de cálculos estáticos.

Dentro da aproximação adiabática, os graus de liberdade associados ao movimento dos íons e elétrons são independentes. Nesse contexto, o movimento iônico é desprezado e apenas o movimento eletrônico é levado em conta. Entretanto, para a incorporação de efeitos térmicos, deve-se considerar também o movimento dos núcleos atômicos, descritos por um hamiltoniano iônico, como dado na equação (3.5), que contém a energia cinética dos íons sujeitos à uma energia potencial devida aos elétrons do sistema. Se não há forças agindo sobre os íons, o cristal está em equilíbrio e podemos considerar que o movimento dos íons está restrito devido ao potencial criado pelos elétrons e que, ao redor da posição de equilíbrio, esse movimento é oscilatório.

De acordo com a mecânica estatística, os níveis de energia de um sistema determinam completamente suas funções termodinâmicas, em particular, a energia livre de Helmholtz, que é expressa por:

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (3.46)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura e Z a função de partição, que é a soma de todos os fatores de Boltzmann correspondentes a todos os níveis de energia possíveis do sistema, essa função Z é expressa da seguinte forma:

$$Z = \sum_n \exp \left[-\frac{\epsilon_n}{k_B T} \right], \quad (3.47)$$

sendo ϵ_n os autovalores do operador energia. Os núcleos atômicos, sendo muito mais pesados que os elétrons, realizam um movimento oscilatório ao redor de suas posições de equilíbrio, de tal forma que pode-se aproximar a interação entre os íons por um potencial harmônico. Assim, se considerarmos o sólido como um conjunto de osciladores independentes, os autovalores de energia de um oscilador, com frequência ω são

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (3.48)$$

e, com a utilização das equações (3.46), (3.47) e (3.48), sua energia livre é expressa por:

$$F_i = \frac{1}{2} \hbar \omega_i + k_B T \ln \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right] \right\}. \quad (3.49)$$

Para uma rede cristalina com modos normais de vibração ω_i , $\sum_i F_i$ nos dá a parcela da energia livre associada com a vibração do sistema. A energia livre total inclui também a parcela da

energia DFT da rede estática, na qual os íons ocupam sua posição de equilíbrio. Assim, pode-se escrever a energia livre de Helmholtz como:

$$F(V, T) = E(V) + \frac{1}{2} \sum_{q,i} \hbar \omega_{q,i}(V) + k_B T \sum_{q,i} \ln \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\hbar \omega_{q,i}(V)}{k_B T} \right] \right\}, \quad (3.50)$$

em que q são vetores do espaço recíproco. Nessa expressão, o segundo e o terceiro termos do lado direito da equação são a energia de ponto zero e a energia térmica do sistema, respectivamente, enquanto $E(V)$ é a energia interna estática do sistema, calculada através da DFT, cuja metodologia foi descrita na seção anterior. Essa maneira de se introduzir efeitos térmicos é conhecida como aproximação quase-harmônica (QHA - Quasi-Harmonic Approximation), ela possibilita o cálculo da energia livre de Helmholtz do sistema e, assim, a determinação de todas as propriedades termodinâmicas, desde que o acoplamento elétron-fônon seja desprezível. Na abordagem quase-harmônica, as frequências de vibração e a estrutura do cristal, por construção, estão relacionadas somente com o volume, independentemente da temperatura. Essa relação é estabelecida por cálculos estáticos, na aproximação de Born-Oppenheimer, que otimizam as estruturas do cristal para um conjunto de valores de pressão. As frequências de vibração são então calculadas para cada uma dessas estruturas (volumes), e nenhuma delas muda com a temperatura, apenas a pressão é que muda com a temperatura nesses volumes.

3.4.1 Cálculo de Fônons por Primeiros Princípios

O cálculo da energia livre de Helmholtz, equação (3.50), dentro da aproximação quase-harmônica, requer o conhecimento da energia interna estática do sistema, $E(V)$, e das frequências de vibração (fônons) do cristal [63]. Vamos considerar um cristal com N átomos por célula unitária e que $u_\alpha(\ell\kappa)$ seja o deslocamento na direção α , do átomo κ , na célula ℓ . Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, os graus de liberdade associados ao movimento dos íons e dos elétrons são independentes. Nesse contexto, as propriedades dinâmicas da rede são determinadas pelo potencial a que os íons estão sujeitos, $\mathcal{U}$, que é criado pelo sistema eletrônico para a configuração nuclear $\mathcal{R}$. Para descrever o movimento iônico em torno dessa posição de equilíbrio, podemos desenvolver essa energia potencial em uma série de Taylor em potências dos deslocamentos $u_\alpha(\ell\kappa)$ dos íons:

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}_0 + \sum_{\ell\kappa\alpha} \left. \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial u_\alpha(\ell\kappa)} \right|_0 u_\alpha(\ell\kappa) + \frac{1}{2} \sum_{\ell\kappa, \ell'\kappa'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa') u_\alpha(\ell\kappa) u_\beta(\ell'\kappa') + \dots, \quad (3.51)$$

em que $\mathcal{U}_0$ é o valor da energia potencial na posição de equilíbrio e

$$\Phi_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa') = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{U}}{\partial u_\alpha(\ell\kappa) \partial u_\beta(\ell'\kappa')} \right|_0. \quad (3.52)$$

O primeiro termo na equação (3.51) é uma constante, podendo ser considerada nula. O segundo termo é a força em cada átomo e, portanto, também nula na configuração de equilíbrio. Na aproximação harmônica, termos de ordem superior aos quadráticos não são considerados na expansão e tem-se que

$$\mathcal{U}^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\ell\kappa, \ell'\kappa'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa') u_{\alpha}(\ell\kappa) u_{\beta}(\ell'\kappa'). \quad (3.53)$$

Pode-se, então, escrever a equação de movimento para os íons [63]

$$\mathbf{M}_{\kappa} \ddot{\mathbf{u}}_{\alpha}(\ell\kappa) = \sum_{\ell'\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa') u_{\beta}(\ell'\kappa'), \quad (3.54)$$

em que $\mathbf{M}_{\kappa}$ é a massa do κ -ésimo átomo, $\alpha = x, y, z$, Φ é a matriz de constantes de forças interatômicas, com $\Phi_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa')$ representando a constante de força linear negativa em um átomo $(\ell\kappa)$ na direção α , devido a um deslocamento do átomo $(\ell'\kappa')$ na direção β . Devido à simetria de translação, podemos deslocar a origem do sistema e a matriz de constantes de força pode ser escrita como:

$$\Phi_{\alpha\beta}(\ell\kappa, \ell'\kappa') = \Phi_{\alpha\beta}(0\kappa, (\ell' - \ell)\kappa') \quad (3.55)$$

e a equação (3.54) fica

$$\mathbf{M}_{\kappa} \ddot{\mathbf{u}}_{\alpha}(\ell\kappa) = \sum_{\ell'\kappa'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(0\kappa, \ell'\kappa') u_{\beta}(\ell'\kappa'). \quad (3.56)$$

Para resolver essa equação, supomos que as soluções para as equações de movimento sejam na forma de ondas planas e, assim, o deslocamento $u_{\alpha}(\ell\kappa)$ é dado por:

$$u_{\alpha}(\ell\kappa) = \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa}}} \sum_{\mathbf{q}} U_{\alpha}(\mathbf{q}, \kappa) \exp \{i[\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}(\ell) - \omega t]\}, \quad (3.57)$$

em que $\mathbf{x}(\ell)$ é o vetor posição de equilíbrio da ℓ -ésima célula unitária, $\mathbf{q}$ é um vetor do espaço recíproco e $U_{\alpha}(\mathbf{q}, \kappa)$ não depende de ℓ . Substituindo essa solução na equação (3.56), tem-se

$$\omega^2 U_{\alpha}(\mathbf{q}, \kappa) = \sum_{\kappa'\beta} D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) U_{\beta}(\mathbf{q}, \kappa'), \quad (3.58)$$

cujas soluções não triviais são obtidas solucionando-se o determinante

$$|D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'|\mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'}| = 0. \quad (3.59)$$

Nessa expressão, $D_{\alpha\beta}$ é a matriz dinâmica do sistema, ela é dada por:

$$D_{\alpha\beta}(\kappa\kappa'|q) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta}(0\kappa, \ell' \kappa') \exp[iq \cdot x(\ell')]. \quad (3.60)$$

A matriz dinâmica é uma matriz hermitiana de ordem $3N \times 3N$, por isso, possui $3N$ autovalores reais, correspondentes aos $3N$ graus de liberdade da célula unitária com N átomos. Autovalores (ω^2) reais constitui uma condição necessária (mas não suficiente) para o cristal ser considerado estável. As frequências de vibração de um cristal, necessárias para se construir a energia livre de Helmholtz na equação (3.50), podem ser obtidas diagonalizando-se a matriz dinâmica, dada pela equação (3.59). Devemos, então, calcular essa matriz para obter as propriedades termodinâmicas do cristal.

Dentro do formalismo descrito acima, o cálculo *ab-initio* da matriz dinâmica pode ser feito diretamente deslocando-se um átomo da célula e calculando as forças que aparecem em todos os átomos do sistema através do teorema de Hellman-Feynman. Entretanto, esse método requer a utilização de supercélulas grandes o suficiente para que os valores dos elementos $\Phi_{\alpha\beta}(0\kappa, \ell' \kappa')$, nas bordas da célula, possam ser desprezados. Além disso, podem ser necessários muitos deslocamentos para se calcular as forças em todos os átomos. Por exemplo, numa estrutura com uma base de 30 átomos são necessários 51 deslocamentos, ou seja, 51 cálculos de estrutura eletrônica, mostrando que esse método é inviável para se estudar fônons de cristais que apresentam estruturas cristalinas com redes de baixa simetria e uma base com um número grande de átomos. Uma alternativa é a utilização da teoria de perturbação do funcional da densidade (DFPT - *Density Functional Perturbation Theory*) [64]. Esse foi o método usado neste trabalho.

Como visto anteriormente, equação (3.5), a energia eletrônica total $E(\mathcal{R})$ se comporta como uma energia potencial ³ para o hamiltoniano nuclear. A aproximação harmônica transforma esse hamiltoniano em um sistema de osciladores harmônicos independentes e, em torno dessa configuração de equilíbrio, podemos desenvolver essa energia potencial em uma série, dada por:

$$E(\mathcal{R}) = E^0(\mathcal{R}) + \sum_I \frac{\partial E(\mathcal{R})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{R}_I + \frac{1}{2} \sum_I \sum_J \frac{\partial^2 E(\mathcal{R})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} d\vec{R}_I d\vec{R}_J + \dots, \quad (3.61)$$

em que as derivadas de primeira ordem constituem as forças de Hellmann-Feynman, dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\mathcal{R})}{\partial \vec{R}_I} &= -\mathcal{F}_I = \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \left\{ \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \int \rho_{\mathcal{R}}(\vec{r}) v_{\text{ext}}(\vec{r}; \vec{R}_I) d\vec{r} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \iint \frac{\rho_{\mathcal{R}}(\vec{r}) \rho_{\mathcal{R}}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{\text{xc}} \right\} = \int \rho_{\mathcal{R}}(\vec{r}) \frac{\partial v_{\text{ext}}(\vec{r}; \vec{R}_I)}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r}, \end{aligned} \quad (3.62)$$

em que utilizamos a equação (3.27). O potencial externo v_{ext} compreende as energias potenciais das interações elétron-íon (v_{en}) e íon-íon (v_{nn}), respectivamente. Podemos notar que as forças

³Denotado na equação (3.51) por $\mathcal{U}$.

de Hellmann-Feynman $\mathcal{F}_I$, ou as derivadas de primeira ordem da energia eletrônica em relação às posições nucleares, não dependem de nenhuma derivada da densidade de carga $\rho_{\mathcal{R}}(\vec{r})$, que é a densidade eletrônica do estado fundamental correspondente à configuração $\mathcal{R}$. Na posição de equilíbrio geométrico do sistema, todas as forças que agem em cada um dos íons são nulas. As derivadas de segunda ordem compõem a matriz dinâmica do sistema e são obtidas derivando-se as forças de Hellmann-Feynman com relação às coordenadas nucleares, da seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 E(\mathcal{R})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} = -\frac{\partial \mathcal{F}_I}{\partial \vec{R}_J} = \int \frac{\partial \rho_{\mathcal{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_J} \frac{\partial v_{\text{en}}(\vec{r}; \vec{R}_I)}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} + \int \rho_{\mathcal{R}}(\vec{r}) \frac{\partial^2 v_{\text{en}}(\vec{r}; \vec{R}_I)}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} d\vec{r} + \frac{\partial E_{\text{nn}}(\mathcal{R})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J}. \quad (3.63)$$

As frequências ω dos modos normais de vibração da rede e os deslocamentos nucleares, indicados por U_J^β , da β -ésima componente cartesiana do J -ésimo átomo na célula, são fornecidas pelas equações seculares

$$\sum_{J\beta} (C_{IJ}^{\alpha\beta} - M_I \omega^2 \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta}) U_J^\beta = 0, \quad (3.64)$$

em que $C_{IJ}^{\alpha\beta}$ são as componentes da matriz de constantes das forças interatômicas dadas por

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E(\mathcal{R})}{\partial \vec{R}_{I\alpha} \partial \vec{R}_{J\beta}} = -\frac{\partial \mathcal{F}_{I\alpha}}{\partial \vec{R}_{J\beta}}. \quad (3.65)$$

Para se calcular os elementos da matriz dinâmica do sistema, podemos notar das equações (3.63) e (3.65) que é necessário somente o conhecimento da densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_{\mathcal{R}}(\vec{r})$, e de sua resposta linear, $\frac{\partial \rho_{\mathcal{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I}$, devido à distorção na geometria nuclear. De maneira geral, a derivada de ordem $(2n+1)$ da energia depende apenas de derivadas até ordem n da densidade de carga (teorema $(2n+1)$) [65–67]. $\frac{\partial \rho_{\mathcal{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I}$ pode ser calculada ou por um processo auto-consistente ou pela minimização direta da derivada de segunda ordem da energia, escrita como um funcional de $\frac{\partial \rho_{\mathcal{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I}$. Por causa dessa característica, surgiu a possibilidade de se obter os espectros de fônons introduzindo-se um comportamento perturbativo na DFT, dando origem à DFPT. Isso é feito introduzindo uma correção de primeira ordem, autoconsistente, no potencial autoconsistente de Kohn-Sham V_{scf}^0 . O procedimento utilizado segue o da teoria de perturbação, no qual a perturbação a ser considerada é a variação da estrutura iônica do sistema. Todas as funções alteradas são consideradas diferenciáveis com relação aos parâmetros variados (posições nucleares) e identificados por $\lambda = \{\lambda_i\}$, com $\{\lambda_i\} = \{\vec{R}_I\}$ e $\lambda \ll 1$. A equação de autovalores não perturbada do sistema eletrônico é dada por:

$$\hat{H}_{\text{KS}} \Psi_n^0(\lambda) = \hat{H}^0 \Psi_n^0(\lambda) = \left[-\nabla_r^2 + \hat{V}_{\text{scf}}^0(\lambda) \right] \Psi_n^0(\lambda) = \epsilon_n^0(\lambda) \Psi_n^0(\lambda) \quad (3.66)$$

e, se a alteração no potencial externo for $\Delta \hat{V}_{\text{scf}}$, a equação decorrente dessa perturbação será

$$\left[\hat{H}_{KS} + \lambda \Delta \hat{V}_{scf}(\lambda) \right] \Psi_n(\lambda) = \epsilon_n(\lambda) \Psi_n(\lambda), \quad (3.67)$$

na qual $\Psi_n(\lambda)$ são as novas autofunções normalizadas e $\epsilon_n(\lambda)$ os novos autovalores.

A variação no potencial autoconsistente, nas autofunções e nos autovalores é descrita em termos de uma expansão dos elementos originais, em termos dos parâmetros variados, tal que

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{V}_{scf}(\lambda) = \hat{V}_{scf}^0 + \lambda \Delta \hat{V}_{scf} = \hat{V}_{scf}^0(\vec{r}) + \lambda \left. \frac{\partial \hat{V}_{scf}^0(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} \right|_0 = \hat{V}_{scf}^0(\vec{r}) + \lambda \hat{V}_{scf}^{(1)}; \\ \Psi_n(\lambda) = \Psi_n^0 + \lambda \Delta \Psi_n = \Psi_n^0(\vec{r}) + \lambda \left. \frac{\partial \Psi_n^0(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} \right|_0 = \Psi_n^0(\vec{r}) + \lambda \Psi_n^{(1)}; \\ \epsilon_n(\lambda) = \epsilon_n^0 + \lambda \Delta \epsilon_n = \epsilon_n^0(\vec{r}) + \lambda \left. \frac{\partial \epsilon_n^0(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} \right|_0 = \epsilon_n^0(\vec{r}) + \lambda \epsilon_n^{(1)}. \end{array} \right. \quad (3.68)$$

Como a densidade eletrônica é escrita em termos das funções de onda, então podemos escrever que

$$\rho(\lambda) = \rho_0(\vec{r}) + \lambda \left. \frac{\partial \rho_0(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} \right|_0 = \rho_0(\vec{r}) + \lambda \rho^{(1)}, \quad \text{com} \quad \rho_0 = \sum_{n=1}^N \Psi_n^{0*} \Psi_n^0 \quad (3.69)$$

e obter, então, a expressão para a resposta linear na densidade eletrônica

$$\rho^{(1)} = \left. \frac{\partial \rho_0(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} \right|_0 = 4 \mathcal{R}e \sum_{n=1}^{N/2} \Psi_n^{0*} \Psi_n^{(1)} = 4 \mathcal{R}e \sum_{n=1}^{N/2} \Psi_n^{0*} \left. \frac{\partial \Psi_n^0(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} \right|_0, \quad (3.70)$$

em que podemos descartar a restrição para manter apenas a parte real, pois como o hamiltoniano não perturbado é invariante sob reversão temporal, as autofunções são reais. Assim, para o cálculo do espectro de fônons de um cristal, dentro da DFPT, precisamos obter a resposta linear na densidade eletrônica, que por sua vez depende do cálculo da derivada das autofunções de $\hat{H}^0$ com respeito às coordenadas nucleares. Como as funções Ψ_n^0 e Ψ_n são normalizadas, então, utilizando a equação (3.68), para Ψ_n , temos que

$$\int \Psi_n^{0*}(\vec{r}) \Psi_n^{(1)} d\vec{r} + \int \Psi_n^{(1)*} \Psi_n^0(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \Rightarrow \int \Psi_n^{0*}(\vec{r}) \Psi_n^{(1)} d\vec{r} = \int \Psi_n^{(1)*} \Psi_n^0(\vec{r}) d\vec{r} = 0, \quad (3.71)$$

ou seja, escolhemos o gauge em que Ψ_n^0 e $\Psi_n^{(1)}$ são ortogonais. Substituindo as expressões linearizadas (3.68) na equação (3.67), obtemos

$$\left(\hat{H}^0 + \lambda \hat{V}_{scf}^{(1)} \right) \left(\Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^{(1)} \right) = \left(\epsilon_n^0 + \lambda \epsilon_n^{(1)} \right) \left(\Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^{(1)} \right), \quad (3.72)$$

e separando os termos de ordem zero e de primeira ordem em λ , temos as equações

$$\lambda^0 \Rightarrow \hat{H}^0 \Psi_n^0 = \epsilon_n^0 \Psi_n^0. \quad (3.73)$$

$$\lambda^1 \Rightarrow \hat{H}^0 \Psi_n^{(1)} + \hat{V}_{\text{scf}}^{(1)} \Psi_n^0 = \epsilon_n^0 \Psi_n^{(1)} + \epsilon_n^{(1)} \Psi_n^0 \quad (3.74)$$

Da equação (3.74) obtemos as variações de primeira ordem nos autovalores

$$\epsilon_n^{(1)} = \int \Psi_n^{0*} \hat{V}_{\text{scf}}^{(1)} \Psi_n^0 d\vec{r}, \quad (3.75)$$

em que levou-se em conta a ortogonalidade expressa na equação (3.71). O termo de ordem zero, expresso nas equações (3.73), são as equações de KS. A correção de primeira ordem, expressa nas equações (3.74), pode ser reescrita na forma:

$$(\hat{H}^0 - \epsilon_n^0) \Psi_n^{(1)} = -(\hat{V}_{\text{scf}}^{(1)} - \epsilon_n^{(1)}) \Psi_n^0, \quad (3.76)$$

a qual é conhecida como equação de Sternheimer. Dela pode-se determinar a correção de primeira ordem $\Psi_n^{(1)}$ para a função de onda. Porém, a solução dessa equação requer a inversão do operador $(\hat{H}^0 - \epsilon_n^0)$, que não pode ser aplicado em um autoestado de $\hat{H}^0$, visto que ϵ_n^0 é autovalor de $\hat{H}^0$. Uma das técnicas para se determinar diretamente $\Psi_n^{(1)}$ é expandi-la na base ortogonal e completa formada pelo conjunto $\{\Psi_n^0\}$ das autofunções que são soluções do hamiltoniano de KS não perturbado. Podemos, porém, primeiramente separar essas funções de onda em dois subespaços, as pertencentes ao subespaço paralelo $\mathbb{I}_{\parallel} \equiv \mathbb{I}_v$, ou dos estados ocupados de KS, e as pertencentes ao subespaço perpendicular $\mathbb{I}_{\perp} \equiv \mathbb{I}_c$, ou dos estados desocupados de KS, tal que

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{j \in \mathbb{I}_v} C_{nj_v}^{(1)} \Psi_{j_v}^0 + \sum_{j \in \mathbb{I}_c} C_{nj_c}^{(1)} \Psi_{j_c}^0. \quad (3.77)$$

Projetando a equação de Sternheimer no subespaço das autofunções dos estados desocupados, usando o operador projeção $\hat{P}_c$, ela pode ser escrita da forma:

$$(\hat{H}^0 - \epsilon_n^0) \hat{P}_c \Psi_n^{(1)}(\vec{r}) = -\hat{P}_c \hat{V}_{\text{scf}}^{(1)} \Psi_n^0(\vec{r}), \quad (3.78)$$

em que usou-se a propriedade de que $\hat{P}_c$ comuta com $\hat{H}^0$. A vantagem dessa expressão em relação à equação (3.76) é que, tendo sido removida a singularidade, e aplicando o operador $\hat{P}_c$, pode-se escrever

$$\left. \frac{\partial \Psi_v^0(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} \right|_0 = \sum_c \Psi_c^0(\vec{r}) \frac{1}{\epsilon_v - \epsilon_c} \int \Psi_c^{0*} \left. \frac{\partial V_{\text{scf}}^0}{\partial \vec{R}_I} \right|_0 \Psi_v^0 d\vec{r}. \quad (3.79)$$

Assim, $\frac{\partial \Psi_v^0(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I}$ pode ser obtida a partir da solução da equação linear (3.79), em que a resposta autoconsistente do potencial é dada pela expressão:

$$\left. \frac{\partial \hat{V}_{\text{scf}}^0(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} \right|_0 = \frac{\partial v_{\text{ext}}(\vec{r}; \vec{R}_I)}{\partial \vec{R}_I} + \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{\partial \rho_0(\vec{r}')}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r}' + \int \frac{\delta v_{\text{xc}}(\vec{r})}{\delta \rho_0(\vec{r}')} \frac{\partial \rho_0(\vec{r}')}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r}', \quad (3.80)$$

e depende da variação em primeira ordem da densidade de carga, como expressa na equação (3.70), definindo um procedimento auto-consistente para um conjunto de equações lineares, que pode ser resolvido iterativamente da mesma maneira que na solução das equações de KS.

3.5 Equações de Estado

O estado termodinâmico de um sistema é, em geral, definido por sua pressão P , seu volume V e sua temperatura T . Essas grandezas estão relacionadas pela equação de estado do sistema. O conhecimento de equações de estado de minerais é muito importante para a geofísica, como, por exemplo, para a construção de modelos para a densidade do planeta. O efeito da temperatura em sólidos é pequeno e, portanto, efeitos térmicos podem ser tratados como uma perturbação em uma equação de estado isotérmica $V = V(P)$. Existem diversas maneiras de se construir uma equação de estado para sólidos. A mais simples é aquela que considera o *bulk modulus* constante, tal que:

$$K = -V \frac{\partial P}{\partial V} = K_0, \quad (3.81)$$

cujas solução leva à relação do volume com a pressão:

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{P}{K_0}\right), \quad (3.82)$$

em que V_0 e K_0 são o volume e o *bulk modulus* à pressão nula, respectivamente. Entretanto, essa não é uma boa aproximação, pois não leva em consideração o fato de que conforme a pressão aumenta fica cada vez mais difícil de se comprimir o sólido, ou seja, o *bulk modulus* deve aumentar com a pressão. Uma maneira de contornar esse problema é supor que o aumento do *bulk modulus* seja linear com a pressão, ou seja

$$K = -V \frac{\partial P}{\partial V} = K_0 + K'_0 P, \quad (3.83)$$

obtendo, assim, a equação de Murnaghan

$$P = \frac{K_0}{K'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{K'_0} - 1 \right]. \quad (3.84)$$

Entretanto, a equação de estado mais utilizada, especialmente no tratamento de dados experimentais, é a de Birch-Murnaghan, obtida pela expansão da energia livre em função de uma

distorção infinitesimal. Se essa expansão for até termos cúbicos, tem-se a equação de Birch-Murnaghan de terceira ordem

$$P = \frac{3K_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}, \quad (3.85)$$

essa é uma das equações de estado mais utilizadas na literatura e, por esse motivo, foi a equação utilizada neste trabalho. A equação de estado é uma relação entre P e V e, uma vez que são essas as grandezas medidas experimentalmente, ela é facilmente usada para se extrair tanto K_0 como K'_0 de dados experimentais, utilizando o método dos mínimos quadrados para se calcular os parâmetros que melhor se ajustam aos valores obtidos das medidas realizadas. Entretanto, resultados teóricos fornecem a energia E como função de V , de tal forma que o ajuste deve ser feito não na equação de estado (3.85), mas sim na relação $E \times V$, obtida integrando-se a equação (3.85)

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0K_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 K'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}. \quad (3.86)$$

Os valores teóricos de V_0 , K_0 e K'_0 são obtidos através do método dos mínimos quadrados, ajustando-se a equação (3.86) aos valores dos resultados obtidos por cálculos de primeiros princípios. Entretanto, como esse é um ajuste não linear e dependente de três parâmetros, ele é um ajuste complexo. Portanto, é adequado que na comparação de diferentes resultados teóricos todos tenham sido obtidos com a utilização da mesma equação.

3.5.1 Transições de fase e estabilidade energética

As transições de fases estruturais de cada sistema, ao longo da profundidade do manto terrestre, na faixa de pressão de 0 até 150 GPa, foram estudadas de duas formas, primeiro para cálculos estáticos e depois levando em consideração os efeitos de temperatura. Na primeira etapa, a entalpia de cada fase foi obtida através da equação

$$H = E_0 + PV, \quad (3.87)$$

com o auxílio das equações de estado (3.85) e (3.86). As entalpias relativas (ΔH) foram computadas para as diferentes fases de um dado sistema. Por exemplo, para o silicato de magnésio, que apresenta duas fases estruturais estáveis, perovskita (pv) e pós-perovskita (ppv), ao longo da profundidade do manto, a entalpia relativa foi obtida através da expressão

$$\Delta H = -H_{pv} + H_{ppv}, \quad (3.88)$$

obtendo as pressões de transição entre fases distintas de um mesmo sistema. Numa segunda etapa, levando em consideração efeitos térmicos, os valores das pressões de transição foram obtidos a partir da energia livre de Gibbs,

$$G = F + PV, \quad (3.89)$$

em que F é a energia livre de Helmholtz, dada pela equação (3.50), e com o auxílio das equações de estado (3.85) e (3.86). De forma muito similar à que foi realizada para o cálculo estático, a energia livre de Gibbs relativa foi calculada entre as diferentes fases de um mesmo dado sistema, tomando como referência uma das fases, e construindo os diagramas de fases para cada mineral. Uma dada fase estável sofre uma transição de fase quando sua entalpia ou sua energia livre de Gibbs se torna maior do que a de uma outra fase estrutural do mesmo sistema.

Como exemplo, apresentamos na figura 3.2 (a) a entalpia relativa entre as fases perovskita e pós-perovskita do MgSiO_3 , em relação à fase perovskita, que é a fase de referência, deslocada para o zero da escala de energia.

A fase perovskita é a mais estável para valores de pressão de até 102 GPa e, a partir dessa pressão, ele sofre uma transição de fase e assume a forma pós-perovskita. Por outro lado, ao levarmos em conta efeitos térmicos, determinamos os valores da temperatura e da pressão em que o sistema sofre uma transição de fase, a partir da energia livre de Gibbs, e construímos, as-

Figura 3.2: (a) Entalpia relativa (ΔH), por fórmula unitária (f.u.), entre as fases perovskita (linha vermelha) e pós-perovskita (linha verde) do silicato de magnésio (MgSiO_3), em relação à fase perovskita. (b) Diagrama de fases do MgSiO_3 . A transição de fase perovskita $\Rightarrow$ pós-perovskita está representada pela linha sólida preta. Os símbolos representam os dados experimentais: perovskita (▼ [68], ■ [69] e ● [70]) e pós-perovskita (○ [71], □ [70] e △ [2]). Em ambas figuras, as linhas de cores amarela [72] e marrom [73] representam geotermas da Terra.

sim, o diagrama de fases $T \times P$ mostrado na figura 3.2 (b). Esse diagrama permite determinar as regiões de estabilidade de uma dada fase em relação à outra em função da pressão e da temperatura. A linha sólida preta na figura 3.2 (b) determina a fronteira de estabilidade entre as fases perovskita e pós-perovskita do MgSiO_3 , onde na região à esquerda da linha a fase perovskita é a fase estável, enquanto na região à direita esse mineral assume a fase pós-perovskita.

Outro estudo que desenvolvemos foi a análise de estabilidade de um mineral em relação a possíveis decomposições em outros minerais. Por exemplo, para o MgSiO_3 , uma reação do tipo:

foi estudada, calculando-se a entalpia (ou a energia livre de Gibbs) para cada um dos sistemas da equação, que está balanceada quimicamente, utilizando-se apenas as fases mais estáveis, em função da pressão, para cada sistema. Depois, subtraímos de ambos lados da reação o valor de H (ou G) do sistema que está no primeiro membro da equação, que no presente exemplo é o MgSiO_3 , que é tido como o sistema de referência. Dessa forma, o valor de H (ou G) desse sistema de referência é deslocado para o zero da escala de energia, como pode ser observado na figura 3.3.

Figura 3.3: Energia livre de Gibbs relativa, por f.u., em função da pressão e em várias temperaturas, com relação à do MgSiO_3 de referência, para a reação $\text{MgSiO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{SiO}_2$. A linha pontilhada representa a entalpia relativa. As linhas verticais de cor cinza indicam os valores da pressão do topo (23 GPa) e do fundo (136 GPa) do manto inferior. As dobras que aparecem nas curvas surgem a partir das transições de fases estruturais que ocorrem nos materiais, descritas no capítulo 4.

Se $\text{MgO} + \text{SiO}_2$ for positiva, isso indica que a reação não é favorável. Caso contrário, o sistema de referência se decompõe. Observamos na figura 3.3 que, para o caso estático, a decomposição do mineral MgSiO_3 é favorável para valores de pressão até 37 GPa, e depois disso, a reação se torna desfavorável. No entanto, a introdução de efeitos de temperatura faz com que o valor da pressão em que a decomposição é favorável diminua com o aumento da temperatura, chegando à 0 GPa em 2000 K. Nesse caso, verificamos que ΔG aumenta com o aumento da temperatura.

A expansividade térmica, $\alpha(P,T)$, é uma grandeza importante para determinar o limite de validade da QHA. Pois, uma vez que experimentalmente a expansividade térmica de um sólido exibe um comportamento linear até seu ponto de fusão, a divergência de $\alpha(P,T)$, obtida com a QHA em altas temperaturas, indicaria que os efeitos anarmônicos tornam-se importantes e não podem ser negligenciados. Todos os resultados, para temperatura finita, apresentados nesta investigação estão dentro do critério de validade da QHA. Está bem estabelecido na literatura que os resultados da QHA para a expansividade térmica, $\alpha(P,T)$, começam a divergir além de uma certa temperatura, em oposição a resultados experimentais. Tal divergência é explicada pela necessidade de considerar efeitos anarmônicos, que a QHA metodologia desconsidera [75, 76]. No entanto, essa quantidade ainda pode ser calculada em altas temperaturas, fornecendo

Figura 3.4: Expansividade térmica $\alpha(P,T)$ em função da temperatura, em várias pressões, para o carbonato de cálcio (CaCO_3) na fase aragonita com LDA (linhas sólidas) e GGA (linhas tracejadas). As cores das linhas representam diferentes valores de pressão: lilás $\Rightarrow$ 0 GPa, azul $\Rightarrow$ 3 GPa, amarela $\Rightarrow$ 6 GPa, verde $\Rightarrow$ 9 GPa, marrom $\Rightarrow$ 12 GPa e vermelho $\Rightarrow$ 15 GPa. Os símbolos representam dados experimentais [74] para a pressão nula. O limite de validade da QHA está representado por meio da linha preta tracejada.

resultados consistentes com dados experimentais, na região em que o coeficiente de expansão térmica não divergir. Portanto, para altas temperaturas, a região de validade da QHA pode ser estabelecida pela desigualdade

$$\left[\frac{\partial^2 \alpha(P, T)}{\partial T^2} \right]_P \leq 0. \quad (3.90)$$

A figura 3.4, por exemplo, apresenta resultados para a expansividade térmica $\alpha(P, T)$ da fase aragonita do CaCO_3 , destacando as respectivas regiões de validade da QHA.

Na pressão nula, nós apresentamos os valores de $\alpha(P, T)$ obtidos com os funcionais LDA (linha sólida lilás) e GGA (linha tracejada lilás). Podemos notar que nessa pressão a máxima temperatura em que a QHA ainda é válida é a menor possível, além disso, observamos que os resultados de $\alpha(P, T)$ obtidos com GGA divergem bem mais rapidamente comparados aos obtidos com LDA. Isso significa que o limite de temperatura em que a QHA é válida é maior para cálculos realizados com LDA e, desse modo, neste trabalho o funcional LDA foi o mais utilizado. Para valores de pressão acima de 15 GPa, a QHA é válida para valores de temperatura de até ≈ 2000 K, na região do manto, acima de 23 GPa, a QHA é válida para valores de temperatura ainda maiores. Ademais, os resultados em 0 GPa com LDA da expansividade térmica está em bom acordo com dados experimentais disponíveis [74].

3.6 Detalhes Computacionais

As propriedades dos sistemas foram obtidas através da teoria do funcional da densidade, considerando diversas aproximações para a energia de troca e correlação, e o método PAW (Projector Augmented Wave). As propriedades termodinâmicas foram investigadas usando a aproximação quase harmônica e a teoria de perturbação do funcional da densidade. As simulações computacionais foram efetuadas utilizando o código Quantum ESPRESSO.

Para todas as estruturas estudadas, interações auto-consistentes foram realizadas até que a convergência na energia eletrônica total fosse menor do que 10^{-4} eV. Os parâmetros de rede teóricos do cristal foram obtidos através da otimização da célula do cristal, em vários valores de pressão, utilizando um método de dinâmica molecular com célula variável [77], no qual a variável é o tensor de *stress*. Com isso, pode-se otimizar a estrutura em qualquer pressão desejada já que a pressão do sistema pode ser calculada com o tensor de *stress* [78] e esse é facilmente calculado com o método de pseudopotencial [79]. Para todas as estruturas utilizou-se a equação de Birch-Murnaghan de terceira ordem e, com esse procedimento, obtivemos os valores do volume V_0 e do *bulk modulus* K_0 a pressão nula de todos os minerais.

Como o código utiliza uma base de ondas planas para descrever a função de onda, é preciso limitar o número de termos utilizados no desenvolvimento dela. Isso é feito considerando ape-

nas os vetores de onda $\vec{k}$ tais que $k < k_{\text{máx}}$, ou seja, apenas os vetores cujos módulos estejam dentro de uma esfera de raio $k_{\text{máx}}$, centrada na origem, no espaço recíproco. Todos os vetores dentro dessa esfera são levados em conta na base de ondas planas para descrever a função de onda. Ao invés de se usar $k_{\text{máx}}$ para limitar a expansão, utiliza-se como parâmetro a energia de um elétron livre correspondente a $k_{\text{máx}}$

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2 k_{\text{máx}}^2}{2m_e}, \quad (3.91)$$

chamada de energia de corte. Quanto maior essa energia, maior a quantidade de ondas planas utilizadas e, portanto, espera-se que o cálculo seja mais preciso, mas o custo computacional também é maior. Por isso, no início de qualquer cálculo de primeiros princípios, é necessário se estabelecer uma energia de corte ideal, na qual o cálculo seja o mais preciso possível com o menor custo computacional. Esses estudos de convergência dos resultados com o número de ondas planas utilizadas na base foram efetuados para todos os sistemas e encontramos que a variação na energia total do sistema passa a ser muito pequena para valores de E_{cut} entre 90 e 100 Ry. Assim, utilizamos o valor de 90 Ry para a energia de corte. Por exemplo, a figura 3.5 apresenta a variação da energia total em relação a energia de corte para a fase cúbica do CaSiO_3 , em que podemos observar que para esse valor de energia de corte, tanto para os resultados obtidos com o funcional LDA quanto com o GGA, a energia total já está convergida.

Figura 3.5: Energia total relativa (ΔE) em função do valor da energia de corte (E_{cut}), com respeito ao valor de energia mais baixo, que foi deslocado para o zero de energia.

Além da energia de corte, também é importante realizar um estudo da convergência com relação à quantidade de pontos $\mathbf{k}$ utilizados para efetuar a integração na primeira zona de Brillouin. Essas análises foram feitas para todas as estruturas e todos os compostos estudados neste

trabalho, não apenas para a energia total, mas também para as forças e para o *stress*, já que esses últimos possuem uma convergência mais lenta do que a energia. O número de pontos **k** utilizados depende do sistema, mas variaram de uma rede de pontos $4 \times 4 \times 4$ até $8 \times 8 \times 8$.

Capítulo 4

Silicatos

Os silicatos de magnésio e de cálcio, MgSiO_3 e CaSiO_3 , são os principais componentes do manto terrestre. As estruturas cristalinas dos minerais, bem como suas propriedades, como compressibilidade e densidade, são indispensáveis na interpretação das observações geofísicas do interior profundo da Terra.

O silicato de magnésio, que é tido como o mineral mais importante do manto, apresenta duas fases estáveis, a perovskita e a pós-perovskita. As diferenças nas propriedades dessas duas fases, nas condições extremas de pressão e temperatura, são fundamentais para entender a região de transição na base do manto inferior, conhecida como região D'' [70,80–83]. O silicato de magnésio tem sido exaustivamente estudado nas últimas décadas. Iniciamos nosso estudo com esse mineral para que ele sirva como referência ou padrão, validando nossa metodologia com a comparação de nossos resultados com os disponíveis na literatura. Além disso, o estudo desse mineral é fundamental para estudarmos a estabilidade relativa dos carbonatos, tema do próximo capítulo.

Por outro lado, o silicato de cálcio é tido como o terceiro mineral mais abundante do manto. Esse material já foi relatado apresentar várias estruturas perovskitas diferentes. Utilizamos nossa metodologia para estudar a estabilidade entre as três principais fases estruturais do CaSiO_3 , a saber, as perovskitas cúbica, tetragonal e ortorrômbica. A introdução do cálcio no manto, no entanto, ainda é uma tema de debate. Existe a possibilidade desse elemento estar em uma fase independente, como CaSiO_3 perovskita, ou estar incorporado no silicato de magnésio, o que resultaria na formação de ligas do tipo $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$. O estudo da estabilidade desses silicatos, no entanto, depende do conhecimento de outros minerais do manto, como MgO , SiO_2 e CaO .

Neste capítulo vamos apresentar os estudos desenvolvidos sobre a estabilidade relativa entre esses vários minerais e avaliar quais as formas mais prováveis que o cálcio poderia assumir e estar presente no manto inferior da Terra, se em uma fase independente ou formando ligas.

4.1 Cristais de MgSiO_3 e CaSiO_3

4.1.1 MgSiO_3

A estrutura do mineral MgSiO_3 na fase perovskita pertence ao grupo espacial Pbnm , com célula primitiva ortorrômbica, como mostrada na figura 4.1 (a). O estrutura cristalina desse mineral contém quatro fórmulas de MgSiO_3 , que totalizam vinte átomos na sua célula unitária: quatro átomos de magnésio, quatro de silício e doze de oxigênio. Na última década, foi mostrado experimentalmente que o MgSiO_3 sofre uma transição da fase perovskita para a fase pós-perovskita [70, 80–83]. A fase pós-perovskita é do tipo CaIrO_3 e pertence ao grupo espacial Cmcm , com célula primitiva também ortorrômbica, mas de corpo centrado e, por isso, essa célula necessita de apenas duas fórmulas de MgSiO_3 para compor o cristal, a qual está representada na figura 4.1 (b).

Na fase perovskita, cada átomo de silício está circundado por seis átomos de oxigênio divididos em três esferas de coordenação e cada átomo de magnésio tem como primeira vizinhança oito átomos de oxigênio organizados em cinco grupos. Por outro lado, a fase pós-perovskita apresenta uma grau de simetria maior. Em primeiro lugar, essa fase necessita de menos átomos para compor a base. Além disso, mesmo que os átomos de silício e de magnésio possuam seis e oito átomos de oxigênio como primeiros vizinho, respectivamente, igual na fase perovskita, esses vizinhos agora estão divididos em menos esferas de coordenação, duas para o Si e três para o Mg.

Figura 4.1: Representação esquemática da estrutura do mineral MgSiO_3 nas fases (a) perovskita e (b) pós-perovskita. As esferas coloridas amarela, verde e vermelha representam os átomos de magnésio, silício e oxigênio, respectivamente.

4.1.2 CaSiO_3

O outro silicato do manto que vamos estudar é o CaSiO_3 . A estrutura mais estável desse mineral foi inicialmente proposta ser perovskita cúbica ideal, grupo espacial ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). Muitos trabalhos, no entanto, mostraram que a fase cúbica desse mineral é dinamicamente instável [84]. Em seguida, outras estruturas foram cogitadas e entre as principais estão as perovskitas ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial Pbnm , que é o mesmo do MgSiO_3 perovskita, e tetragonal, pertencente ao grupo $\text{I}/4\text{mcm}$ [84–86]. A figura 4.2 mostra representações esquemáticas dos arranjos $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, Pbnm e $\text{I}/4\text{mcm}$.

A célula unitária cúbica possui cinco átomos na base, uma fórmula de CaSiO_3 . Cada átomo de silício e de cálcio possui seis e oito átomos de oxigênio, nessa ordem, como primeiros vizinhos, em ambos casos, em uma mesma esfera de coordenação. Nas outras células com simetrias menores, ortorrômbica e tetragonal, a quantidade de vizinhos dos átomos de silício e cálcio não é alterada, mas a quantidade de esferas de coordenação em cada caso é que sofre mudanças. Os átomos de oxigênio vizinhos dos átomos de cálcio estão divididos agora em oito e três grupos distintos, respectivamente, para as simetrias ortorrômbica e tetragonal. A vizinhança de silício, nos dois casos, fica dividida em duas esferas de coordenação.

Analisando a figura 4.2, observamos que as estruturas ortorrômbica e tetragonal do silicato de cálcio podem ser descritas como fases distorcidas da estrutura perovskita cúbica ideal. Com a realização de pequenas rotações rígidas sobre os eixos dos octaedros, que são formados por seis átomos de oxigênio, os quais envolvem um átomo de silício, figura 4.2 (a), se obtém as fase ortorrômbica e tetragonal, mostradas nas figuras 4.2 (b) e 4.2 (c). Assim, nas estruturas ortorrômbica e tetragonal os octaedros estão distorcidos em relação à fase cúbica.

Figura 4.2: Representação esquemática da estrutura do mineral CaSiO_3 perovskita nas simetrias (a) cúbica ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$), (b) ortorrômbica (Pbnm) e (c) tetragonal ($\text{I}/4\text{mcm}$). As esferas coloridas azul, verde e vermelha representam os átomos de cálcio, silício e oxigênio, respectivamente.

4.2 Equação de estado

As estruturas desses dois silicatos foram otimizadas e obtivemos os parâmetros da equação de estado BM3 (equação 3.85). A figura 4.3 apresenta nossos resultados fornecidos pelo uso do funcional LDA, em 300 K, comparados aos dados experimentais disponíveis. Para ambos minerais, essa figura mostra que nossos resultados teóricos estão subestimados quando confrontados aos experimentais, porém esse comportamento é esperado para cálculos que utilizam o funcional LDA. Os efeitos de temperatura foram levados em conta dentro da teoria quase-harmônica (QHA), como descrito no capítulo 3. A aplicação dessa metodologia necessita da obtenção das densidades de fônons para cada fase estudada e, além disso, cada fase, em sua região de estabilidade, não deve apresentar densidade de fônons negativa. Para o CaSiO_3 , as fases cúbica ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) e ortorrômbica (Pbnm) apresentam frequências imaginárias para todo o intervalo de valores de pressão de interesse (as dispersões de fônons de todos os sistemas estudados neste trabalho se encontram no apêndice A). Como na aproximação quase-harmônica se considera a dependência das frequências com o volume e que as frequências não variam com a temperatura, obtivemos apenas resultados estáticos para essas duas fases do carbonato de cálcio.

Nossos resultados dos parâmetros da equação BM3, equação (3.85), (V_0 , K_0 , K'_0) de ambos silicatos, para pressão nula e rede estática e em 300 K, obtidos com o uso dos funcionais LDA e GGA, estão listados na tabela 4.1, com resultados experimentais.

Figura 4.3: Equação de estado, em 300 K, obtida com LDA. (a) MgSiO_3 perovskita, linha vermelha, e pós-perovskita, linha verde. (b) CaSiO_3 perovskita tetragonal (linha azul). Os símbolos representam os dados experimentais: quadro (a) (+) [69], (■) [87], (×) [88] e (●) [71]; quadro (b) (●) [89], (■) [85] e (×) [90].

Tabela 4.1: Parâmetros estruturais dos silicatos de cálcio e magnésio, em 0 GPa, obtidos através da equação de estados para cálculos estáticos e em $T = 300$ K. Para o MgSiO_3 estão apresentadas as fases perovskita (Pbnm) e pós-perovskita (Cmcm) e para o CaSiO_3 as fases perovskitas cúbica ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$), ortorrômbica (Pbnm) e tetragonal (I/4mnm). O volume (V_0) está dado em $\text{\AA}^3/\text{f.u.}$, o *bulk modulus* isotérmico (K_0) é dado em GPa e a derivada do *bulk modulus* (K'_0) é adimensional. Resultados experimentais, obtidos nas condições de temperatura e pressão ambientais, são das referências [69, 71, 85, 89–92]. O símbolo (†) indica que a grandeza foi tomada como fixa no ajuste da equação BM3 (3.85). Os valores entre parêntesis são as incertezas nos dados experimentais.

MgSiO_3						
	Estático			300 K		
	V_0	K_0	K'_0	V_0	K_0	K'_0
Pbnm (GGA)	42,1	229,0	4,0	-	-	-
Pbnm (LDA)	39,8	261,7	3,9	40,3	251,3	3,9
Exp. ^(a)	-	-	-	40,57(0,25)	253(9)	3,7(0,2)
Cmcm (LDA)	39,6	233,7	4,2	40,2	223,6	4,2
Exp. ^(b)	-	-	-	40,6 [†]	231,2(0,1)	4 [†]
Exp. ^(c)	-	-	-	40,72 [†]	(226-248)	4 [†]
Exp. ^(d)	-	-	-	41,2(1,5)	219(5)	4 [†]
CaSiO_3						
	Estático			300 K		
	V_0	K_0	K'_0	V_0	K_0	K'_0
$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (GGA)	47,0	213,8	4,2	-	-	-
$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (LDA)	44,2	251,8	4,1	-	-	-
Exp. ^(e)	-	-	-	45,37(8)	281(4)	4 [†]
Exp. ^(f)	-	-	-	45,98(26)	214(8)	3,9(0,2)
Pbmn (LDA)	44,2	251,2	4,1	-	-	-
I/4mcm (LDA)	44,2	251,0	4,2	44,8	239,7	4,2
Exp. ^(g)	-	-	-	45,58	255(5)	4 [†]

(a) Ref. [69] (b) Ref. [71] (c) Ref. [91] (d) Ref. [92] (e) Ref. [90] (f) Ref. [89] (g) Ref. [85]

Para o MgSiO_3 perovskita, nossos resultados estáticos mostram que o funcional GGA superestima em cerca de 4% e o funcional LDA subestima em cerca de 2%, respectivamente, o valor do volume V_0 , em relação aos dados experimentais [69]. Para o valor do *bulk modulus* K_0 esses desvios são de -9,5% e 3,5%, para GGA e LDA, nessa ordem. Devemos salientar que os valores teóricos que foram obtidos a partir de cálculos estáticos não incluem os efeitos de temperatura de ponto zero. Por outro lado, os dados experimentais foram obtidos à temperatura ambiente. Podemos notar que quando comparamos nossos resultados obtidos com LDA em 300 K, os desvios diminuem e são da ordem de 1% tanto para V_0 quanto para K_0 . Portanto, a inclusão de efeitos de temperatura melhora consideravelmente a descrição desse mineral. Para a fase pós-perovskita, em 300 K, esses desvios são maiores do que os encontrados no caso anterior, ou seja, são de -2,5% para V_0 e de 2% para K_0 , em relação aos dados experimentais [92].

É importante chamar atenção aqui que para as fases estáveis a altas pressões, cujas estruturas não estabilizam à pressão nula, o ajuste dos dados experimentais à equação BM3 (3.85) é realizado com a fixação de alguns dos parâmetros da equação (V_0 , K_0 , K'_0). Assim, o símbolo (†), na tabela 4.1, indica que o ajuste dos dados experimentais foi feito mantendo-se fixo pelo menos um dos parâmetros da equação de estado. A fixação de um desses parâmetros, ou dois deles, gera alterações nos valores obtidos para os outros. Os resultados experimentais apresentados na tabela 4.1 são aqueles que o ajuste da curva foi feito sem fixar qualquer parâmetro, ou com o mínimo possível de parâmetros fixos.

Para o CaSiO_3 , realizamos a otimização das três fases perovskitas ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, Pbmn e $\text{I}/4\text{mcm}$), cujos parâmetros estão mostrados na tabela 4.1. Podemos observar que os valores dos parâmetros da equação de estado obtidos com o funcional LDA são muito semelhantes para as três fase simuladas. Para a fase cúbica ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$), o valor obtido para V_0 , quando comparado com os dados experimentais [89, 90], segue a mesma tendência encontrada para o MgSiO_3 , ou seja, é superestimado pelo funcional GGA e subestimado pelo funcional LDA. Como obtivemos que as fases cúbica e ortorrômbica apresentam densidades de fônons negativas, a metodologia QHA empregada não permite introduzir efeitos de temperatura, nesses casos. Por outro lado, esses efeitos foram estudados para a fase $\text{I}/4\text{mcm}$ do CaSiO_3 e, à temperatura de 300 K, os resultados obtidos, quando comparados com os dados experimentais [85], mostram desvios menores do que aqueles encontrados com os resultados estáticos.

Portanto, os resultados aqui obtidos sugerem que o uso do funcional LDA é mais apropriado para estudar propriedades termodinâmicas do que o GGA. Uma vez que o valor do volume é subestimado num cálculo estático, o efeito de temperatura aplicado nos resultados do LDA faz com que o valor do volume teórico se aproxime do valor experimental, comparados na mesma temperatura. Por outro lado, quando a temperatura é considerada em um cálculo com o funcional GGA, os resultados obtidos devem superestimar ainda mais o valor do volume,

quando comparado ao obtido experimentalmente. Ademais, em termos do *bulk modulus*, que se comporta de forma inversa aos do volume com a utilização dos funcionais LDA e GGA, quando comparados com os dados experimentais, também, os resultados estáticos obtidos com o funcional LDA acarretam em uma melhor comparação com dados experimentais, obtidos à temperatura ambiente, uma vez que efeitos térmicos tendem a amolecer o material, o que reduz o valor do *bulk modulus*. Estas observações vêm certificar que, como discutido no capítulo 2, o funcional LDA é mais apropriado do que o GGA para descrever propriedades termodinâmicas. Nossos resultados estão em ótimo acordo com dados experimentais e, também, com outros estudos teóricos [93]. Concluimos, então, que nossa metodologia descreve adequadamente as propriedades estruturais dos silicatos.

4.2.1 Transições de fase e estabilidade energética

A figura 4.4 mostra a entalpia relativa para as várias fases dos silicatos de magnésio e de cálcio (MgSiO_3 e CaSiO_3). Uma dada fase de um mineral sofre uma transição, em uma certa pressão, quando a entalpia da fase mais estável se torna maior do que a de uma fase distinta. A fase

Figura 4.4: Entalpia relativa (ΔH) obtida com LDA, por fórmula unitária (f.u.), como função da pressão, entre as várias fases estruturais dos silicatos (MgSiO_3 e CaSiO_3). O quadro (a) apresenta os resultados para o MgSiO_3 nas fase perovskita (Pbnm) (linha vermelha) e pós-perovskita (Cmcm) (linha verde), relativamente à entalpia da perovskita. O quadro (b) apresenta os resultados para o CaSiO_3 nas fases perovskitas cúbica ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) (linha ponto-tracejada), ortorrômbica (Pbnm) (linha tracejada) e tetragonal ($\text{I}/4\text{mcm}$) (linha sólida), relativamente à esta última estrutura.

perovskita do MgSiO_3 é a mais estável para valores de pressão de até 102 GPa e, a partir dessa pressão, ele sofre uma transição de fase e assume a estrutura pós-perovskita, como mostra a figura 4.4 (a). Essa pressão de transição está em boa concordância com outro resultado teórico (98 GPa) [94]. Por outro lado, o silicato de cálcio não sofre transição de fase no manto inferior. Como é mostrado na figura 4.4 (b), a fase cúbica não é favorável em nenhuma pressão aqui estudada e a fase ortorrômbica concorre com a fase tetragonal apenas na região de baixa pressão, ou seja, para valores de pressão de até 10 GPa. Além disso, próximo da região de pressão nula, a diferença de entalpia entre as fases tetragonal e ortorrômbica é muito pequena, da ordem de 0,45 meV, valor esse que está dentro do erro intrínseco do método de cálculo da energia. Assim, estas fases são igualmente prováveis nessa região de pressão. Com isso, a fase tetragonal do CaSiO_3 é a mais estável em praticamente todo intervalo de pressão e, como as fases cúbica e ortorrômbica são dinamicamente instáveis, doravante iremos considerar a fase tetragonal (I/4mm) como sendo a única fase estável do CaSiO_3 na região dos valores de pressão de nosso interesse. Nossos resultados para as diferenças de entalpia do CaSiO_3 estão em bom acordo com outras investigações teóricas [84,95].

Os efeitos de temperatura foram levados em conta dentro da teoria quase-harmônica (QHA), como descrito no capítulo de metodologia. O limite de temperatura, dentro da abordagem assumida aqui, é dado pela divergência da expansão térmica ($\alpha(P,T)$). A figura 4.5 mostra a expansividade térmica $\alpha(P,T)$ para todas as fases estáveis dos silicatos, em que o limite de validade da QHA está representado por meio das linhas pretas tracejadas na figura 4.5. Em ambos os casos, a divergência de $\alpha(P,T)$ diminui com o aumento de pressão e, com isso, o limite de temperatura em que os resultados teóricos são bem descritos pela QHA aumenta na região de altas pressões.

A figura 4.5 (a) apresenta nossos resultados teóricos obtidos para a expansividade térmica utilizando o funcional LDA, além dos dados experimentais [68]. Notamos que a fase de mais baixa pressão do silicato de magnésio constitui a restrição mais rígida para o limite de temperatura da QHA. Nessa região de pressão e para altas temperaturas, obtemos os maiores desvios entre nossos resultados e os dados experimentais. Com o aumento de pressão, a restrição no valor da temperatura diminui. A fase perovskita apresenta um limite de 1400 K em 0 GPa e, em 50 GPa, esse limite aumenta para 2400 K. Ainda na figura 4.5(a), observamos que para a fase de alta pressão do silicato de magnésio, a fase pós-perovskita, o limite de temperatura chega a 4000 K. Um comportamento bem similar ao da fase perovskita do MgSiO_3 é encontrado para a fase perovskita do CaSiO_3 , como mostra a figura 4.5 (b). Nossos resultados estão em bom acordo com outros trabalhos teóricos [28,88,96–98], para ambos silicatos. Portanto, para ambos silicatos, nas condições de pressões do manto inferior, podemos obter, com segurança, resultados com valores de temperatura da ordem de 3000 K.

O efeito de temperatura altera, em geral, o valor da pressão em que as transições de fase

Figura 4.5: Expansividade térmica $\alpha(P,T)$ obtida com LDA, como função da temperatura, em várias pressões, para as fases estáveis dos silicatos (MgSiO_3 e CaSiO_3). O quadro (a) apresenta os resultados para o MgSiO_3 nas fases perovskita (linha colorida sólida) e pós-perovskita (linha colorida ponto-tracejada), em que os símbolos representam dados experimentais [68] da fase perovskita para várias pressões: 1 bar ($\blacktriangledown$), 10 GPa ($\circ$), 30 GPa ($\bullet$), 50 GPa ($\square$), 70 GPa ($\blacksquare$) e 100 GPa ($\triangle$). O quadro (b) apresenta os resultados para o CaSiO_3 na fase perovskita tetragonal (linha colorida sólida). Em ambos quadros, as cores das linhas dos resultados teóricos representam diferentes valores de pressão: azul $\Rightarrow$ 0 GPa, azul escuro $\Rightarrow$ 10 GPa, vermelho $\Rightarrow$ 30 GPa, vermelho escuro $\Rightarrow$ 50 GPa, verde $\Rightarrow$ 70 GPa, verde escuro $\Rightarrow$ 100 GPa, laranja $\Rightarrow$ 110 GPa, lilás claro $\Rightarrow$ 120 GPa e lilás $\Rightarrow$ 150 GPa. O limite de validade da QHA está representado por meio das linhas pretas tracejadas.

ocorrem nos minerais. O efeito da temperatura na estabilidade relativa das fases é computado por meio da energia livre de Gibbs, e, com isso, constrói-se o diagrama de fases dos minerais.

A figura 4.6 mostra o diagrama de fases e a linha de equilíbrio da transição perovskita $\Rightarrow$ pós-perovskita para o MgSiO_3 . Essa transição possui um coeficiente de Clayperon positivo, ou seja, a pressão de transição aumenta com o aumento da temperatura, o que está em acordo com resultados experimentais e teóricos [70, 82]. A 0 K, essa transição ocorre em 95 GPa e, em 3000 K, ela aumenta para 120 GPa. Comparando nossos resultados com os dados experimentais percebemos que o valor da pressão de transição teórica é sempre menor que o experimental, da ordem de 15 GPa, como esperado para um cálculo com o funcional LDA [82].

A fim de aprofundarmos mais a investigação do comportamento desses minerais, no manto inferior, precisamos entender o comportamento de outros minerais nessa mesma região do

Figura 4.6: Diagrama de fases $T \times P$ do MgSiO_3 obtido com LDA. A linha de equilíbrio da transição de fase perovskita $\Rightarrow$ pós-perovskita está representada pela linha sólida preta. Os símbolos representam dados experimentais: perovskita (▼) [68], (■) [69] e (●) [70] e pós-perovskita (○) [71], (□) [70] e (△) [2]. As linhas de cores amarela [72] e marrom [73] representam geotermas da Terra.

manto, tais quais, os óxidos de magnésio e de cálcio e o dióxido de silício. Na próxima seção vamos avaliar a estabilidade dos silicatos em relação a esses minerais nas condições termodinâmicas do manto inferior da Terra. Inicialmente estudamos esses três sistemas com o intuito de definir as fases mais estáveis e o comportamento deles nas condições extremas do manto. Em seguida, avaliamos a possibilidade dos silicatos se decomporem no seus óxidos correspondentes.

4.3 Estabilidade dos Silicatos

O MgO é, depois do silicato de magnésio, o segundo mineral mais abundante do manto inferior. Assim, um estudo da estabilidade de silicatos tem que levar em conta esse mineral. Os outros dois componentes importantes nesse contexto são o dióxido de silício (SiO_2) e o óxido de cálcio (CaO). O polimorfismo que a sílica (SiO_2) apresenta no manto inferior é de grande interesse para ciência da Terra [99–101]. Compreender seu comportamento nas condições do manto pode ajudar no entendimento das propriedades dos silicatos que compõem essa região do planeta. Por exemplo, a descoberta da fase stishovite do SiO_2 alterou o entendimento que se tinha do interior profundo da Terra, sugerindo que, nos silicatos, os átomos de Si devem estar envoltos por octaedros, formados por átomos de oxigênio, ao invés de por tetraedros. A

sílica stishovite é encontrada naturalmente na crosta oceânica, que é subduzida para o manto inferior terrestre [100]. Além disso, duas fases pós-stishovite com estruturas do tipo CaCl_2 e do tipo $\alpha\text{-PbO}_2$ vem sendo sugeridas por muitos estudos experimentais e teóricos [99, 102–108]. O CaO , embora não seja comumente designado como um mineral do manto inferior, pode ser um dos mais abundantes óxidos, depois do MgO e do SiO_2 , nessa região do planeta [109]. As propriedades do óxido de cálcio em altas pressão e temperatura são importantes para a interpretação da estrutura e composição do manto inferior [110, 111]. De posse das fases mais estáveis dos silicatos no manto inferior estamos aptos a estudar a estabilidade energética desses minerais com relação à formação de MgO , SiO_2 e CaO .

4.3.1 Fases cristalinas e estabilidade: MgO , CaO e SiO_2

Os óxidos de magnésio e de cálcio, MgO e CaO , foram simulados na fase B_1 , fase do tipo NaCl (rock salt), e na fase B_2 , fase do tipo CsCl . Para o MgO , a fase B_1 está representada na figura 4.7 (a), essa é uma estrutura cúbica de face centrada com uma base de dois átomos, grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, e a fase B_2 , está mostrada na figura 4.7 (b), que é uma estrutura cúbica simples com uma base de dois átomos, grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$.

O SiO_2 foi simulado em três fases distintas, mostradas nas figuras 4.8, uma tetragonal e duas ortorrômbricas. A estrutura tetragonal corresponde ao grupo espacial $\text{P4}_2/\text{mmn}$, que é do tipo-rutila, e é denominada stishovite. As estruturas ortorrômbricas correspondem aos grupos espaciais Pnnm , que é do tipo- CaCl_2 , e Pbnc , que é do tipo- $\alpha\text{-PbO}_2$ ou, ainda, do tipo-columbite.

Figura 4.7: Representação esquemática da estrutura do MgO nas fases (a) B_1 e (b) B_2 . As esferas coloridas vermelha e amarela representam, respectivamente, os átomos de oxigênio e de magnésio. Essas fases estruturais são idênticas às que o CaO apresenta, bastando apenas trocar o Mg pelo Ca em ambas figuras.

Figura 4.8: Representação esquemática das estruturas do SiO_2 nas fases (a) stishovite, (b) tipo- CaCl_2 e (c) tipo-columbite. As esferas coloridas vermelha e verde representam os átomos de oxigênio e de silício, respectivamente.

Para todas as estruturas, os cálculos foram executados usando a mesma metodologia usada no estudo dos silicatos. As diferentes fases estruturais desses óxidos foram otimizadas para uma faixa grande de valores de pressão e, em seguida, os efeitos de temperatura foram levados em conta.

A figura 4.9 mostra a curva de ajuste da equação de estado BM3 (equação 3.85), em 300K, com os dados experimentais que foram discutidos na tabela 4.2.

Com isso, o volume V_0 , o *bulk modulus* K_0 e a derivada do *bulk modulus* K'_0 , para pressão nula, foram determinados tanto por simulações estáticas como para a temperatura de 300 K. Esses resultados estão listados na tabela 4.2, com dados experimentais disponíveis na literatura.

Na tabela 4.2, podemos observar que os resultados dos cálculos estáticos, obtidos com o uso do funcional LDA, subestimam o volume em 0 GPa, em todos os casos. Assim como encontrado no estudo dos silicatos, o efeito de temperatura diminui a diferença entre os valores obtidos e os experimentais. Além disso, nossos resultados também estão em excelente acordo com outros cálculos teóricos [104, 105, 123–125].

Estudamos as possíveis transições de fase que esses sistemas podem sofrer, através do cálculo da entalpia, em função da pressão (equação 3.87). A figura 4.10 apresenta a estabilidade estrutural relativa entre várias fases, para cada um dos três óxidos. No intervalo de valores de pressão considerados nesse estudo, a fase B_1 é sempre mais favorável do que a fase B_2 para o MgO, figura 4.10 (a), o que está em acordo com resultados experimentais que mostram que esse mineral permanece na fase B_1 até 227 GPa [126]. Por outro lado, o CaO, figura 4.10 (b), passa por uma transformação de fase de B_1 para B_2 em 56 GPa, que está em bom acordo com o resultado de 65 ± 5 GPa, obtido experimentalmente [127]. Além disso, o valor encontrado para essa pressão de transição de fase está em bom acordo com resultados teóricos [95, 124].

Na figura 4.10 (c) podemos observar que a sílica apresenta duas transições de fase no inter-

valo entre 0 e 150 GPa. A transição stishovite $\Rightarrow$ CaCl_2 ocorre à 43 GPa e a transição $\text{CaCl}_2 \Rightarrow$ columbite ocorre à 79 GPa, sem a introdução de efeitos de temperatura. A pressão de transição stishovite $\Rightarrow$ CaCl_2 está em bom acordo com o valor de 50 ± 3 GPa, obtido experimentalmente [122, 128]. Além disso, nossos resultados para as pressões de transição estão em bom

Figura 4.9: Equações de estado, em 300 K, obtidas com LDA, para os óxidos MgO, CaO e SiO₂. O quadro (a) mostra os resultados para o MgO na fase rock salt (B_1). O quadro (b) apresenta os resultados para o CaO nas fases rock salt (B_1), linha vermelha, e tipo-CsCl (B_2), linha lilás. O quadro (c) exhibe os resultados para o SiO₂ nas fases stishovite, linha azul, tipo- CaCl_2 , linha verde, e tipo-columbite, linha laranja. Os símbolos representam dados experimentais, onde: quadro (a) (+) [112], (●) [113] e (▲) [114]; quadro (b), (+) [115], (●) [116] e (▲) [117]; quadro (c), (+) [118], (▼) [119], (●) e (▲) [102].

Tabela 4.2: Parâmetros estruturais dos óxidos, MgO, CaO e SiO₂, fornecidos pela equação de estados e obtidos a partir de cálculos estáticos e a T = 300K, nas fases estruturais descritas nas figuras 4.7 e 4.8. O volume (V_0) está dado em Å³/f.u., o *bulk modulus* isotérmico (K_0) é dado em GPa e a derivada do *bulk modulus* (K'_0) é adimensional. Resultados experimentais são das referências [117, 119–122]. O símbolo ([†]) indica que o ajuste dos dados experimentais foi feito tomando-se o valor de K'_0 fixo. Os valores entre parêntesis são as incertezas nos dados experimentais.

MgO						
	Estático			300 K		
	V_0	K_0	K'_0	V_0	K_0	K'_0
B ₁	18,0	177,9	4,0	18,4	162,7	4,2
Exp. ^(a)	-	-	-	18,65	160(2)	4,15
B ₂	17,5	168,5	4,0	-	-	-
CaO						
	Estático			300 K		
	V_0	K_0	K'_0	V_0	K_0	K'_0
B ₁	26,1	133,5	4,2	26,5	120,2	4,4
Exp. ^(b)	-	-	-	27,75(0,25)	125(1)	3,6(1)
B ₂	23,0	140,5	4,2	23,5	127,0	4,3
Exp. ^(b)	-	-	-	23,8(4)	144(12)	4 [†]
SiO ₂						
	Estático			300 K		
	V_0	K_0	K'_0	V_0	K_0	K'_0
Stishovite	22,9	319,0	4,3	23,2	296,6	4,8
Exp. ^(c)	-	-	-	23,3	294(2)	4,9
Exp. ^(d)	-	-	-	23.273(6)	294(2)	5,3 [†]
Tipo-CaCl ₂	22,9	327,4	3,6	23,2	314,1	3,6
Exp. ^(e)	-	-	-	23,4	282	4,3
tipo-columbite	22,5	332,0	4,0	22,7	329,7	3,9

(a) Ref. [120]

(b) Ref. [117]

(c) Ref. [119]

(d) Ref. [121]

(e) Ref. [122]

Figura 4.10: Entalpia relativa (ΔH) obtida com LDA, por fórmula unitária (f.u.), como função da pressão, entre as várias fases estruturais dos óxidos MgO, CaO e SiO₂. Os quadros (a) e (b) apresentam, respectivamente, os resultados para o MgO e o CaO nas fases B_1 e B_2 , relativamente à entalpia da fase B_2 . O quadro (c) mostra os resultados para o SiO₂ nas fases stishovite, tipo-CaCl₂ e tipo-columbite, em relação à fase stishovite.

acordo com outros trabalhos teóricos, que encontraram, para a primeira transição, valores entre 47 e 56 GPa e para a segunda entre 85 e 98 GPa [99, 105, 106, 129].

Para esses óxidos também é necessário, ao levar em conta efeitos de temperatura, obter a expansividade térmica em função da temperatura para avaliar o limite de validade da QHA para esses sistemas. A figura 4.11 mostra os $\alpha(P,T)$ para todas as fases estáveis do MgO, do CaO e do SiO₂, em que os respectivos limites de validade estão representados por meio das linhas pretas

Figura 4.11: Expansividade térmica $\alpha(P,T)$ obtida com LDA, como função da temperatura, para as fases estáveis dos óxidos (MgO, CaO e SiO₂) em várias pressões, em que as cores das linhas representam diferentes valores de pressão: azul $\Rightarrow$ 0 GPa, azul escuro $\Rightarrow$ 10 GPa, vermelho $\Rightarrow$ 20 GPa, vermelho escuro $\Rightarrow$ 30 GPa, verde $\Rightarrow$ 60 GPa, verde escuro $\Rightarrow$ 70 GPa, laranja $\Rightarrow$ 100 GPa, lilás $\Rightarrow$ 120 GPa e lilás claro $\Rightarrow$ 150 GPa. O quadro (a) apresenta os resultados para o MgO na fase B₁, e os dados à 0 GPa (■) são da referência [130]. Em (b) estão apresentados os resultados para o CaO nas fases B₁ (linhas sólidas) e B₂ (linhas tracejadas) e os dados à 0 GPa (●) são da referência [110]. O quadro (c) apresenta os resultados para o SiO₂ nas fases stishovite (linhas sólidas), CaCl₂ (linhas tracejadas) e columbite (linhas ponto-tracejadas). O limite de validade da QHA está representado por meio das linhas pretas tracejadas.

tracejadas. Em todos os casos, a divergência no coeficiente de expansão térmica diminui com o aumento de pressão e, com isso, igualmente como obtido para silicatos, o limite de temperatura em que os resultados teóricos são bem descritos pela QHA aumenta na região de altas pressões.

O efeito da temperatura nos valores das pressões de transição é obtido pelo diagrama de fases $T \times P$ dos sistemas. Para o CaO, figura 4.12 (a), a linha de equilíbrio da transição $B_1 \Rightarrow$

Figura 4.12: Diagrama de fases $T \times P$ obtida com LDA para os óxidos (a) CaO e (b) SiO₂. As linhas de equilíbrio das transições de fase estão representadas por meio de linhas pretas sólidas. O quadro (a) apresenta a transição $B_1 \Rightarrow B_2$ e os símbolos representam dados experimentais da fase B₁ (□) e B₂ (●) [117]. O quadro (b) apresenta as transições de fase stishovite $\Rightarrow$ tipo-CaCl₂ e tipo-CaCl₂ $\Rightarrow$ tipo-columbite e os símbolos representam dados experimentais das fases stishovite (□) [119] e (○) [103], tipo-CaCl₂ (▼) [70] e (■) [102] e tipo-columbite (▽) [102]. Em ambas figuras, as linhas de cores amarela [72] e marrom [73] representam geothermas da Terra.

B₂ possui um coeficiente de Clayperon negativo, ou seja, o valor da pressão de transição de fase diminui com o aumento da temperatura.

Por outro lado, as transições de fase do SiO₂ apresentam, ambas, coeficiente de Clayperon positivo. Portanto, para os dois óxidos, a tendência do coeficiente de Clayperon segue a dos resultados experimentais. Dessa forma, podemos concluir que a metodologia adotada descreve bem as propriedades termodinâmicas e de estabilidade estrutural.

A partir dos valores obtidos para a entalpia e a energia livre de Gibbs, assim como do conhecimento dos limites de estabilidade estrutural das fases de todos os sistemas estudados, MgSiO₃, CaSiO₃, SiO₂, MgO e CaO, iremos estudar as estabilidades dos silicatos em relação aos seus respectivos óxidos, ou seja, as possíveis decomposições dos silicatos, através das reações:

A figura 4.13 mostra a estabilidade dos silicatos em relação aos seus respectivos óxidos em termos da energia livre de Gibbs em função da pressão, para algumas temperaturas. Uma decomposição é favorável quando a energia livre de Gibbs (G) de um dado silicato, MgSiO₃ ou CaSiO₃, é maior do que a soma das energias livres de seus respectivos óxidos, MgO ou CaO + SiO₂. Para cada pressão, a energia livre foi calculada para os minerais em suas fases mais estáveis, que foram determinadas anteriormente. Além disso, a figura 4.13 também mostra o resultado estático (linha tracejada). As linhas verticais de cor cinza representam os limites, superior (23 GPa) e inferior (136 GPa), do manto inferior. A curva à 3000 K foi representada por uma linha ponto-tracejada, porque esse valor representa o limite máximo de temperatura que consideramos que nossos resultados sejam confiáveis. Os dobramentos nas curvas da G (ou H) aparecem devido às transições de fases desse sistema, que estudamos anteriormente.

Observamos, a partir da figura 4.13 (a), que a decomposição do MgSiO₃, em seus respectivos óxidos, é favorável até 37 GPa e, depois desse valor, a reação se torna desfavorável. No entanto, o efeito da temperatura faz com que o valor da pressão em que a decomposição é favorável, diminua e à 2000 K ela é nula. Nesse caso, a diferença ΔG aumenta com o aumento da temperatura. Por outro lado, a decomposição do CaSiO₃ em seus respectivos óxidos, mostrada na figura 4.13 (b), é sempre desfavorável e se torna menos favorável com o aumento da pressão. Por exemplo, para pressão nula a diferença da energia livre é de $\approx 0,2$ eV, e, a partir de 60 GPa, esse valor passa a ser $\approx 1,6$ eV. Nesse caso, a diferença ΔG aumenta com o aumento da temperatura até ≈ 60 GPa e depois ela torna-se praticamente independente da temperatura.

Portanto, a introdução de efeitos de temperatura é muito relevante no estudo dos minerais do manto inferior da Terra, uma vez que os resultados de cálculos estáticos permitem a existência da decomposição do MgSiO₃ na região próxima ao topo do manto inferior (37 GPa). Entretanto,

Figura 4.13: Energia livre de Gibbs relativa (ΔG) obtida com LDA, por fórmula unitária (f.u.), como função da pressão, em várias temperaturas: quadro (a), para a reação (R1), em relação à energia livre do MgSiO_3 , e quadro (b), para a reação (R2), em relação à energia livre do CaSiO_3 . A linha preta pontilhada representa a entalpia relativa, em ambos quadros. As linhas verticais de cor cinza indicam os valores de pressão do topo (23 GPa) e do fundo (136 GPa) do manto inferior. A dobra nas curvas surgem a partir das transições de fase que ocorrem nos materiais, como descritas anteriormente.

introduzindo efeitos de temperatura nos cálculos, os resultados mostram que essa possibilidade deixa de existir. Podemos perceber, ainda, que com os efeitos térmicos, essa decomposição é favorável apenas na região do manto superior, ou seja, para $P \approx 15$ GPa e $T \approx 1000$ K. Assim, nas condições extremas de pressão e temperatura do manto inferior, os silicatos de magnésio

e de cálcio, MgSiO_3 e CaSiO_3 , são mais estáveis do que a soma de seus respectivos óxidos, $\text{MgO} + \text{SiO}_2$ e $\text{CaO} + \text{SiO}_2$, respectivamente.

4.4 Formação de ligas: $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$

Como visto na seção anterior, a decomposição dos silicatos, em seus respectivos óxidos, não é favorável. Com esse fato em mente, precisamos agora avaliar se o Ca que está presente no manto exibe uma fase perovskita independente (I4/mcm) ou se está incorporado no silicato de magnésio, na forma de um defeito ou formando uma liga do tipo $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$, em que x é a concentração de cálcio.

Iniciamos essa investigação com a simulação das ligas de $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$ para $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ e em duas fases estruturais diferentes, ortorrômbica e tetragonal. Para $x = 0$ e $x = 1$, os sistemas correspondem aos minerais MgSiO_3 e CaSiO_3 , respectivamente, estudados, descritos e analisados anteriormente neste capítulo. Por uma questão de completeza de nossa investigação, simulamos o mineral MgSiO_3 na fase tetragonal, a qual denotamos de liga tetragonal com $x = 0$. E, também, relatamos novamente os resultados da estrutura CaSiO_3 ortorrômbica, a qual denotamos de liga ortorrômbica com $x = 1$. A fase ortorrômbica das ligas foi obtida a partir da estrutura MgSiO_3 (Pbnm) e a fase tetragonal a partir da estrutura CaSiO_3 (I/4mcm), através da substituição de um, ou mais, átomos de magnésio por um, ou mais, átomos de cálcio,

Tabela 4.3: Parâmetros estruturais das ligas $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$, nas fases tetragonal e ortorrômbica, para várias concentrações x de cálcio, fornecidos pela equação de estados BM3, equação (3.85). O volume (V_0) está dado em $\text{\AA}^3/\text{f.u.}$, o *bulk modulus* (K_0) é dado em GPa e a derivada do *bulk modulus* (K'_0) é adimensional.

$\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$						
Tetragonal				Ortorrômbica		
x	V_0	K_0	K'_0	V_0	K_0	K'_0
0	163,0	256,6	4,04	159,1	260,2	3,90
0,25	166,6	254,7	4,04	164,7	255,9	3,99
0,5	169,9	252,4	4,08	169,5	253,2	4,05
0,75	173,6	252,0	4,07	173,6	250,8	4,11
1	176,7	250,9	4,13	176,7	251,5	4,12

em ambas as fases.

Realizamos a otimização de geometria das estruturas e obtivemos os parâmetros da equação de estado BM3, equação (3.85), à pressão nula, V_0 , K_0 e K'_0 . Os valores desses parâmetros, para as duas estruturas, estão listados na tabela 4.3. Dos resultados apresentados na tabela 4.3, observamos que K_0 diminui com o aumento da concentração de cálcio em ambas as fases, com uma variação para x , entre 0 e 1, de 5,7 e 8,7 GPa para as ligas tetragonal e ortorrômbica, respectivamente. Na fase ortorrômbica, o *bulk modulus* é um pouco maior do que na fase tetragonal para $x = 0$, $x = 0,25$ e $x = 0,5$, característica inversa do que observada para a tendência no volume, com o aumento da concentração de cálcio. Essa relação inversa já é esperada, uma vez que, quanto menor o volume mais difícil se torna comprimir um material e, portanto, maior será seu *bulk modulus*. Para $x = 0,75$ e $x = 1$, o *bulk modulus* é praticamente idêntico nas duas fases, o que também é esperado, uma vez que, nessas concentrações os volumes são idênticos.

As ligas na fase tetragonal foram simuladas a partir da estrutura do CaSiO_3 perovskita. A variação de concentração, nessa estrutura, foi realizada com a substituição gradual de átomos de cálcio por átomos de magnésio, até a concentração de cálcio ser nula. Já as ligas ortorrômbicas foram simuladas a partir da estrutura do MgSiO_3 . Nesse caso, foi realizada a substituição gradual de átomos de magnésio por átomos de cálcio, até a concentração de cálcio chegar a 100%.

Calculamos as entalpias dos sistemas, através da equação (3.87), e avaliamos a entalpia relativa entre as duas fases das ligas para as várias concentrações de cálcio estudadas. Observamos, a partir da figura 4.14, que para as duas estruturas e para qualquer concentração de cálcio, a diferença de entalpia diminui com o aumento da concentração. Para $x = 0$, $x = 0,25$, $x = 0,5$ e $x = 0,75$ a fase ortorrômbica é mais estável. Os valores das entalpias relativas, para as ligas mostradas nas figuras 4.14 (a), 4.14 (b), 4.14 (c) e 4.14 (e) sempre aumentam com o aumento da pressão, enquanto que para a liga apresentada na figura 4.14 (d), essa diferença de entalpia aumenta com o aumento da pressão até o valor de 120 GPa e, depois disso, a diferença de entalpia diminui entre as duas fases simuladas. Para $x = 1$, podemos observar na figura 4.14 (e), que a fase ortorrômbica é mais estável até valores de pressão da ordem de 6 GPa e, a partir desse valor, a fase tetragonal é a mais estável delas.

A partir dos valores obtidos para as entalpias relativas e do conhecimento dos limites de estabilidade estrutural, ou seja, levando em consideração apenas as fases mais estáveis para as diferentes estruturas, realizamos um estudo da entalpia de decomposição da liga $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$ nos minerais CaSiO_3 e MgSiO_3 em função da pressão, para diversas concentrações de cálcio ($x = 0,25$, $x = 0,5$ e $x = 0,75$), através das reações estequiométricas:

Figura 4.14: Entalpia relativa (ΔH) obtida com LDA, por fórmula unitária (f.u.), como função da pressão, entre as estruturas tetragonal e ortorrômbica das ligas $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$, em relação à entalpia da estrutura tetragonal, para concentrações de cálcio: (a) $x = 0$, (b) $x = 0,25$, (c) $x = 0,5$, (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$.

A figura 4.15 mostra que, para as três concentrações, a formação da liga é desfavorável comparada às fases separadas dos silicatos e que a diferença de entalpia aumenta com o aumento da pressão e é praticamente independente da concentração da liga. Vale a pena mencionar que realizamos várias simulações com concentrações de cálcio bem menores ($x \approx 3\%$) e a estabilidade relativa não foi alterada, ou seja, mesmo para uma liga bastante diluída, sua formação é desfavorável comparada às fases separadas dos silicatos de magnésio e de cálcio. O efeitos

Figura 4.15: Entalpia relativa (ΔH) obtida com LDA, como função da pressão, para as reações (R3), (R4) e (R5), em relação à entalpia das ligas $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$. As concentrações de cálcio são (a) $x = 0,25$, (b) $x = 0,5$ e (c) $x = 0,75$.

térmicos aqui não foram incluídos, uma vez que sabemos que a diferença de entalpia aumenta com o aumento da temperatura, de $\approx 0,6$ para ≈ 2 eV, para uma variação de pressão entre 0 e 150 GPa, como observado na figura 4.15, acreditamos que os efeitos de temperatura não seriam capazes de alterar a estabilidade das ligas relativamente aos silicatos. Essa afirmativa pode ser corroborada pelos resultados da decomposição dos silicatos em óxidos, figura 4.13, em que a introdução da temperatura alterou a energia livre de Gibbs de no máximo 0,4 eV e, com o aumento de pressão, essa variação ainda é menor.

4.5 Síntese

As estruturas cristalinas dos minerais do manto são componentes vitais para se compreender a história e a composição dessa região complexa e remota. Nesse capítulo, nós realizamos um estudo sobre os silicatos de magnésio e de cálcio, que são os principais componentes do manto inferior terrestre, assim como, de alguns componentes óxidos importantes, o MgO, o CaO e o SiO₂, para entender a estabilidade desses silicatos.

O silicato de magnésio passa por uma transformação de fase perovskita $\Rightarrow$ pós-perovskita, enquanto, o de cálcio permanece sempre na fase perovskita tetragonal (I4/mcm). A decomposição desses silicatos em seus respectivos óxidos, MgO + SiO₂ ou CaO + SiO₂, é desfavorável. Para o MgSiO₃, os resultados estáticos apontam a possibilidade da decomposição na parte superior do manto, no entanto, quando o efeito de temperatura é adicionado no cálculo, a mistura MgO + SiO₂ apenas passa a ser possível nas camadas mais superiores, como a crosta. Assim, como o MgSiO₃ e MgO são os componentes do manto mais abundantes, nossos resultados indicam que deve existir pouco SiO₂ livre no manto terrestre, o que está em concordância com o fato da sílica ser principalmente encontrada em pequenas partes das placas subduzidas.

Ademais, a formação de ligas entre os silicatos, ligas do tipo Mg_{1-x}Ca_xSiO₃, ou de defeitos de Ca em MgSiO₃, também não é favorável. Portanto, esses minerais devem existir no manto inferior em fases independentes.

Portanto, o estudo dos silicatos nas condições termodinâmicas do interior do planeta mostram que a presença do Ca no manto não se deve a incorporação desse elemento ao MgSiO₃, nem como uma impureza nem como uma liga, e nem na forma de CaO pela dissociação de CaSiO₃. O cálcio deve existir na forma de silicato de cálcio na fase perovskita tetragonal, o que está em boa concordância com uma recente descoberta desse mineral na fase perovskita incluso em um diamante superprofundo [131].

Capítulo 5

Estabilidades de silicatos e carbonatos no manto terrestre

5.1 Introdução

O carbono é o mais importante elemento químico encontrado na Terra. Seu papel nos fenômenos naturais tem sido amplamente estudado nas últimas décadas, uma vez que o ciclo do carbono afeta a atmosfera, os oceanos e outros fenômenos superficiais da crosta, tais quais: os climas, os ecossistemas e, conseqüentemente, a vida como um todo. Além disso, compostos à base de carbono são amplamente diversificados e apresentam um alto grau de polimorfismo, que se deve à rica capacidade do carbono em realizar ligações químicas com diversas hibridizações e configurações microscópicas. No entanto, embora haja considerável conhecimento acumulado sobre o ciclo do carbono na região próxima à superfície terrestre, ainda há escassa informação sobre os processos associados às camadas mais profundas [4]. Portanto, a construção de modelos sobre a ciclagem completa do carbono é fundamental para compreendermos o impacto que esse elemento exerce no nosso planeta e, para isso, é necessário estipular adequadamente sua composição química. A determinação da quantidade esperada de carbono presente na Terra pode ser determinada mediante o conhecimento da composição do sistema solar que pode ser obtido, por exemplo, através de estudos de meteoritos [132].

Atualmente, estimativas realizadas nos estudos de reservatórios conhecidos, aqueles existentes nas camadas mais superficiais, apontam para uma quantidade de carbono que é cerca de cem vezes menor do que o valor encontrado nos meteoritos. Isso sugere que a quantidade de carbono faltante deve estar armazenado nos reservatórios profundos [4], os quais se situam nas profundezas extremas do manto inferior, que podem conter até 90 % de todo o carbono presente na Terra. Essas conclusões são apoiadas por estudos sobre a presença de CO₂ em magmas [132]

e sobre inclusões de minerais, que compõem o manto, em diamantes naturais [18,131,133,134].

O silicato de magnésio (MgSiO_3) perovskita é o mineral mais abundante do manto inferior. Assim, mesmo que concentrações razoavelmente baixas de carbono fossem hospedadas dentro dessa perovskita, isso já seria suficiente para que o MgSiO_3 fosse o maior hospedeiro de carbono nessa região. Contudo, como a solubilidade do carbono nesse silicato é muito baixa, da ordem de 30-200 ppb em massa [19], os carbonatos surgem como as possíveis e principais fontes de carbono na região do manto inferior, sem descartarmos a possibilidade de o carbono também poder existir em um estado reduzido, como na forma de diamante. Para explorar os possíveis hospedeiros de carbono, é importante investigar as propriedades físicas dos carbonatos nas condições termodinâmicas do manto inferior, particularmente em termos das fases estáveis relacionadas ao carbono.

Diversas investigações teóricas [135–137] e experimentais [138–141] averiguaram a estabilidade dos principais carbonatos a altas pressões, como MgCO_3 , CaCO_3 e $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$. No entanto, ainda há carência de informações sobre essas propriedades a altas temperaturas [142,143], particularmente nas condições termodinâmicas do manto inferior da Terra, que compreendem valores de pressão de até 136 GPa e de temperatura de até 3000 K.

Neste capítulo investigamos a estabilidade dos carbonatos de magnésio e de cálcio, MgCO_3 e CaCO_3 , nas condições extremas de pressão e temperatura do interior da Terra. Não exploramos a estabilidade da dolomita, um carbonato duplo de magnésio e cálcio, $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, pois está bem estabelecido que ela se dissocia em MgCO_3 e CaCO_3 para pressões superiores a alguns GPa [144]. Nós estudamos a estabilidade desses carbonatos levando em conta uma série de fases cristalinas que foram identificadas por investigações recentes, tanto teóricas como experimentais.

5.2 Cristais de CaCO_3 e MgCO_3

5.2.1 Carbonato de cálcio: CaCO_3

O carbonato de cálcio tem sido relatado, na literatura, possuir uma grande pluralidade de fases estruturais. Aqui vamos destacar as mais importantes para o estudo da região de interesse. Esse carbonato assume a fase calcita ($R\bar{3}c$) na pressão ambiente e sofre uma transição de fase, para a forma aragonita ($Pnma$), para valores de pressão em torno de 4 GPa [145, 146]. Em seguida, apresenta uma transição, em aproximadamente 40 GPa, da fase aragonita para uma fase pós-aragonita, que foi determinada experimentalmente [70, 147–150], à temperatura ambiente.

A estrutura cristalina da fase pós-aragonita foi determinada ser ortorrômbica por estudos experimentais [70] e teóricos [151], divergindo quanto ao grupo espacial que ela pertence: $P2_12_12$

[70] e Pmmn [151]. Além disso, uma transformação adicional para uma fase pós pós-aragonita ($C222_1$), para valores de pressão acima de 137 GPa, foi relatada teoricamente [136, 151–153] e observada experimentalmente [154].

Por outro lado, Pickard & Needs [137], em um trabalho teórico recente, encontraram uma fase diferente para o $CaCO_3$, pós pós-aragonita, descrevendo-a como uma estrutura com célula unitária monoclinica e pertencente ao grupo espacial $P2_1/c$, que foi também observada experimentalmente [155] para valores de pressão acima de 105 GPa. Além do mais, foi sugerido que um segundo polimorfo monoclinico ($P2_1/c$) do $CaCO_3$ é estável para valores de pressão entre as fases aragonita e pós-aragonita [137], o qual também foi, posteriormente, observado experimentalmente [143]. Para diferenciar as duas fases monoclinicas, os autores usam o subscrito l (*low*) e h (*high*) para indicar as fases a baixa e a alta pressão ($P2_1/c-l$ e $P2_1/c-h$), respectivamente [137]. Esta nomenclatura será utilizada no presente trabalho.

Nas fases estruturais $C222_1$ e $P2_1/c-h$ do $CaCO_3$ as ligações entre os átomos de carbono e de oxigênio exibem hibridizações do tipo sp^3 (configuração tetraédrica), enquanto todas as outras fases apresentam ligações planares, ou seja, hibridizações do tipo sp^2 . Anteriormente a estes estudos, acreditava-se que para valores de pressão dentro dos limites do manto inferior as ligações entre os átomos de carbono e de oxigênio nos carbonatos só exibiriam hibridizações do tipo sp^2 . Consequentemente, os resultados mais recentes [137, 155] recolocam as hibridizações do tipo sp^3 , do carbonato de cálcio, dentro dos limites do manto inferior (23 até 136 GPa).

A determinação das fases mais estáveis do carbonato de cálcio ainda segue como um tema que necessita de mais investigações, principalmente na região de valores de pressão entre as fases aragonita e pós-aragonita. Contudo, a literatura mais recente aponta para a existência das seguintes fases estruturais ao longo do manto, a partir da crosta: aragonita (Pnma), $P2_1/c-l$ ($P2_1/c$), pós-aragonita (Pmmn) e $P2_1/c-h$ ($P2_1/c$). Estas fases são as consideradas neste trabalho. Vale ressaltar que a fase calcita não é utilizada aqui porque a fase aragonita também pode existir à pressão ambiente, sendo mais importante do que a calcita no contexto de altas pressões e temperaturas.

5.2.2 Carbonato de magnésio: $MgCO_3$

Analogamente ao $CaCO_3$, uma diversidade de fases tem sido proposta, experimental e teoricamente, nas últimas décadas, para o carbonato de magnésio, $MgCO_3$. Experimentos reportaram que a fase magnesita (grupo espacial $R\bar{3}c$), com uma estrutura romboédrica, permanece estável até cerca de 80 GPa [138] e se transforma em uma nova fase, não definida, em aproximadamente 100 GPa [139]. O carbonato de magnésio ainda carece de mais investigações experimentais.

Estudos teóricos têm sugerido a existência de algumas fases estruturais, além da fase magnesita [136, 137, 151, 156]. Por exemplo, encontrou-se que uma estrutura monoclinica, com

grupo espacial C2/c, torna-se mais estável do que a magnesita para valores de pressão acima de aproximadamente 100 GPa [156]. No entanto, uma fase monoclinica C2/m (denominada de magnesita-II) foi determinada como sendo a mais estável (tanto em relação à magnesita como em relação à monoclinica C2/c) para valores de pressão entre 82 e 138 GPa [136, 151]. Além disso, estudos mais recentes têm confirmado que a fase magnesita-II (C2/m) é mais estável do que a C2/c [135, 137]. Por fim, uma outra fase foi encontrada como sendo a mais estável na região de valores de pressão entre as fases magnesita e magnesita-II, com estrutura triclinica, grupo espacial $P\bar{1}$ [137]. Hoje em dia, as seguintes fases estruturais, ao longo do manto inferior, a partir da crosta, são consideradas as mais estáveis para o $MgCO_3$: magnesita ($R\bar{3}c$), triclinica ($P\bar{1}$) e magnesita-II (C2/m). Estas fases são as que são consideradas neste trabalho.

5.3 Propriedades estruturais

O carbonato de cálcio apresenta duas estruturas ortorrômbicas, aragonita (Pmcn) e pós-aragonita (Pmmn), e duas monoclinicas ($P2_1/c$), uma a baixa pressão (monoclinica-low: $P2_1/c-l$) e uma a alta pressão (monoclinica-high: $P2_1/c-h$). O grupo espacial Pmcn que usamos aqui para simular a fase aragonita é equivalente ao grupo Pnma, que é o grupo espacial normalmente relatado na literatura. Apresentamos na tabela 5.1 os parâmetros de rede teóricos obtidos pela

Tabela 5.1: Propriedades estruturais obtidas com LDA para o $CaCO_3$ nas fases aragonita (Pmcn), monoclinica-low ($P2_1/c-l$), pós-aragonita (Pmmn) e monoclinica-high ($P2_1/c-h$) em diferentes valores de pressão P. Os ângulos α e γ valem 90° em todos os casos. Resultados experimentais (Exp.) são das referências [70, 143, 155, 157].

$CaCO_3$	P(GPa)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^\circ)$
Pmcn	0	4,88	7,83	5,72	90,00
Exp. ^(a)	0	4,96	7,97	5,74	90,00
$P2_1/c-l$	40	4,68	3,32	12,27	123,28
Exp. ^(b)	41,3	4,86	3,34	12,10	123,33
Pmmn	60	4,01	4,55	3,95	90,00
Exp. ^(c)	66,4	4,10	4,56	3,96	90,00
$P2_1/c-h$	100	4,51	3,29	9,02	104,37
Exp. ^(d)	105	4,53	3,33	9,09	105,57

^(a) Ref. [157]

^(b) Ref. [143]

^(c) Ref. [70]

^(d) Ref. [155]

otimização da célula do cristal, nas quatro fases estruturais, em diferentes valores de pressão. Nossos resultados estão em excelente acordo com resultados experimentais [70, 143, 155, 157].

Quatro fórmulas de CaCO_3 são necessárias para formar a célula unitária das fases aragonita, monoclinica-low e monoclinica-high, enquanto que a fase pós-aragonita precisa apenas de duas unidades. Na fase aragonita (Pmcn), figura 5.1 (a), cada átomo de cálcio possui nove átomos de oxigênio como primeiros vizinhos, dispostos em cinco esferas de coordenação, e cada átomo de carbono possui três átomos de oxigênio em duas esferas de coordenação distintas. Na fase monoclinica-low ($\text{P2}_1/\text{c-l}$), figura 5.1 (b), os átomos de cálcio e de carbono continuam tendo, como primeiros vizinhos na rede, nove e três átomos de oxigênio, respectivamente. No entanto, em ambos casos, cada átomo de oxigênio apresenta uma esfera de coordenação distinta.

Figura 5.1: Representação esquemática das estruturas cristalinas do CaCO_3 nas quatro fases que ele apresenta até profundidades típicas do fundo do manto terrestre: (a) aragonita, (b) $\text{P2}_1/\text{c-l}$, (c) pós-aragonita e (d) $\text{P2}_1/\text{c-h}$. As esferas coloridas azul, marrom e vermelha representam os átomos de cálcio, carbono e oxigênio, respectivamente.

Na fase Pmmn (pós-aragonita), figura 5.1 (c), o número de primeiros vizinhos do átomo de cálcio é alterado, em comparação com as fases descritas anteriormente, passando a ser de doze átomos de oxigênio, divididos em cinco esferas de coordenação, e cada átomo de carbono volta a ter, como na fase aragonita, seus três átomos de oxigênio vizinhos duplamente coordenados. Devemos ressaltar que nessas três primeiras fases as ligações dos átomos de carbono com os três átomos de oxigênio formam uma estrutura triangular, indicando hibridizações do tipo sp^2 . Por fim, na fase $P2_1/c-h$ (monoclínica-high), figura 5.1 (d), a vizinhança de cada átomo de cálcio permanece igual à da fase pós-aragonita, mas cada átomo de oxigênio tem uma distância diferente em relação ao cálcio. Nessa fase, os átomos de carbono se ligam a quatro átomos de oxigênio, não coordenados, formando uma estrutura tetraédrica, ou seja, apresentando hibridizações do tipo sp^3 .

O carbonato de magnésio apresenta três diferentes fases estruturais, uma romboédrica ($R\bar{3}c$), uma triclínica ($P\bar{1}$) e uma monoclínica ($C2/m$). Apresentamos na tabela 5.2 os parâmetros estruturais teóricos obtidos pela otimização das células cristalinas do $MgCO_3$, nas três fases estruturais discutidas acima, para diferentes valores de pressão. Notamos, assim como ocorreu para o carbonato de cálcio, que nossos resultados estão em excelente acordo com resultados teóricos (obtidos com GGA) e com dados experimentais [136, 137, 158], uma vez que já sabemos que cálculos obtidos com o funcional LDA subestima os parâmetros estruturais quando comparados tanto com resultados obtidos com GGA como com dados experimentais.

A fase magnesita romboédrica ($R\bar{3}c$) possui duas fórmulas de $MgCO_3$ na sua base, enquanto as fases triclínica ($P\bar{1}$) e monoclínica ($C2/m$) possuem seis fórmulas. É importante notar que o grupo espacial $R\bar{3}c$ nos permite escolher entre duas células unitárias possíveis, romboédrica ou

Tabela 5.2: Propriedades estruturais obtidas com LDA para o $MgCO_3$ nas fases magnesita hexagonal ($R\bar{3}c$), triclínica ($P\bar{1}$) e magnesita-II ($C2/m$), em diferentes valores de pressão. Resultados experimentais (Exp.) e teóricos (Teo.) são das referências [136, 137, 158].

$MgCO_3$	P(GPa)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
$R\bar{3}c$	0	4,61	4,61	14,58	90,00	90,00	120,00
Exp. ^(a)	0	4,63	4,63	15,02	90,00	90,00	120,00
$P\bar{1}$	100	5,16	5,18	7,20	69,91	81,76	78,17
Teo. ^(b)	100	5,21	5,24	7,27	70,03	81,90	78,27
$C2/m$	120	8,04	6,45	6,83	90,00	103,97	90,00
Teo. ^(c)	120	8,09	6,49	6,88	90,00	103,98	90,00

^(a) Ref. [158]

^(b) Ref. [137]

^(c) Ref. [136]

hexagonal, figuras 5.2 (a) e 5.2 (b), respectivamente. Do ponto de vista de simulações teóricas, a rede romboédrica é mais interessante, uma vez que para a construção dessa rede precisamos dispor de menos átomos em sua base, apenas dez, enquanto a rede hexagonal necessita de trinta. No entanto, do ponto de vista experimental, os parâmetros estruturais da magnesita hexagonal ($R\bar{3}c$) é que são normalmente relatados. Por isso, aqui usamos a rede romboédrica para realizar nossos cálculos, mas efetuamos as devidas transformações para a rede hexagonal e, assim, comparamos nossos resultados estruturais diretamente como os dados experimentais disponíveis, tabela 5.2.

Na fase magnesita, cada átomo de magnésio possui seis átomos de oxigênio equidistantes

Figura 5.2: Representação esquemática da estrutura cristalina do $MgCO_3$ nas três fases que ele apresenta até profundidades típicas do fundo do manto terrestre: (a) magnesita romboédrica ($R\bar{3}c$), (b) magnesita hexagonal ($R\bar{3}c$), (c) triclínica ($P\bar{1}$) e (d) magnesita-II monoclínica ($C2/m$). As esferas coloridas amarela, marrom e vermelha representam os átomos de magnésio, carbono e oxigênio, respectivamente.

como primeiros vizinhos, os quais formam um octaedro regular ao redor do magnésio. Podemos, também, observar que os átomos de oxigênio formam um triângulo equilátero com um átomo de carbono no centro, apresentando hibridizações do tipo sp^2 , como mostrado nas figuras 5.2 (a) e 5.2 (b). Por outro lado, as fases triclínica e monoclínica apresentam estruturas mais complexas, figuras 5.2 (c) e 5.2 (d), as quais possuem três átomos de magnésio distintos em relação à sua vizinhança. O átomo do tipo 1 possui cinco átomos de oxigênio como primeiros vizinhos, o do tipo 2 possui seis deles e o do tipo 3 está rodeado por oito átomos de oxigênio. As ligações entre os átomos de carbono e de oxigênio formam tetraedros não regulares, apresentando ligações com hibridizações do tipo sp^3 .

As diferentes fases estruturais, de ambos carbonatos, foram otimizadas para uma faixa grande de valores de pressão e, em seguida, os efeitos de temperatura foram levados em conta de acordo com a metodologia descrita no capítulo 2. A figura 5.3 apresenta o ajuste da equação de estado de Birch-Murnaghan de terceira ordem (BM3, equação 3.85), dos carbonatos de cálcio e de magnésio, em cada uma das fases descritas na tabela 5.3, para as faixas de pressão

Figura 5.3: Equação de estado $V \times P$, em 300 K, obtida com LDA, para os carbonatos de cálcio e magnésio. O quadro (a) apresenta os resultados teóricos para o CaCO_3 nas fases aragonita (linha vermelha), $P2_1/c-l$ (linha verde), pós-aragonita (linha azul) e $P2_1/c-h$ (linha lilás), juntamente com os dados experimentais para as várias fases desse mineral: aragonita (+ [70], $\times$ [149] e $\blacksquare$ [74]), pós-aragonita ($\blacktriangledown$ [70] e $\blacktriangle$ [155]) e $P2_1/c-h$ ($\bullet$ [155]). O quadro (b) apresenta os resultados teóricos para o MgCO_3 nas fases magnesita (linha vermelha escura), $P\bar{1}$ (linha verde escura) e $C2/m$ (linha azul escura), juntamente com os dados experimentais para a fase magnesita: (+ [158] e $\bullet$ [138]).

em que cada uma delas é estável. Nessa figura, os símbolos indicam dados experimentais obtidos a 300 K e as linhas sólidas representam nossos resultados teóricos, também simulados na temperatura de 300 K.

Analisando os resultados apresentados na figura 5.3 podemos afirmar que os valores teóricos e experimentais estão em bom acordo. Entretanto, como analisado e verificado para os silicatos, capítulo 3, os valores obtidos para o volume das células primitivas dos carbonatos de cálcio e de magnésio são menores do que os dados experimentais, resultado compatível com o fato de que a utilização do funcional LDA, na descrição das interações de troca e correlação, subestima os valores dos parâmetros de rede. Entretanto, como o volume aumenta com o aumento da temperatura (efeitos de dilatação térmica), como o funcional LDA, no caso estático, fornece um valor de volume menor que o experimental, a incorporação de efeitos térmicos faz com que este valor aumente, aproximando-se mais do valor experimental.

O volume (V_0), o *bulk modulus* (K_0) e a derivada do *bulk modulus* (K'_0), para pressão nula, foram determinados tanto por simulações estáticas como para a temperatura de 300 K e estão listados na tabela 5.3, juntamente com dados experimentais disponíveis na literatura.

Uma análise mais detalhada dos valores obtidos aqui estão apresentados na tabela 5.3, onde uma comparação dos nossos resultados a 300 K e 0 GPa com dados experimentais disponíveis foi realizada para as fases aragonita (Pmcn) do CaCO_3 e magnesita ($R\bar{3}c$) do MgCO_3 , que são estáveis nas condições ambientes. Vale ressaltar que apesar de a fase mais estável do CaCO_3 , a temperatura e pressão ambientes, ser a calcita, a aragonita é uma fase que pode e é estabilizada em condições ambientes. Para a aragonita, o volume encontrado é 5,3% menor que o valor experimental [70] enquanto que para a magnesita ele é 2,2% menor que o dado experimental [138, 158].

Com o intuito de realizarmos uma comparação dos valores encontrados para os *bulk moduli* precisamos, primeiramente, descrever como esses valores foram obtidos experimentalmente. Os parâmetros da EOS para o CaCO_3 na fase aragonita [70] foram obtidos de duas formas diferentes: na primeira, a equação de BM3 foi ajustada para obter todos os seus parâmetros: V_0 , K_0 e K'_0 ; na segunda maneira, K'_0 foi fixado no valor 4 e V_0 foi tomado como sendo o valor obtido no primeiro ajuste. O valor obtido para o *bulk modulus* seguindo o procedimento do segundo ajuste é da ordem de 10% maior que o obtido no primeiro ajuste, aumento esse causado pela diferença de 0,7 no valor de K'_0 . Assim, em relação aos valores experimentais, o valor obtido para o *bulk modulus* está entre 8,2% e 17,9% maior, resultado este esperado em um cálculo de DFT com o funcional LDA.

Para a magnesita, os parâmetros da EOS também foram obtidos através das duas formas descritas anteriormente. Seguindo o procedimento do primeiro ajuste, os valores obtidos foram $K_0 = 117 \text{ GPa}$ e $K'_0 = 2,3$, enquanto que tomando $K'_0 = 4$ e V_0 igual ao valor obtido no primeiro

Tabela 5.3: Parâmetros estruturais obtidos com LDA para os carbonatos de cálcio e magnésio, fornecidos através do ajuste da equação de estados realizado a partir de cálculos estáticos e a $T = 300\text{ K}$, das fases estruturais descritas nas tabelas 5.1 e 5.2. O volume (V_0) está dado em $\text{\AA}^3/\text{f.u.}$, o *bulk modulus* isotérmico (K_0) é dado em GPa e a derivada do *bulk modulus* (K'_0) é adimensional. Resultados experimentais são das referências [70, 138, 155, 158]. O símbolo (†) indica que o ajuste dos dados experimentais foi feito tomando-se o valor de K'_0 fixo, enquanto que o símbolo (‡) indica que o ajuste foi efetuado utilizando-se para o valor de V_0 um resultado obtido anteriormente, em um outro estudo [70]. Os valores entre parênteses são as incertezas nos dados experimentais.

CaCO_3						
	Estático			300 K		
	V_0	K_0	K'_0	V_0	K_0	K'_0
Pmcn	52,7	84,8	4,6	53,8	79,1	4,8
Exp. ^(a)	-	-	-	56,8(0,25)	67,1(6,3)	4,7(0,8)
Exp. ^(a)	-	-	-	56,8(0,25)	73,1(2,2)	4 [†]
P2 ₁ /c-l	51,0	91,1	4,6	52,1	91,8	4,0
Pmmn	49,0	91,2	4,9	49,2	99,4	4,5
Exp. ^(a)	-	-	-	49,15(0,95)	127(14)	4 [†]
Exp. ^(b)	-	-	-	49,15 [‡]	120	4,6(1) [†]
P2 ₁ /c-h	46,4	120,4	4,6	47,0	118,7	4,5
MgCO_3						
	Estático			300 K		
	V_0	K_0	K'_0	V_0	K_0	K'_0
R $\bar{3}$ c	44,7	122,0	4,5	45,5	115,1	4,5
Exp. ^(c)	-	-	-	46,57(8)	117(3)	2,3(7)
Exp. ^(c)	-	-	-	46,57(8)	111(1)	4 [†]
Exp. ^(d)	-	-	-	46,5(2)	108(3)	5,0(2)
P $\bar{1}$	40,7	147,6	4,4	41,6	136,5	4,5
C2/m	39,5	179,7	4,1	39,9	173,7	4,2

^(a) Ref. [70]

^(b) Ref. [155]

^(c) Ref. [158]

^(d) Ref. [138]

ajuste, o valor do *bulk modulus* diminui da ordem de 5% em relação ao obtido no primeiro ajuste [158]. Um resultado mais recente estima, para a magnesita, os valores $K_0 = 108 \text{ GPa}$ e $K'_0 = 5,0$ [138]. Assim, o resultado teórico para o *bulk modulus* superestima em 3,7% e em 6,5% os valores experimentais obtidos através do primeiro ajuste, nas referências [158] e [138], respectivamente, e subestima em 1,6% o obtido através do segundo ajuste [158].

Para o CaCO_3 na fase pós-aragonita (Pmmn), o ajuste da equação de BM3 é mais complicado de ser realizado uma vez que, diferentemente da fase aragonita, não existem dados experimentais da fase pós-aragonita para valores de pressão próximos de zero, pois esta fase não pode ser estabilizada em condições ambientes. Nessa situação, no mínimo, um dos parâmetros da EOS deve ser fixado para que o ajuste dos dados experimentais possa ser razoavelmente efetivado. Ono *et al.*, tomando $K'_0 = 4$, obtiveram $V_0 = 49,15 \text{ \AA}^3/\text{f.u.}$ e $K_0 = 127 \text{ GPa}$ [70]. Recentemente, em um outro estudo sobre a fase pós-aragonita, Lobanov e colaboradores [155] efetuaram ajustes dos dados experimentais utilizando para V_0 o valor obtido no trabalho anterior [70] e variando o valor de K'_0 entre 4,5 e 4,7, obtendo $K_0 = 120 \text{ GPa}$, valor este que, dentro da faixa de incerteza, é igual àquele obtido anteriormente [70]. O valor teórico obtido para o volume está 0,1% maior e para o *bulk modulus* está entre 17% e 22% menor que os dados experimentais, resultado este não esperado em um cálculo de DFT com o funcional LDA. Assim, acreditamos que um melhor ajuste no valor do volume para pressão nula, juntamente com uma variação de K'_0 entre 4,0 e 4,8, possa ser a chave para se obter informações sobre o *bulk modulus* e, consequentemente, sobre a dureza do mineral.

A fase $\text{P2}_1/\text{c-l}$ do CaCO_3 , assim como as fases $\text{P}\bar{1}$ e C2/m do MgCO_3 ainda carecem de resultados experimentais. Por outro lado, dados existentes para a fase $\text{P2}_1/\text{c-h}$ do CaCO_3 [74] ainda não são suficientes para a realização de um ajuste com a equação de estado para obtenção das grandezas V_0 , K_0 e K'_0 . É importante notarmos, que a medida que esses carbonatos sofrem transições de fase estruturais ao longo da profundidade do manto terrestre, seus volumes diminuem, eles se tornam mais densos e, consequentemente, seus *bulk moduli* aumentam, isto é, as fases de alta pressão são mais duras e, portanto, mais difíceis de serem comprimidas.

Nossos resultados da equação de estado PVT estão em bom acordo com o dados experimentais disponíveis, como visto acima. Esse constitui o primeiro passo para avaliarmos as estabilidades dos minerais que compõem o manto inferior. Na próxima seção vamos estudar as pressões de transição de fase estruturais a partir de cálculos da entalpia dos sistemas, os quais são provenientes de resultados de cálculos estáticos, e, depois, a influência de efeitos térmicos nos valores das pressões de transição ou nas regiões de estabilidade de cada uma das fases estruturais nas condições termodinâmicas do manto inferior da Terra.

5.4 Transições de fase e estabilidade energética

A fim de explorar a estabilidade dos minerais relacionados ao carbono, especificamente, CaCO_3 e MgCO_3 , dentro das condições termodinâmicas do manto inferior, investigamos inicialmente a estabilidade relativa entre as várias fases cristalinas desses carbonatos, analisadas nas seções anteriores, em uma ampla faixa de valores de pressão, através do cálculo das suas respectivas entalpias, como mostra a figura 5.4. Uma dada fase de um mineral sofre uma transição, em uma certa pressão, quando a entalpia da fase estável se torna maior do que a de uma fase diferente. Nossos resultados, de cálculos estáticos, sobre os intervalos de valores de pressão em que uma fase qualquer é estável e as pressões das transições de fase dos dois carbonatos estão em muito bom acordo com resultados de outros estudos teóricos [135–137].

O carbonato de cálcio, figura 5.4 (a), sofre três transições de fase ao longo dos valores de pressão do manto, na seguinte ordem: aragonita (Pmcn), monoclinica-low ($\text{P2}_1/\text{c-l}$), pós aragonita (Pmnn) e monoclinica-high ($\text{P2}_1/\text{c-h}$). O carbonato de magnésio, figura 5.4 (b), sofre duas transições de fase ao longo dos valores de pressão do manto, na seguinte ordem: magnesita ($\text{R}\bar{3}\text{c}$), triclínica ($\text{P}\bar{1}$) e magnesita-II (C2/m).

Figura 5.4: Entalpia relativa (ΔH) obtida com LDA, por fórmula unitária (f.u.), como função da pressão, entre as várias fases estruturais do CaCO_3 e do MgCO_3 . O quadro (a) apresenta os resultados para o CaCO_3 nas fases aragonita (Pmcn) (linha vermelha), monoclinica-low ($\text{P2}_1/\text{c-l}$) (linha verde), pós-aragonita (Pmnn) (linha azul) e monoclinica-high ($\text{P2}_1/\text{c-h}$) (linha lilás), em relação à entalpia da fase pós-aragonita. O quadro (b) apresenta os resultados para o MgCO_3 nas estruturas magnesita ($\text{R}\bar{3}\text{c}$) (linha marrom), triclínica ($\text{P}\bar{1}$) (linha verde escuro) e magnesita-II (C2/m) (linha azul escuro), em relação à entalpia da fase magnesita-II.

O CaCO_3 , a 25 GPa, passa da fase aragonita para a fase $\text{P2}_1/\text{c-l}$, em seguida, a 42 GPa, para a pós-aragonita e, por fim, a 52 GPa, ele assume a fase de alta pressão $\text{P2}_1/\text{c-h}$. Os valores dessas pressões de transição estão em bom acordo com o trabalho de Pickard & Need [137], um cálculo teórico realizado com o funcional GGA, que obteve as seguintes pressões de transição 32, 48 e 76 GPa, respectivamente. A pressão de transição da fase aragonita diretamente para a fase pós-aragonita ($\text{Pmcn} \Rightarrow \text{Pmnn}$) também foi obtida com o funcional GGA, a 40 GPa [135, 136] e 42 GPa [137] e com o LDA a 38 GPa [135]. Esses resultados também estão em bom acordo com o valor obtido no nosso trabalho, de ~ 38 GPa, como pode ser observado na figura 5.4 (a).

O MgCO_3 , a 73 GPa, sofre uma transição $\text{R}\bar{3}\text{c} \Rightarrow \text{P}\bar{1}$ e, a 98 GPa, a transição $\text{P}\bar{1} \Rightarrow \text{C2}/\text{m}$. Os valores dessas pressões de transição, obtidas na literatura com o funcional GGA, são 85 e 101 GPa [137], respectivamente. A transição direta entre as fases magnesita e magnesita-II ($\text{R}\bar{3}\text{c} \Rightarrow \text{C2}/\text{m}$) obtida com o funcional GGA foi encontrada a 82 GPa [136], 87 GPa [137] e 90 GPa [135], enquanto que com o funcional LDA, ela está em 76 GPa [135], valor este igual ao obtido em nosso trabalho. Assim, novamente, nossos resultados estão em excelente acordo como esses estudos teóricos.

Notamos aqui que, para as várias fases dos dois carbonatos, os valores das pressões de transição de fase obtidos com o funcional LDA estão subestimadas em relação aos valores obtidos com o funcional GGA. Esse comportamento ocorre sistematicamente nesse presente trabalho, como mostrado no capítulo anterior, essa tendência também foi observada no capítulo anterior, quando estudamos as pressões das transições de fases sofridas pelos minerais de MgSiO_3 , SiO_2 e CaO .

Depois de estudarmos os efeitos báricos nas transições de fase desses minerais, passamos agora a analisar os efeitos térmicos. A temperatura foi levada em conta dentro da aproximação quase-harmônica (QHA), como descrito no capítulo de metodologia. Assim como feito no estudo dos silicatos, a aplicação dessa metodologia necessita da obtenção das densidades de fônons para cada fase estudada e, além disso, cada fase, em sua região de estabilidade, não deve apresentar densidade de fônons negativa. Todas as fases aqui estudadas não apresentaram densidade de fônons negativa (Apêndice A).

Os resultados que iremos apresentar para valores finitos de temperatura estão dentro do intervalo de validade da QHA. Como exemplo, mostramos na figura 5.5 a expansividade térmica dos carbonatos para as fases estáveis de mais baixa pressão, ou seja, para a fase aragonita do CaCO_3 e a fase magnesita do MgCO_3 , e suas respectivas regiões de validade, nas quais o coeficiente de expansão térmica não diverge. Em ambos os casos, a temperatura limitante da divergência de $\alpha(\text{P}, \text{T})$ aumenta com o aumento de pressão e, com isso, o valor limite de temperatura é maior nas fases de altas pressões desses minerais.

A figura 5.5 (a) mostra o caso que possui a restrição mais rígida para o limite de temperatura.

Figura 5.5: Expansividade térmica $\alpha(P,T)$ obtida com LDA, para as fases de mais baixa pressão dos carbonatos, em algumas pressões nas quais cada fase é estável. (a) fase aragonita do CaCO_3 e (b) fase magnesita do MgCO_3 . As linhas pontilhadas limitam a região de validade da aproximação quase-harmônica. Os símbolos (■) representam os dados experimentais a partir de Litasov *et al.* [74].

A fase aragonita, que é a fase de mais baixa pressão do CaCO_3 , apresenta um limite de validade para a QHA de 700 K a 0 GPa e, a 15 GPa, esse limite sobe para 2000 K. Com isso, as fases de alta pressão do carbonato de cálcio possuem limites de temperatura até 3000 K. Por outro lado, para o MgCO_3 , figura 5.5 (b), o limite de temperatura é maior que 1000 K a 0 GPa, na fase magnesita. Acima de 20 GPa esse limite é superior a 3000 K. Portanto, para ambos minerais, nas condições de pressão do manto inferior, podemos estudar as estabilidades relativas dos minerais para valores de temperatura até da ordem de 3000 K.

O efeito de temperatura, em geral, altera o valor da pressão em que esses minerais sofrem transições de fase. Na metodologia utilizada nesse trabalho, o efeito da temperatura na estabilidade relativa das fases estruturais dos minerais é obtido através do cálculo da energia livre de Gibbs, e, por meio dessa energia livre, podemos construir os diagramas de fases T×P desses carbonatos.

A figura 5.6 (a) mostra as linhas divisórias das transições de fases do CaCO_3 , onde a região de estabilidade de cada fase está indicada por algarismos romanos de modo que as regiões I, II, III e IV representam, respectivamente, as fases estruturais aragonita (Pmcn), monoclinica-low ($\text{P2}_1/\text{c-l}$), pós-aragonita (Pmnn) e monoclinica-high ($\text{P2}_1/\text{c-h}$). À $T = 0 \text{ K}$, a transição de $\text{I} \Rightarrow \text{II}$ ocorre em 32,8 GPa, a transição de $\text{II} \Rightarrow \text{III}$ ocorre em 42,6 GPa e a de $\text{III} \Rightarrow \text{IV}$ ocorre em 48,6 GPa. Com o aumento de temperatura, os valores das pressões de transição de $\text{I} \Rightarrow \text{II}$ e de $\text{II} \Rightarrow \text{III}$

Figura 5.6: Diagramas de fases $T \times P$ obtidos com LDA (linhas pretas) para os carbonatos de cálcio (CaCO_3) e de magnésio (MgCO_3). No quadro (a), as diferentes fases do CaCO_3 estão rotuladas por I, II, III e IV, representando, respectivamente, as fases estruturais aragonita, monoclinica-low, pós-aragonita e monoclinica-high. Os símbolos representam dados experimentais para as fases: aragonita (▲ [159] e △ [142]), pós-aragonita (● [159] e ○ [142]) e monoclinica-high (+ [155]). No quadro (b), as fases estruturais do MgCO_3 estão rotuladas por I, II e III, representando as fases estruturais magnesita, triclínica e magnesita-II, respectivamente. O símbolos representam os dados experimentais para a fase magnesita (■ [139] e □ [160]) e para uma fase ainda indefinida rotulada de “pós-magnesita” (× [139]). As linhas de cores amarela [72] e marrom [73] representam geotermas da Terra.

diminuem, ou seja, essas transições de fase apresentam um coeficiente de Clayperon negativo. Por outro lado, esse coeficiente é positivo para a transição $\text{III} \Rightarrow \text{IV}$. A altas temperaturas, 2000 K, a transição de fase $\text{Pmmn} \Rightarrow \text{P2}_1/\text{c-h}$ ocorre a 80 GPa, valor este que podemos dizer estar de acordo com o valor experimental de 105 ± 5 GPa [155], pois sabemos que nossos cálculos utilizando o funcional LDA subestimam o valor da pressão de transição de fase.

Para o carbonato de magnésio, MgCO_3 , as linhas divisórias das transições de fases estão mostradas na figura 5.6 (b), onde as regiões I, II e III representam as fases magnesita ($\text{R}\bar{3}\text{c}$), $\text{P}\bar{1}$ e magnesita-II (C2/m), respectivamente. À temperatura de 0 K, esse mineral passa da fase magnesita para a fase $\text{P}\bar{1}$ em 68,0 GPa e da fase $\text{P}\bar{1}$ para a fase magnesita-II em 96 GPa, valores estes que estão em bom acordo com os valores obtidos em outra investigação teórica que usa cálculos estáticos [137]. Nesse diagrama podemos notar que a quantidade de transições de fase é dependente da temperatura. Para valores abaixo de 1950 K, esse mineral apresenta duas transições de fase, $\text{I} \Rightarrow \text{II}$ e $\text{II} \Rightarrow \text{III}$, sendo que a primeira apresenta um coeficiente de Clayperon positivo, enquanto que para a segunda transição esse coeficiente é negativo. Para valores de temperatura acima de 1950 K, a fase $\text{P}\bar{1}$ deixa de existir e, então, o MgCO_3 passa diretamente da fase magnesita para a fase magnesita-II. Assim, a fase $\text{P}\bar{1}$ deve ser de baixo interesse geofísico para estudar as propriedades do manto inferior.

Até o momento determinamos as fases estruturais mais estáveis, assim como as regiões de pressão e temperatura em que cada uma dessas fases é estável para cada carbonato. Com o intuito de estudarmos o comportamento desses carbonatos no manto inferior, precisamos entender o comportamento de outros minerais nessa mesma região do manto, tais quais: os silicatos e os óxidos de magnésio e de cálcio, e os dióxidos de silício e de cálcio. As propriedades dos silicatos, dos óxidos e do dióxido de silício já foram apresentadas no capítulo anterior. Para o dióxido de carbono consideramos apenas a fase $\bar{\text{I4}}2\text{d}$ [161], pois resultados anteriores de cálculos estáticos [162] para diversas outras fases do CO_2 mostraram que a fase $\bar{\text{I4}}2\text{d}$ é a mais estável para valores de pressão acima de 10 GPa, que está totalmente consistente com resultados de outra investigação que obteve que essa é a fase mais estável para valores de pressão entre 19 e 150 GPa [136]. Além disso, ignorar outras fases estáveis de baixa pressão não compromete nossas conclusões sobre as propriedades do manto inferior da Terra. Na próxima seção vamos avaliar a estabilidade dos carbonatos e silicatos em relação aos outros minerais citados, nas condições termodinâmicas do manto inferior da Terra. Iniciamos esse estudo avaliando a possibilidade dos carbonatos se decomporem nos seus respectivos óxidos. Em seguida, assumindo que o manto tem uma composição pirolítica, ou seja, sem a presença do ferro, avaliamos a estabilidade do CaCO_3 e do MgCO_3 em condições de excesso de SiO_2 , MgO e/ou MgSiO_3 .

5.5 Estabilidade de carbonatos e silicatos

5.5.1 Decomposição de carbonatos

A maioria do carbono oxidado deve estar na forma de carbonatos (CaCO_3 ou MgCO_3) no manto terrestre. A fim de identificar o principal hospedeiro de carbono nessa região, inicialmente exploramos a energia associada às seguintes reações de decomposição:

As figuras 5.7 (a) e 5.7 (b) apresentam a energia livre de Gibbs, relativa e por fórmula unitária (f.u.), como função da pressão e da temperatura, para estas reações. Elas mostram que a decomposição do CaCO_3 e a do MgCO_3 nos seus respectivos óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) mais CO_2 são todas desfavoráveis na região do manto inferior terrestre. Ambos carbonatos mostram uma tendência similar sob pressão, isto é, o valor da energia livre de Gibbs relativa, para a decomposição, diminui com o aumento da pressão, para todo o intervalo de valores de pressão. No entanto, o custo energético para a decomposição do carbonato de cálcio é maior do que para o de magnésio. Analisando os resultados estáticos, linhas pretas tracejadas na figura 5.7, podemos observar que o valor da energia relativa, para a decomposição, diminui com o aumento da pressão. Para o CaCO_3 , figura 5.7 (a), essa diminuição é da ordem de 0,5 eV, enquanto que para o MgCO_3 , figura 5.7 (b), ela é da ordem de 1,2 eV. Analisando, agora, o efeito da temperatura, observamos que a estabilidade relativa do MgCO_3 aumenta com o aumento da temperatura, em todo o intervalo de pressão estudado, enquanto que a estabilidade relativa do CaCO_3 é praticamente constante com o aumento da temperatura para valores de pressão maiores que ~ 75 GPa.

Deve-se ressaltar que nossos resultados estáticos, linhas pretas tracejadas na figura 5.7, estão em muito boa concordância com resultados estáticos apresentados em outras investigações recentes [136, 137], bem como com dados experimentais [138], onde os pesquisadores sugerem que o CO_2 livre não ocorre como fase independente na região do manto inferior da Terra. De acordo com os resultados apresentados nas figuras 5.7 (a) e 5.7 (b), efeitos de temperatura não alteram a estabilidade relativa dos carbonatos, quando comparados aos seus constituintes mais elementares. Ao contrário, nossos resultados mostram que o aumento de temperatura reduz ainda mais a possibilidade de existir CO_2 livre nessa região.

Figura 5.7: Energia livre de Gibbs relativa obtida com LDA, por fórmula unitária (f.u.), como função da pressão, em várias temperaturas, para: (a) a reação (R6) e (b) a reação (R7). A linha preta tracejada representa a entalpia relativa, em ambos quadros. As linhas verticais de cor cinza indicam os valores da pressão do topo (23 GPa) e do fundo (136 GPa) do manto inferior. As dobras que aparecem nas curvas surgem a partir das transições de fases estruturais que ocorrem nos materiais, como descritas anteriormente.

5.5.2 Excesso de SiO_2

Avaliamos agora a estabilidade de carbonatos em uma condição de excesso de SiO_2 , representada pelas reações (R8) e (R9), dadas por:

Essa condição é particularmente importante quando se leva em conta que o manto superior e o manto inferior possuem misturas de materiais, resultantes da parte basáltica das placas subduzidas, que é rica em SiO_2 [136].

As figuras 5.8 (a) e 5.8 (b) mostram as energias livres de Gibbs, por fórmula unitária, como função da pressão e da temperatura, para os carbonatos de Mg e Ca em relação aos seus respectivos silicatos. Os resultados indicam que as reações (R8) e (R9) são predominantemente desfavoráveis, ou seja, os carbonatos praticamente não reagem para formar silicatos nessas condições termodinâmicas. Portanto, não deve haver nenhuma formação de CO_2 livre, no manto

Figura 5.8: Energia livre de Gibbs relativa obtida com LDA, por fórmula unitária f.u., como função da pressão, em várias temperaturas, para: (a) a reação (R8) e (b) a reação (R9). A linha preta tracejada representa a entalpia relativa, em ambos quadros. As linhas verticais de cor cinza indicam os valores de pressão que delimitam o manto inferior.

inferior, como resultado dessas reações. Os resultados estáticos mostrados na figura 5.8 (a) indicam que a reação (R8) é desfavorável até 127 GPa, ou seja, $\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2$ é mais estável que $\text{MgSiO}_3 + \text{CO}_2$ nessa região. Esse valor de pressão é menor que o valor da pressão na fronteira manto-núcleo, que é de 136 GPa, de tal forma que os resultados estáticos sugerem que a reação (R8) é favorável na parte mais profunda do manto inferior, podendo levar à geração de CO_2 livre. No entanto, com o aumento de temperatura esta reação torna-se menos favorável nas condições de temperatura típicas dessa região.

Nossos resultados estáticos para a reação (R8), linha tracejada preta na figura 5.8 (a), também estão em bom acordo com os resultados estáticos apresentados nas investigações teóricas recentes [136, 137]. No entanto, a pressão de transição encontrada aqui (127 GPa) é menor do que a encontrada por esses autores (135 e 137 GPa, respectivamente). Tais diferenças podem ser explicadas pelos funcionais utilizados para descrever as interações eletrônicas, já que nossa investigação utilizou o LDA, enquanto essas investigações usam o GGA. A escolha do LDA sobre o GGA, neste trabalho, já foi discutida em detalhes no capítulo 3.

De acordo com a figura 5.8 (b), a mistura $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ é mais estável do que a mistura $\text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ até 150 GPa, em qualquer temperatura. Assim, em uma situação em que todos esses componentes estão disponíveis, a formação de CaCO_3 é mais provável do que a de CaSiO_3 . Como o valor dessa pressão é maior do que o valor da pressão do fundo do manto inferior, essa reação não ocorre dentro dos limites do manto. Nossos resultados estáticos, na pressão de transição para a reação (R9), discordam de outra investigação teórica [136], que previa uma reação de carbonato de cálcio com SiO_2 dentro do manto inferior. Na verdade, essa investigação não levou em conta as fases monoclinicas $\text{P2}_1/\text{c-l}$ e $\text{P2}_1/\text{c-h}$ do carbonato de cálcio (CaCO_3), o que pode explicar as diferenças nas conclusões. Por outro lado, nossos resultados estáticos estão de acordo com resultados de uma investigação mais recente [137], onde as fases $\text{P2}_1/\text{c low}$ e high foram apresentadas.

5.5.3 Excesso de MgO ou MgSiO_3

É razoavelmente bem estabelecido que o MgSiO_3 e o MgO são os dois principais minerais do manto inferior. Portanto, é importante estudar a estabilidade dos carbonatos de magnésio e de cálcio em um ambiente rico nesses minerais. Para explorar essas condições, avaliamos as energias associadas às reações (R10) e (R11), dadas por:

A figura 5.9 (a) mostra que a reação (R10) é energeticamente favorável, ou seja, $\text{CaCO}_3 + \text{MgO}$ é mais estável que $\text{MgCO}_3 + \text{CaO}$, nas condições do manto inferior. Apesar do valor da

energia livre relativa de Gibbs diminuir com o aumento de temperatura, este efeito não é grande o suficiente para alterar a estabilidade do MgCO_3 . Portanto, quando há MgO em excesso, como esperado em um manto pirolítico, o CaCO_3 é o carbonato mais estável sob essas condições termodinâmicas. Além disso, nossos resultados estáticos estão em bom acordo com resultados recentes de outras investigações [136, 137].

Nós agora exploramos as condições de excesso de MgSiO_3 , que é o principal mineral do manto inferior. A figura 5.9 (b) mostra que a reação (R11) apresenta uma fenomenologia muito mais rica do que a reação (R10), na faixa de pressão de interesse. Nossos cálculos estáticos

Figura 5.9: Energia livre de Gibbs relativa obtida com LDA, por fórmula unitária f.u., como função da pressão, em várias temperaturas, para: (a) a reação (R10) e (b) a reação (R11). A linha preta tracejada representa a entalpia relativa, em ambos quadros. As linhas verticais de cor cinza indicam os valores de pressão que delimitam o manto inferior.

mostram que a mistura $\text{MgCO}_3 + \text{CaSiO}_3$ é mais favorável do que a mistura $\text{CaCO}_3 + \text{MgSiO}_3$ a baixas pressões, mas a pressões superiores a 84 GPa, a mistura $\text{CaCO}_3 + \text{MgSiO}_3$ torna-se favorável. No entanto, como mostra a figura, há uma drástica mudança no comportamento da reação (R11) a altas temperaturas, onde um aumento na temperatura acarreta em aumento no valor da pressão na qual tal reação pode ser favorável.

Para temperaturas típicas do manto inferior, da ordem de pelo menos 2000 K, a reação (R11) não é mais favorável. Portanto, os resultados mostrados na figura 5.9 (b) indicam que, nas condições de pressão e temperatura do manto inferior e em ambientes onde há excesso de MgSiO_3 , o carbonato mais favorável é o carbonato de magnésio. Esta conclusão é consistente com uma investigação experimental [139], que sugeriu ser o MgCO_3 o principal hospedeiro de carbono oxidado no manto da Terra.

A figura 5.10 mostra o diagrama de fases da reação (R11), juntamente com algumas geotermas da Terra [72,73]. De acordo com a figura, as geotermas situam-se na região de estabilidade do MgCO_3 , indicando este mineral como o hospedeiro de carbono mais provável na região do manto inferior, como esperado em um manto pirolítico. No entanto, deve ser ressaltado que ainda há controvérsias sobre os valores de temperatura na região do fundo do manto inferior e, na hipótese de o manto ser mais frio do que o relatado na literatura [72,73], então, nessa região, a estabilidade do CaCO_3 sobre o MgCO_3 poderia ser possível.

Figura 5.10: Diagrama $T \times P$ de estabilidade obtido com LDA (linha preta) da reação (R11). As linhas de cores amarela [72] e marrom [73] representam geotermas da Terra.

5.6 Síntese

Em resumo, esse capítulo explorou a influência da temperatura nos valores das pressões de transições de fase dos carbonatos MgCO_3 e CaCO_3 , assim como suas estabilidades nas condições termodinâmicas do manto inferior da Terra. Notamos que a temperatura aumenta os valores das pressões de transição em relação aos cálculos estáticos. Embora a utilização do funcional LDA subestime os valores dessas transições, a introdução do efeito térmico faz com que os valores teóricos se aproximem dos dados experimentais. Isso se deve ao fato de nossas previsões concordarem qualitativamente com os coeficientes de Clayperon experimentais. De posse dos diagramas de fase dos carbonatos, foi possível estudar as estabilidade desses minerais no interior da Terra. Os resultados indicaram que uma decomposição direta desses carbonatos nos seus respectivos óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) mais CO_2 são todas desfavoráveis a altas temperaturas e pressões. Além disso, assumindo uma composição pirolítica, ou seja, sem a presença de ferro, para o manto inferior, essa investigação também avaliou a estabilidade dos carbonatos de magnésio e de cálcio em condições de excesso de SiO_2 , MgO e/ou MgSiO_3 .

Em um ambiente rico em MgO , os resultados mostraram que o carbonato de cálcio é mais estável do que o carbonato de magnésio e que a redução no valor da energia relativa com o aumento da temperatura não foi grande o suficiente para alterar a estabilidade do CaCO_3 . Por outro lado, em um ambiente rico em MgSiO_3 , os resultados estáticos mostraram que na metade superior do manto inferior, a mistura de carbonato de Mg com silicato de Ca ($\text{MgCO}_3 + \text{CaSiO}_3$) é mais favorável do que a mistura de carbonato de Ca com silicato de Mg ($\text{CaCO}_3 + \text{MgSiO}_3$), enquanto que para pressões superiores a 84 GPa, esta última mistura se torna favorável. No entanto, quando os efeitos da temperatura são levados em conta, este comportamento muda drasticamente e o aumento da temperatura aumenta o valor da pressão em que esta mistura se torna favorável, e, finalmente, o carbonato de magnésio acaba por ser mais estável do que o carbonato de cálcio. Consequentemente, a incorporação de efeitos de temperatura leva à situação em que o carbonato de cálcio não deve ser considerado como um hospedeiro do carbono subduzido, em contraste com as conclusões dos cálculos estáticos de Pickard & Neeb [137], que sugerem que existe uma competição entre esses dois carbonatos como possíveis hospedeiros de carbono no manto inferior.

Como o silicato de magnésio é o principal componente de um manto pirolítico, pode-se inferir que o carbonato mais provável de ser encontrado na forma de MgCO_3 . Portanto, o carbonato de magnésio deve ser o principal hospedeiro do carbono oxidado na maior parte do manto inferior. Somente na região próxima do fundo do manto ou em uma região com MgO em excesso, o carbonato de cálcio poderia se tornar favorável, mas considerando apenas geotermas com um aumento muito baixo na temperatura perto do limite núcleo-manto.

Os resultados também mostraram que ambos os carbonatos não se decompõem em seus

respectivos óxidos alcalinos mais CO_2 através de todo o manto inferior, o que indica baixa concentração de dióxido de carbono livre nessas regiões. No entanto, a reação de decomposição de MgCO_3 em $\text{MgO} + \text{CO}_2$ só seria possível muito próximo do limite núcleo-manto. Além disso, CO_2 livre poderia ser produzido em um ambiente rico em SiO_2 , como em pequenas partes basálticas de placas subduzidas.

Todos esses resultados adicionam novas evidências para a presença de carbono na região do manto terrestre na forma de carbonatos [4, 135]. No entanto, ainda não é bem compreendido como a presença do ferro, e sua rica fenomenologia associada à transição de spin a altas pressões [163, 164], afetaria a estabilidade dos carbonatos no manto profundo. Além disso, a decomposição de CO_2 em diamante mais oxigênio deve ser explorada para enriquecer a discussão da presença de carbono no manto profundo em um estado reduzido.

Capítulo 6

Propriedades termodinâmicas do CaCO_3 com correção de van der Waals

6.1 Introdução

A DFT é uma abordagem preditiva bastante consolidada no estudo de materiais e, como mostrado nos capítulos anteriores, ela fornece bons resultados para as propriedades termodinâmicas dos vários minerais aqui estudados. No entanto, o uso das aproximações LDA e GGA-PBE, para o termo de troca e correlação, produz desvios sistemáticos nos resultados quando comparados aos dados experimentais. Por exemplo, em relação aos estudos experimentais, vimos que o uso da LDA subestima, sistematicamente, o valor do volume dos minerais sob pressão nula e superestima o valor do *bulk modulus*, enquanto que, o GGA-PBE apresenta comportamento inverso na obtenção dessas grandezas. Esses erros sistemáticos são atribuídos ao fato de que, na DFT, ainda permanece ausente uma descrição exata da energia de troca e correlação.

A inclusão de efeitos vibracionais, ou térmicos, melhora bastante a descrição desses minerais, em relação aos dados experimentais, como vimos nos capítulos 4, 5 e, também, como relatado em outros trabalhos [75, 165]. Mesmo assim, os desvios sistemáticos ainda podem ser reconhecidos, como nos valores das pressões de transição de fases, vistos nos resultados dos estudos dos minerais aqui apresentados. Além disso, na região de altas temperaturas e baixas pressões notamos os maiores desvios, em relação aos dados experimentais, para a expansividade térmica obtida por essa abordagem.

A teoria do funcional da densidade (DFT) é amplamente aplicada via funcionais da densidade, locais (LDA) e semi-locais (GGA), para calcular os efeitos das interações em moléculas e sólidos. Em sistemas mais homogêneos, o funcional LDA descreve apropriadamente todas as interações e, em sistemas menos homogêneos, interações semi-locais, que podem ser computa-

das por funcionais GGA, devem ser incluídas. Em sistemas com grau de heterogeneidade maior, interações não-locais e de longo alcance, como forças de van der Waals (vdW), são influentes. Assim, nesses materiais, uma abordagem mais realística necessita da inclusão dessas interações dispersivas. No entanto, mais recentemente, várias investigações abordaram a importância da energia vdW para descrever adequadamente propriedades estáticas de sólidos parcialmente covalentes ou iônicos [166–170]. Particularmente para o NaCl, a inclusão da energia de interação de vdW resulta em um parâmetro de rede e energia coesiva mais precisos, em comparação com experimentos [166, 167, 169]. Além disso, um estudo recente mostra que os funcionais LDA e GGA-PBE, aumentados pela interação dispersiva vdW, resultam em uma melhora notável nas propriedades vibracionais e termodinâmicas do NaCl [171].

Neste capítulo, nós introduzimos as interações de van der Waals (vdW) no termo de troca e correlação da DFT para descrever as propriedades termodinâmicas do carbonato de cálcio em suas fases mais estáveis. Nos últimos anos, vários artigos de revisão foram escritos sobre métodos baseados em DFT que incluem a interação vdW [172–176]. Aqui utilizamos o funcional de troca optB86b, que usa o funcional de troca de Klimes [166]. Uma descrição dessa metodologia está mostrada no apêndice B.

6.2 Fases cristalinas

Novas fases do carbonato de cálcio, diferentes daquelas que estudamos no capítulo 5, foram relatadas, muito recentemente, por estudos teóricos e experimentais [142, 143, 159]. Nesta seção, vamos apresentar essas novas fases e compará-las as fases do CaCO_3 que já estudamos. Os parâmetros de rede a , b e c , bem como o ângulo β de cada fase do CaCO_3 que foram estudadas no capítulo 5, assim como das novas fases, estão mostrados na tabela 6.1.

Por um lado, Gavryushkin *et al.* [142] reportaram resultados teóricos (DFT com GGA-PBE) e experimentais (Raio-X) de duas novas fases do CaCO_3 , ambas pertencendo ao grupo espacial $P2_1/c$, denominadas de aragonita-II e CaCO_3 -VII. A fase aragonita-II é assim denominada porque é vista como sendo uma fase aragonita distorcida. Nesse trabalho, os autores mostram que, através da comparação dos valores obtidos, por DFT, para a entalpia, a 0 K, em função da pressão, as fases aragonita-II e CaCO_3 -VII são mais favoráveis energeticamente do que a fase $P2_1/c$ -I. É importante salientar aqui que a diferença de entalpia obtida é muito pequena, da ordem de 0,01 eV, entre essas fases. Ademais, algumas ambiguidades no refinamento das fases aragonita-II e CaCO_3 -VII persistem. Por exemplo, a 50 GPa, as medidas de raio-X [142] mostram a presença de uma fase adicional, misturada à fase pós-aragonita, que é melhor reproduzida pela fase monoclinica-high, $P2_1/c$ -h. Entretanto, a fase $P2_1/c$ -h não é tida como sendo

Tabela 6.1: Propriedades estruturais obtidas com funcional optB86b-vdW para o CaCO_3 nas fases aragonita (Pmcn), monoclinica-low ($\text{P2}_1/\text{c-l}$), pós-aragonita (Pmmn), monoclinica-high ($\text{P2}_1/\text{c-h}$), aragonita-II ($\text{P2}_1/\text{c}$) e $\text{CaCO}_3\text{-VII}$ ($\text{P2}_1/\text{c}$), em diferentes valores de pressão. Os ângulos α e γ valem 90° em todos os casos. Resultados experimentais (Exp.) são das referências [70, 143, 155, 157]. Resultados teóricos (Teo.), todos obtidos com GGA-PBE, são das referências [137, 142, 143]

CaCO_3	P(GPa)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^\circ)$
Aragonita	0	4,88	7,83	5,72	90,00
Exp. ^(a)	0	4,96	7,97	5,74	90,00
Teo. ^(e)	35	4,75	7,57	5,07	90,00
$\text{P2}_1/\text{c-l}$	40	4,68	3,32	12,27	123,28
Exp. ^(b)	41,3	4,86	3,34	12,10	123,33
Teo. ^(b)	40	4,72	3,34	12,42	123,25
Teo. ^(f)	60	4,65	3,35	12,02	123,33
Pós-aragonita	60	4,01	4,55	3,95	90,00
Exp. ^(c)	66,4	4,10	4,56	3,96	90,00
Exp. ^(d)	105	3,94	4,44	3,90	90,00
Teo. ^(e)	50	4,21	4,63	4,03	90,00
$\text{P2}_1/\text{c-h}$	100	4,51	3,29	9,02	104,37
Exp. ^(d)	105	4,53	3,33	9,09	105,57
Teo. ^(f)	60	4,76	3,43	9,54	106,47
Aragonita-II					
Teo. ^(e)	35	5,12	6,16	5,57	100,02
$\text{CaCO}_3\text{-VII}$					
Exp. ^(g)	32	4,80	3,36	10,98	103,60
Teo. ^(e)	35	4,80	3,35	10,95	103,96
Teo. ^(e)	50	4,81	3,35	10,41	105,06

^(a) Ref. [157]

^(b) Ref. [143]

^(c) Ref. [70]

^(d) Ref. [155]

^(e) Ref. [142]

^(f) Ref. [137]

^(g) Ref. [159]

a mais estável em 50 GPa [137, 142, 155] e, com base nisso, os autores sugerem que essa fase misturada à pós-aragonita possui os parâmetros da célula unitária da fase $\text{P2}_1/\text{c-h}$ com a configuração atômica da fase monoclinica-low, $\text{P2}_1/\text{c-l}$. Essa fase nova é aquela denominada de $\text{CaCO}_3\text{-VII}$. Além disso, a 35 GPa, os padrões de difração dessa fase adicional só puderam ser reproduzidos assumindo uma mistura de três polimorfos; aragonita, aragonita-II e $\text{CaCO}_3\text{-VII}$.

Em seguida, Smith *et al.* [143] também realizaram estudos teóricos (DFT com GGA-PBE) e experimentais (Raio-X) sobre várias fases do carbonato de cálcio. Nesse trabalho, eles determinaram a fase $\text{P2}_1/\text{c-l}$ experimentalmente, sugerindo que existe uma outra fase do CaCO_3 , denominada de $\text{P2}_1/\text{c-II}$, que deve ser a fase mais favorável energeticamente entre as fases aragonita e $\text{P2}_1/\text{c-l}$, para temperaturas inferiores a 500 K. Esses autores consideram que existem muitas ambiguidades na determinação da fase $\text{CaCO}_3\text{-VII}$ feita por Gavryushkin *et al.* [142]. Dessa forma, segundo Smith *et al.* [143], a fase $\text{P2}_1/\text{c-l}$ é a mais favorável energeticamente entre as fases aragonita e a pós-aragonita, o que está em acordo com o trabalho teórico de Pickard & Needs [137] e com os nossos resultados apresentados no capítulo anterior.

Por fim, Li *et al.* [159], em um estudo experimental (Raio-X), encontrou uma fase estrutural para pressões entre as fases aragonita e pós-aragonita com a mesma estrutura da fase $\text{CaCO}_3\text{-VII}$ encontrada por Gavryushkin *et al.* [142]. No entanto, eles argumentam que o padrão de difração obtido é consistente com uma das fases monoclinica $\text{P2}_1/\text{c}$ de Pickard & Needs. Porém, Li *et al.* não informam, textualmente, com qual das duas fases, $\text{P2}_1/\text{c-l}$ ou $\text{P2}_1/\text{c-h}$, o padrão de difração concorda. A fim de determinar com qual das estruturas a fase monoclinica de Li *et al.* é compatível, utilizamos um programa de visualização (VESTA - Visualization System for Electronic and Structural Analysis) [177] para obter uma representação do arranjo de átomos na célula, utilizando as estruturas disponíveis nos trabalhos de Li *et al.* [159], Gavryushkin *et al.* [142] e Pickard & Needs [137]. Os resultados estão apresentados na figura 6.1.

Inicialmente, a partir dos dados mostrados na tabela 6.1 e dos esquemas apresentados na figura 6.1, podemos observar que a estrutura monoclinica $\text{P2}_1/\text{c}$, relatada por Li *et al.* [159], é compatível com as fases $\text{CaCO}_3\text{-VII}$ e $\text{P2}_1/\text{c-h}$, propostas por Gavryushkin *et al.* [142] e Pickard & Needs [137], respectivamente. Além disso, quando avaliamos a configuração dos átomos de cálcio nos quatro quadros da figura 6.1, notamos que elas são equivalentes, com exceção da fase $\text{P2}_1/\text{c-l}$, mostrada na figura 6.1 (d). No entanto, todas essas fases apresentam configurações distintas para os átomos de carbono e oxigênio, embora, as fases estruturais das figuras 6.1 (a), (b) e (d) apresentem algumas similaridades.

Como discutido no capítulo anterior, nos polimorfos de CaCO_3 as ligações dos átomos de carbono com os átomos de oxigênio podem formar uma estrutura triangular, indicando hibridizações do tipo sp^2 , ou uma estrutura tetraédrica, indicando hibridizações do tipo sp^3 . Podemos notar na figura 6.1 que apenas na fase $\text{P2}_1/\text{c-h}$, quadro (c), os átomos de carbono se ligam aos

Figura 6.1: Representação esquemática do arranjo de átomos de diversas fases do CaCO_3 : (a) CaCO_3 -VII, proposto por Li *et al.* [159], (b) CaCO_3 -VII proposto por Gavryushkin *et al.* [142], (c) $P2_1/c$ -h [137] e (d) $P2_1/c$ -l [137]. As esferas nas cores azul, marrom e vermelha representam os átomos de cálcio, carbono e oxigênio, respectivamente.

átomos de oxigênio através de hibridizações do tipo sp^3 . Para todas as outras fases essa ligação é triangular. Portanto, a fase de Li *et al.* [159], que apresenta hibridizações do tipo sp^2 , não pode ser equivalente à fase $P2_1/c$ -h de Pickard & Needs [137], mesmo sendo muito similares em relação aos parâmetros de rede e disposição dos átomos de cálcio. A figura 6.2 evidencia as ligações C-O do tipo sp^2 , das fases apresentadas nas figuras 6.1 (a), (b) e (d). Analisando detalhadamente, observamos que as disposições geométricas dos átomos de carbono e oxigênio são muito diferentes entre a fase relatada por Li *et al.* [159], figura 6.2 (a), e aquelas relatadas

Figura 6.2: Representação esquemática das ligações triangulares do tipo sp^2 das seguintes fases do CaCO_3 : (a) CaCO_3 -VII, proposta por Li *et al.* [159], (b) CaCO_3 -VII, proposta por Gavryushkin *et al.* [142] e (c) $P2_1/c$ -l [137]. As esferas nas cores marrom e vermelha representam os átomos de carbono e oxigênio, respectivamente.

por Gavryushkin *et al.* [142], figura 6.2 (b), e por Pickard & Needs [137], figura 6.2 (c). A ligação triangular da fase proposta por Li *et al.* é muito distorcida, quando comparada às outras duas.

Nesse ponto, nós realizamos uma minimização estrutural a partir das posições e parâmetros publicados por Li *et al.*, para a pressão de 32 GPa, com o funcional LDA, e obtivemos que as ligações triangulares C-O se tornam semelhantes a da fase $\text{P2}_1/\text{c-l}$, figura 6.2 (c). Dessa forma, a principal diferença entre a fase $\text{CaCO}_3\text{-VII}$ de Li *et al.* e a fase $\text{P2}_1/\text{c-l}$ é a escolha da célula unitária.

Em suma, embora a fase monoclinica que foi determinada por Li *et al.* [159] tenha parâmetros estruturais e posições atômicas diferentes das fases monoclinicas propostas por Gavryushkin *et al.* [142] e Pickard & Needs [137], a disposição espacial de todas essas fases são muito semelhantes. Além disso, notamos que para várias propriedades, que veremos nas próximas seções, os dados experimentais propostos por Li *et al.* para a fase $\text{CaCO}_3\text{-VII}$ estão em muito bom acordo com os nossos resultados teóricos para a fase $\text{P2}_1/\text{c-l}$. O que sugere que essas duas fases não são diferentes, apenas possuem células unitárias distintas.

As próximas seções apresentam nossos resultados sobre estabilidade e propriedades termodinâmicas do CaCO_3 em uma ampla gama de pressões e temperaturas. Primeiramente, exploramos a modelagem teórica desse mineral a baixas pressões, fase aragonita, em relação à utilização dos funcionais LDA, PBE e optB86b-vdW, para descrever as interações de correlação e troca. Os resultados indicaram que o funcional optB86b-vdW apresenta a melhor descrição desse mineral, quando comparado aos dados experimentais. Então, usamos esse funcional para explorar as propriedades desse mineral em altas temperaturas e altas pressões, ou seja, quando ele assume as formas $\text{P2}_1/\text{c-l}$, pós-aragonita e $\text{P2}_1/\text{c-h}$.

6.3 Equação de estado térmica

Como vimos no estudo dos silicatos e carbonatos, nos capítulos anteriores, a determinação de uma equação de estado (EOS) para os sólidos, sob alta pressão e alta temperatura, é fundamental para a construção de modelos composicionais do interior da Terra. Dessa forma, a determinação da composição e, conseqüentemente, a melhora de nosso entendimento sobre o manto inferior depende da disponibilidade de equações de estado com precisão cada vez mais alta na descrição desses minerais. Nesse sentido, foram determinadas as equações de estado PVT para as fases mais estáveis do carbonato de cálcio com a utilização da correção de vdW para, em seguida, realizar uma comparação com os resultados teóricos, obtidos no capítulo anterior com a LDA, e experimentais, disponíveis na literatura.

A figura 6.3 mostra o resultado teórico que obtivemos para a curva volume por pressão,

Figura 6.3: Equação de estado $V \times P$, obtida com a utilização do funcional optB86b-vdW (linhas sólidas), para o carbonato de cálcio. O quadro (a) mostra, para $T = 300$ K, os resultados para as fases aragonita (linha vermelha), $P2_1/c-l$ (linha verde), pós-aragonita (linha azul) e $P2_1/c-h$ (linha lilás). Os símbolos indicam dados experimentais: fase aragonita (+) [70], ($\times$) [149] e ($\blacksquare$) [74]; fase pós-aragonita ($\blacktriangledown$) [70] e ($\blacklozenge$) [155] e fase $P2_1/c-h$ ($\bullet$) [155]. O símbolo ($\blacktriangle$) representa os dados experimentais da fase rotulada de CaCO_3 -VII por Li *et al.* [159]. O quadro (b) mostra os resultados para a fase aragonita, para diversos valores de temperatura (linhas), com dados experimentais de Litasov [74] (círculos).

com dados experimentais, para as várias fases que esse mineral assume ao longo do interior da Terra. Podemos observar que estes resultados, obtidos utilizando o funcional aumentado pela interação dispersiva de vdW, estão em excelente acordo com os dados experimentais, para todos os valores de pressão e temperatura. As interações de vdW corrigem os cálculos realizados com os funcionais LDA e GGA-PBE, fornecendo, assim, alta precisão na determinação das propriedades termodinâmicas, em concordância com outros resultados [171]. Vale a pena ressaltar aqui que a EOS da fase $P2_1/c-l$, mostrada na figura 6.3 (a), linha verde, se ajusta bem à fase monoclínica CaCO_3 -VII determinada experimentalmente [159] e discutida na seção anterior.

A influência da correção de vdW na EOS térmica do CaCO_3 foi analisada, até o momento, a partir dos valores do volume e *bulk modulus*, estáticos e em 300 K, em 0 GPa. A tabela 6.2 apresenta estes parâmetros calculados com a utilização dos funcionais LDA e optB86b-vdW para todas as fases estruturais, com resultados experimentais. Para a fase aragonita, esses parâmetros também foram obtidos com o funcional GGA-PBE.

Podemos observar dessa tabela, para a aragonita, que o volume do mineral foi subestimado

Tabela 6.2: Parâmetros da equação de estados de cálculos estático e em 300 K, em 0 GPa, para o carbonato de cálcio. O volume (V_0) está dado em $\text{\AA}^3/\text{f.u.}$, o *bulk modulus* isotérmico (K_0) é dado em GPa e a derivada do *bulk modulus* (K'_0) é adimensional. O símbolo (†) indica que o ajuste dos dados experimentais foi feito tomando-se o valor de K'_0 fixo, enquanto que o símbolo (‡) indica que o ajuste foi efetuado utilizando-se para o valor de V_0 um resultado obtido anteriormente, em um outro estudo. Os valores entre parênteses são as incertezas nos dados experimentais.

CaCO_3						
	Estático			300 K		
	V_0	K_0	K'_0	V_0	K_0	K'_0
Aragonita						
LDA	52,7	84,8	4,6	53,8	79,1	4,8
optB86b-vdW	56,0	74,5	4,4	57,0	73,5	4,2
GGA	58,4	68,9	4,2	59,8	61,9	4,3
Exp. ^(a)	-	-	-	56,8(0,25)	67,1(6,3)	4,7(0,8)
Exp. ^(a)	-	-	-	56,8(0,25)	73,1(2,2)	4 [†]
P2 ₁ /c-l						
LDA	51,0	91,1	4,6	52,1	91,8	4,0
optB86b-vdW	55,2	73,0	4,5	55,3	79,7	4,1
Pós-aragonita						
LDA	49,0	91,2	4,9	49,2	99,4	4,5
optB86b-vdW	52,0	82,1	4,7	52,5	84,7	4,5
Exp. ^(a)	-	-	-	49,15(0,95)	127(14)	4 [†]
Exp. ^(b)	-	-	-	49,15 [‡]	120	4,6(1) [†]
P2 ₁ /c-h						
LDA	46,4	120,4	4,6	47,0	118,7	4,5
optB86b-vdW	48,8	109,9	4,5	49,4	107,8	4,5

^(a) Ref. [70]

^(b) Ref. [155]

5% e superestimado 5% quando obtido com funcionais LDA e GGA, respectivamente, em relação a valor experimental. A tendência de subestimar e superestimar o volume em vários materiais a partir de cálculos com LDA e GGA, respectivamente, já é bem conhecida e relatada

na literatura (colocar algumas referências). Por outro lado, o valor do *bulk modulus* é superestimado para LDA (18%) e subestimado para GGA (8%), comportamento inverso ao do volume. Contudo, é notória a melhora encontrada com a correção de vdW, o volume obtido com esse funcional é superestimado em relação ao resultado experimental em apenas 0,3% e o *bulk modulus* fica superestimado em (10%). Portanto, o volume fornecido pelo funcional optB86b-vdW é igual ao valor experimental e o *bulk modulus* está dentro do limite do desvio, da ordem de 10%.

A outra fase que apresenta dados experimentais é a pós-aragonita. Nós esperaríamos obter desvios parecidos aos obtidos para a aragonita. Entretanto, nesse caso, quando comparamos nossos resultados com LDA com os dados de Ono *et al.* [70], os valor do V_0 é igual ao experimental e o do K_0 é da ordem de 22% menor, enquanto que os valores fornecidos pelo funcional vdW estão superestimado 7% e subestimado 33%, respectivamente, aos valores experimentais. Esse comportamento é bem diferente do encontrado para a fase aragonita. Uma possível explicação para essa discrepância pode ser encontrada analisando a forma como esses dados experimentais são ajustados pela equação BM3 para obter V_0 , K_0 e K'_0 .

Vamos iniciar esta análise com a fase aragonita, onde os resultados com optB86b-vdW estão em excelente acordo com os dados experimentais. Experimentalmente, o ajuste da equação foi realizado de duas formas: na primeira, o ajuste foi realizado com o valor de K'_0 fixo em 4 e, então, foram obtidos os valores de V_0 e K_0 , e na segunda, o valor encontrado para V_0 na primeira etapa foi mantido fixo e, em seguida, foram obtidos os valores de K_0 e K'_0 . Observamos que, embora os dois valores obtidos para K_0 sejam distintos, eles estão dentro da faixa de erro. Portanto, realizamos um ajuste da equação BM3 com esses dados experimentais, só que deixamos todos os parâmetros livres, e obtivemos $V_0 = 56,6$ ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$), $K_0 = 69,6$ (GPa) e $K'_0 = 4,4$, cujos valores são muito parecidos com os obtidos por Ono *et al.* [70] quando manteve V_0 fixo ao realizar o ajuste. Realizamos, então, um ajuste da equação BM3, para a fase pós-aragonita, com os dados experimentais de Ono *et al.* [70]. Em primeiro lugar, não foi possível ajustar a curva quando não fixamos nenhum dos parâmetros. Assim, quando o ajuste foi realizado com V_0 fixo, os valores de K_0 e K'_0 obtidos são, nessa ordem, 125 GPa e 4,2. De acordo com a tabela 6.2, estes valores são muito semelhantes àqueles encontrados por Ono *et al.* [70] quando K'_0 foi mantido fixo. Nesse caso, não foi possível obter bons valores para os parâmetros da equação BM3, diferentemente do que ocorreu para a fase aragonita. Portanto, isso nos leva a concluir que quando os dados experimentais para V_0 são obtidos para valores de pressão praticamente nulos, que é o caso da aragonita, o ajuste da equação BM3 sempre pode ser realizado e bons resultados são obtidos. Caso contrário, no caso da pós-aragonita por exemplo, ou de outras fases de alta pressão, um dos parâmetros deve ser mantido fixo durante o ajuste e, mesmo assim, não existe garantias que o ajuste será bem feito.

Na tentativa de superar esse desafio, decidimos usar os parâmetros obtidos teoricamente para a realização do ajuste dos dados experimentais. Por exemplo, como mencionado, na fase aragonita o funcional LDA subestimou e superestimou, V_0 e K_0 , em 5% e 18%, respectivamente. Dessa forma, usamos os valores de K'_0 e V_0 , aumentando este último de 5%, fornecidos pela LDA para a realização do ajuste da equação de estado e obtivemos $K_0 = 89$ GPa, que é um valor muito menor, cerca de 30%, do valor de 127 GPa [70]. Esse valor de 89 GPa é 10% menor do que o encontrado com LDA e 5% maior do que com vdW, ou seja, dentro dos desvios esperados. No entanto, é conhecido que a subestimação do volume e a superestimação do *bulk modulus* pelo LDA não é sempre a mesma para materiais diferentes, ou mesmo para fases distintas do mesmo sistema. De outra forma, como vimos, o resultado para o volume fornecido pelo optB86b-vdW é igual ao experimental. Assim, usamos os valores de V_0 e K'_0 obtidos com vdW e ajustamos novamente a equação BM3 os dados experimentais. Com isso, obtivemos $K_0 = 82$ GPa, que é 18% menor do que K_0 da LDA e 4% maior do que K_0 do vdW. Esse valores estão dentro do esperado e a diferença é que utilizando o valor de V_0 obtido com o funcional optB86b-vdW não é necessário aumentar o valor do volume obtido com LDA, precisamos apenas dos resultados teóricos fornecidos pelo funcional vdW.

Além dos resultados para as fases aragonita e pós-aragonita, a tabela 6.2 também mostra os valores obtidos para as outras fases do carbonato de cálcio: $\text{P2}_1/\text{c-l}$ e $\text{P2}_1/\text{c-h}$. No entanto, para essas fases não existe dados experimentais disponíveis na literatura para os valores dos parâmetros da EOS. Desse modo, nesses casos, uma comparação dos parâmetros da EOS térmica obtidos com os funcionais LDA e optB86b-vdW, mostra que o uso do vdW sempre resulta em um valor maior para o volume e menor para o *bulk modulus* isotérmico, como necessário para um melhor acordo com dados experimentais. Essa tendência também é seguida para os resultados das fases aragonita e pós-aragonita.

6.4 Propriedades termodinâmicas

A expansividade térmica do CaCO_3 , figura 6.4, foi obtida usando LDA e optB86b-vdW. Para a aragonita, figura 6.4 (a), na região de baixas temperaturas, ambos funcionais estão em bom acordo com os dados experimentais. Contudo, a medida que a temperatura aumenta observa-se que $\alpha(\text{P},\text{T})$ diverge do comportamento linear para os resultados com o funcional LDA, comportamento esse também observado na referência [165]. Contudo, a expansividade térmica obtida com o funcional optB86b-vdW está em excelente acordo com os dados experimentais, tanto para o regime de baixas quanto de altas temperaturas. Além disso, o ajuste teórico aos dados experimentais com o funcional vdW, para baixas temperaturas, é melhor do que com o funcional LDA. Essa diferença entre os resultados LDA e vdW no comportamento da expansividade

Figura 6.4: Expansividade térmica, $\alpha(P,T)$, para o carbonato de cálcio, obtida com os funcionais optB86b-vdW (linha sólida) e LDA (linha tracejada). O quadro (a) apresenta a fase aragonita a pressão nula, com dados experimentais (■) [74]. O quadro (b) apresenta as fases $\text{P2}_1/\text{c-l}$ (linhas cor verde) em 36 GPa, a pós-aragonita (linhas cor azul) em 70 GPa e a $\text{P2}_1/\text{c-h}$ (linhas cor lilás) em 100 GPa.

térmica consistente com resultados para o NaCl [171], em que a correção de vdW estendeu o limite de validade da QHA, o que resulta em uma impressionante concordância entre os resultados teóricos e experimentais.

A figura 6.4 (b) apresenta o $\alpha(P,T)$ para as fase do CaCO_3 sob pressão mais alta. Observamos que a divergência da expansividade térmica diminui conforme a pressão aumenta. Para a fase $\text{P2}_1/\text{c-l}$, em 36 GPa, ainda observamos uma pequena diferença entre os resultados obtidos com os funcionais optB86b-vdW e LDA, linha vermelha. Por outro lado, tanto para a fase pós-aragonita em 70 GPa (linha azul) como para a fase $\text{P2}_1/\text{c-h}$ (linha lilás) em 100 GPa, essa diferença desaparece. Além disso, o comportamento linear de $\alpha(P,T)$ é notório nesses três casos. Em conclusão, no regime de altas pressões os resultados com ambos os funcionais são idênticos, já no regime de baixas pressões o funcional vdW descreve melhor o comportamento da expansividade térmica em relação ao funcional LDA. Ademais, em 0 GPa, temos a situação mais drástica com o uso do LDA, e, também nessa região, a correção vdW ajusta melhor o resultado teórico ao experimental. Isto tem implicações importantes para cálculos de efeitos anarmônicos, como vida útil dos fônons e condutividade térmica, desde que eles parecem ser muito sensíveis à escolha do funcional de troca e correlação.

A figura 6.5 mostra os resultados para o calor específico sob pressão constante do CaCO_3 obtidos usando LDA e optB86b-vdW. Ele apresenta um comportamento, em relação aos dois

Figura 6.5: Calor específico sob pressão constante para o carbonato de cálcio obtido com os funcionais optB86b-vdW (linha sólida) e LDA (linha tracejada), para as fases aragonita (linhas cor vermelha) em 0 GPa, $P_{21}/c-1$ (linhas cor verde) em 36 GPa, pós-aragonita (linhas cor azul) em 70 GPa e $P_{21}/c-h$ (linhas cor lilás) em 100 GPa. Os símbolos (■) indicam dados experimentais para a fase aragonita [74].

funcionais aqui utilizados, semelhante ao da expansividade térmica. Em 0 GPa, na fase aragonita, observamos uma melhora no ajuste da curva obtida com vdW e para as fases sob maiores pressões, ambos funcionais apresentam o mesmo resultado. Além disso, observamos que para fases sob altas pressões, o calor específico fica constante para altas temperaturas.

Em seguida, obtivemos o *bulk modulus* adiabático K_s para o CaCO_3 para as quatro fases, mostrado na figura 6.6, com resultados experimentais disponíveis para a fase aragonita. Sabemos que existe uma correspondência inversa entre o *bulk modulus* e o volume, ou seja, o volume calculado com o funcional LDA é subestimado em relação ao valor obtido experimentalmente e, ao contrário, o *bulk modulus* é superestimado, como discutido na seção anterior.

Observamos, novamente, da figura 6.6 (a), que a correção de vdW ajusta melhor a curva teórica aos dados experimentais e, com o aumento da pressão, os resultados com LDA e vdW apresentam a mesma tendência. A dependência de K_s é aproximadamente linear com a temperatura, sendo que esse comportamento é menos acentuado para a fase de mais baixa pressão, aragonita. Para esta fase, os valores calculados de $(\partial K_s / \partial T)_P$ foram $-0,022 \text{ GPa K}^{-1}$ e $-0,015 \text{ GPa K}^{-1}$, para LDA e vdW, respectivamente. Comparando com o valor experimental de $-0,0155 \text{ GPa K}^{-1}$, pode-se observar que a tendência do *bulk modulus* adiabático com a temperatura é melhor descrita pelo funcional vdW. A figura 6.6 (b) mostra a variação de K_s em função da pressão, para diversas temperaturas. A medida que a pressão aumenta o material fica mais duro, K_s au-

Figura 6.6: *Bulk modulus* adiabático (K_s) para o carbonato de cálcio. O quadro (a) apresenta K_s em função da temperatura para a fase aragonita em 0 GPa, obtido com os funcionais optB86b-vdW (linha sólida) e LDA (linha tracejada), com dados experimentais (■) [74]. O quadro (b) mostra K_s em função da pressão, obtido com o funcional optB86b-vdW, para um cálculo estático (linha tracejada), em 300 K (linha sólida) e em 1000 K (linha ponto-tracejada), para as fases aragonita (vermelha), $P2_1/c-l$ (verde), pós-aragonita (azul) e $P2_1/c-h$ (lilás).

menta, e o comportamento com a temperatura é inverso. Podemos observar que o desvio entre os resultados estáticos em relação aos com temperatura aumenta com o aumento da pressão, mostrando a importância de se introduzir efeitos de temperatura nas simulações para descrever melhor os minerais do manto.

6.5 Implicações Geofísicas

Os silicatos de magnésio (MgSiO_3) e de cálcio (CaSiO_3) são os constituintes principais do manto da Terra. A presença de carbono no manto deve ser discutida dentro do contexto da presença predominante desses minerais.

A densidade volumétrica do carbonato de cálcio e dos silicatos de cálcio e magnésio está apresentada na figura 6.7. O quadro (a) dessa figura mostra os resultados teóricos com vdW e LDA comparados aos dados experimentais [74] para a fase aragonita. Mais uma vez, fica evidente que os resultados com vdW são muito mais precisos do que os obtidos com LDA, para baixas e altas temperaturas, quando confrontados com os estudos experimentais. Por outro lado, o quadro (b) apresenta uma comparação entre as densidades volumétricas do CaCO_3 com as dos

Figura 6.7: Densidade volumétrica, em função da pressão, do CaCO_3 e dos silicatos, MgSiO_3 e CaSiO_3 . O quadro (a) mostra a fase aragonita do CaCO_3 em 298 K (linha sólida) e em 1500 K (linha tracejada), para resultados obtidos com optB86b-vdW (linha vermelha) e com LDA (linha azul escura). Os símbolos representam os dados experimentais [74], em 298 K (●) e em 1500 K (▼). O quadro (b) mostra as densidades volumétricas do CaCO_3 nas fases aragonita (linha vermelha), $\text{P2}_1/\text{c-l}$ (linha verde), pós-aragonita (linha azul) e $\text{P2}_1/\text{c-h}$ (linha lilás), obtidas com optB86b-vdW, com os resultados obtidos para os silicatos, com LDA, para a fase perovskita do CaSiO_3 (linha amarela escura) e para as fases perovskita (linha verde escura) e pós-perovskita (linha vermelha escura) do MgSiO_3 em 300 K (linha sólida) e em 1000 K (linha tracejada). Os símbolos representam os dados experimentais: MgSiO_3 perovskita em 300 K (Δ) [178], MgSiO_3 perovskita em 1000 K (▽) [178], CaSiO_3 perovskita em 300 K (○) [89] e (□) [90] e CaCO_3 $\text{P2}_1/\text{c-h}$ em 300 K (■) [155].

silicatos MgSiO_3 e CaSiO_3 . O CaCO_3 é mais compressível do que os principais minerais da zona de transição e do manto. As transições de fases que esse mineral sofre devido ao aumento da pressão e, portanto, de profundidade, deve favorecer a subducção da crosta oceânica que possua uma alta concentração de carbono, nas quais a formação de aragonita é energeticamente favorável. No entanto, uma comparação com os resultados teóricos ou experimentais da densidade dos silicatos mostram que apesar da densidade do CaCO_3 crescer com as mudanças de fase, esse aumento não é suficiente para superar a densidade dos silicatos, tanto de resultados teóricos como experimentais, figura 6.7 (b). Sendo assim, esse carbonato deve ser um mineral flutuante em relação aos silicatos mais densos.

O diagrama de fases, pressão por temperatura, do CaCO_3 , determinado pelo cálculo da

Figura 6.8: Diagrama de fases do CaCO_3 obtido com optB86b-vdW e LDA. As regiões coloridas representam as várias fases desse mineral (aragonita - vermelha, $P2_1/c-l$ - verde, pós-aragonita - azul e $P2_1/c-h$ - lilás) cujos contornos foram obtidos com o funcional optB86b-vdW. As linhas tracejadas foram obtidas com LDA no capítulo 5. Os símbolos representam os dados experimentais: ($\blacktriangle$ e $\blacktriangle$) [159], ($\blacksquare$) [142], ($\bullet$) [142] e ($\blacksquare$) [155]. Os símbolos ($\bullet$) representam os dados da fase CaCO_3 -VII relatada por Li *et al.* [159]. As linhas ponto-tracejadas representam os resultados teóricos de Gavryushkin *et al.* [142] com o funcional GGA-PBE. As linhas de cores amarela [72] e marrom [73] representam geotermas da Terra.

energia livre de Gibbs de todas as fases desse mineral, usando o optB86b-vdW e a QHA está representado na figura 6.8. As regiões coloridas representam as várias fases do CaCO_3 : aragonita (vermelha), $P2_1/c-l$ (verde), pós-aragonita (azul) e $P2_1/c-h$ (lilás). Os contornos entre essas regiões representam os valores de pressão e temperatura em que uma dada transição de fase ocorre. As linhas tracejadas também representam as pressões e as temperaturas dessas mesmas transições de fase obtidas com LDA no capítulo 5. Observamos, que o resultado com o optB86b-vdW se ajusta muito melhor aos dados experimentais do que os resultados obtidos com LDA e, também, com GGA-PBE [142]. A partir dos nossos cálculos com optB86b-vdW, notamos que, em 35 GPa e 0 K, a fase aragonita se transforma na fase $P2_1/c-l$, a pressão de transição diminui com a temperatura, e com isso, o coeficiente de Clayperon é negativo. Acima de 25 GPa e 2300 K, a fase aragonita passa direto para a pós-aragonita e a fase $P2_1/c-l$ deixa de existir nessas condições. Em 40 GPa e 0 K, a fase $P2_1/c-l$ passa para a fase pós-aragonita

e essa transição, também, apresenta um coeficiente de Clayperon negativo. Por fim, CaCO_3 pós-aragonita sofre uma mudança de fase para $\text{P2}_1/\text{c-h}$, que ocorre em 78 GPa a 0 K, mas, nesse caso, com coeficiente de Clayperon positivo.

Os resultados teóricos usando o funcional optB86b-vdW, em termos de pressões de transição a baixas temperaturas e o sinal do coeficiente de Clayperon, estão de acordo com os resultados disponíveis de outras investigações teóricas e experimentais [142, 143, 159]. Para a fase $\text{P2}_1/\text{c-l}$, não existem dados experimentais disponíveis. Os dados representados pelo símbolo (●) [159] são referentes à fase $\text{CaCO}_3\text{-VII}$. Esses resultados põem mais evidência na indicação de que essa fase e a $\text{P2}_1/\text{c-l}$, na verdade, são equivalentes e não duas formas distintas de CaCO_3 . A figura 6.8 também mostra duas geotermas da Terra [72, 73]. De acordo com o diagrama de fases, a fase $\text{P2}_1/\text{c-l}$ deve ser de baixo interesse geofísico, já que seria a fase estável em uma região de pressão muito estreita. Adicionalmente, para as propriedades do manto inferior, a fase Pmmn deve ser a fase de maior interesse, e a fase $\text{P2}_1/\text{c-h}$ deve ser importante para regiões próximas do fundo do manto inferior, em pressões superiores a 100 GPa.

6.6 Síntese

Aqui, exploramos as propriedades termodinâmicas do mineral CaCO_3 . Primeiramente, nossos resultados indicam claramente que a interação de van der Waals é fundamental para melhorar a descrição das propriedades termodinâmicas, dentro da teoria do funcional da densidade. Além disso, mostramos que a aproximação quase harmônica, em conjunção com o funcional vdW, pode ser usada para obter as energias livres das várias fases deste mineral, a altas temperaturas.

Usando esses modelos teóricos, exploramos a estabilidade de fase do CaCO_3 em uma ampla gama de pressões e temperaturas. Nossos resultados mostram que a fase $\text{P2}_1/\text{c-l}$ deve ser de baixo interesse geofísico, porque tem uma estreita região em que é estável, e isso corresponderia a pressões associadas ao topo do manto inferior. Por outro lado, as fases aragonita e pós-aragonita devem ser as prevalecentes ao longo de todo o manto, e a fase $\text{P2}_1/\text{c-h}$ deve ser importante apenas na parte mais profunda do manto inferior.

Capítulo 7

Conclusões

7.1 Conclusões

Neste trabalho apresentamos um estudo sobre os silicatos e carbonatos de magnésio e cálcio (MgSiO_3 , CaSiO_3 , MgCO_3 e CaCO_3) nas condições termodinâmicas do manto inferior da Terra. Utilizamos cálculos *ab initio*, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), dentro da abordagem PAW, para obter o estado fundamental desses minerais. Com a utilização de métodos de dinâmica molecular com célula variável, simulamos efeitos de pressão. As propriedades dinâmicas (vibracionais) desses sistemas foram obtidas dentro da teoria de perturbação do funcional da densidade (DFPT). Consequentemente, os efeitos térmicos foram computados através da teoria quase-harmônica (QHA). Os resultados obtidos para as propriedades estruturais e dinâmicas estão em concordância com os valores experimentais disponíveis, dentro do que é esperado para cálculos dessa natureza, indicando que o método utilizado é apropriado para descrever os minerais típicos do manto.

Iniciamos nossa pesquisa com o estudo dos silicatos MgSiO_3 e CaSiO_3 , com o intuito de avaliarmos a estabilidade entre esses minerais e seus componentes óxidos menores, MgO , CaO e SiO_2 . Além disso, com a intenção também de avaliar qual a forma mais provável do cálcio ser encontrado no manto inferior. O silicato de magnésio passa por uma transformação de fase perovskita $\Rightarrow$ pós-perovskita, enquanto o silicato de cálcio permanece sempre na fase perovskita tetragonal (I4/mcm). A decomposição desses silicatos em seus respectivos óxidos, $\text{MgO} + \text{SiO}_2$ ou $\text{CaO} + \text{SiO}_2$, é desfavorável. Para o MgSiO_3 , os resultados estáticos apontaram a possibilidade dessa decomposição na parte superior do manto. No entanto, quando efeitos de temperatura foram adicionados, a mistura $\text{MgO} + \text{SiO}_2$ passa a ser possível apenas nas camadas mais superiores (crosta). Assim, como os minerais MgSiO_3 e MgO são os componentes mais abundantes do manto, nossos resultados indicam que deve existir pouco SiO_2 livre no manto terrestre, o que está em concordância com o fato da sílica ser principalmente encontrada em

pequenas partes das placas subduzidas.

Notamos que a introdução dos efeitos térmicos foi fundamental no estudo da estabilidade estrutural desses minerais. Por exemplo, a pressão de transição entre as várias fases que um mineral pode assumir no manto é, em geral, alterada em relação aos valores obtidos por cálculos que apenas levam em conta os efeitos de pressão. Além disso, os resultados obtidos com temperatura se aproximam mais dos dados experimentais e, dessa forma, representam uma simulação mais realista.

Portanto, o estudo dos silicatos nas condições termodinâmicas do interior do planeta mostram que a presença do Ca no manto não se deve à incorporação desse elemento ao MgSiO_3 , nem como uma impureza nem como uma liga e tampouco na forma de CaO pela dissociação de CaSiO_3 . O cálcio deve existir na forma de silicato de cálcio na fase perovskita tetragonal, o que está em boa concordância com uma recente descoberta desse mineral, na fase perovskita, incluído em um diamante superprofundo [131].

Neste trabalho, também exploramos a influência da temperatura nos valores das pressões de transições de fase dos carbonatos MgCO_3 e CaCO_3 , assim como suas estabilidades nas condições termodinâmicas do manto inferior da Terra. Os resultados indicaram que uma decomposição direta desses carbonatos, nos seus respectivos óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) mais CO_2 , é desfavorável a altas temperaturas e pressões, assim como ocorreu com os silicatos. Além disso, assumindo uma composição pirolítica, ou seja, sem a presença de ferro, para o manto inferior, nossa investigação também avaliou a estabilidade dos carbonatos de magnésio e de cálcio em condições de excesso de SiO_2 , MgO e/ou MgSiO_3 .

Em um ambiente rico em MgO, os resultados mostraram que o carbonato de cálcio é mais estável do que o carbonato de magnésio e que a redução no valor da energia relativa, com o aumento da temperatura, não é grande o suficiente para alterar a estabilidade do CaCO_3 . Por outro lado, em um ambiente rico em MgSiO_3 , os resultados estáticos mostraram que, na metade superior do manto inferior, a mistura de carbonato de Mg com silicato de Ca ($\text{MgCO}_3 + \text{CaSiO}_3$) é mais favorável do que a mistura de carbonato de Ca com silicato de Mg ($\text{CaCO}_3 + \text{MgSiO}_3$), enquanto que para pressões superiores a 84 GPa, esta última mistura se torna favorável. No entanto, quando os efeitos de temperatura são levados em conta, este comportamento muda drasticamente e o aumento da temperatura aumenta o valor da pressão em que esta mistura se torna favorável e, finalmente, o carbonato de magnésio acaba por ser mais estável do que o carbonato de cálcio. Consequentemente, a incorporação de efeitos de temperatura leva à situação em que o carbonato de cálcio não deve ser considerado como um hospedeiro do carbono subduzido, em contraste com as conclusões dos cálculos estáticos de Pickard & Needs [137], que sugerem que existe uma competição entre esses dois carbonatos como possíveis hospedeiros de carbono no manto inferior.

Como o silicato de magnésio é o principal componente de um manto pirolítico, pode-se inferir que o carbonato mais provável de ser encontrado é o MgCO_3 . Portanto, o carbonato de magnésio deve ser o principal hospedeiro do carbono oxidado na maior parte do manto inferior. Por outro lado, o carbonato de cálcio poderia se tornar favorável somente na região próxima do fundo do manto ou em uma região com MgO em excesso, mas considerando apenas geotermas com um aumento muito baixo na temperatura perto do limite núcleo-manto.

Nossos resultados indicam que a concentração de dióxido de carbono livre no manto deve ser baixa, uma vez que a decomposição dos carbonatos é desfavorável. No entanto, a reação de decomposição de MgCO_3 em $\text{MgO} + \text{CO}_2$ só seria possível nas proximidades do limite núcleo-manto. Além disso, o CO_2 livre poderia ser produzido em um ambiente rico em SiO_2 , como nas pequenas partes basálticas das placas subduzidas.

Todos esses resultados adicionam novas evidências para a presença de carbono na região do manto terrestre na forma de carbonatos [4, 135]. No entanto, ainda não é bem compreendido como a presença do ferro e sua rica fenomenologia, associada à transição de spin a altas pressões [163, 164], afetaria a estabilidade dos carbonatos no manto profundo. Além disso, a decomposição de CO_2 em diamante mais oxigênio deve ser explorada para enriquecer a discussão da presença de carbono no manto profundo em um estado reduzido.

As equações de estado (EOS) confiáveis de alta pressão e alta temperatura (PT) são fundamentais para o endereçamento de propriedades de materiais em condições extremas, como as do manto da Terra. Como vimos, a inclusão de efeitos vibracionais ou térmicos melhora bastante a descrição das propriedades dos minerais do manto. Mesmo assim, os desvios sistemáticos ainda podem ser reconhecidos, como nas pressões de transição de fases que esses minerais sofrem. Além disso, na região de altas temperaturas e baixas pressões, notamos os maiores desvios em relação aos dados experimentais para a expansividade térmica, apresentados por essa abordagem.

Comparado aos funcionais padrão, LDA e GGA, os resultados obtidos com um funcional que leva em consideração as interações de van der Waals melhoram a descrição das propriedades estruturais, termodinâmicas e dos limites de transição de fase do CaCO_3 . Essas propriedades em altas temperaturas, especialmente a expansividade térmica, que é a propriedade mais sensível aos efeitos anarmônicos, foram obtidas com melhor precisão utilizando-se da QHA combinada com o funcional optB86b-vdW. Esse resultado indica que os efeitos anarmônicos, geralmente manifestados nos desvios entre as medições e os resultados obtidos com a QHA para a expansividade térmica, são claramente bastante sensíveis à escolha do funcional de troca e correlação utilizado, especialmente se a interação vdW for importante.

Referências Bibliográficas

- [1] B. B. Karki, L. Stixrude e R. M. Wentzcovitch, *Rev. Geophys.* **39**, 507 (2001).
- [2] A. R. Oganov e S. Ono, *Nature* **430**, 445 (2004).
- [3] D. Antonangeli, J. Siebert, C. M. Aracne, D. L. Farber, A. Bosak, M. Hoeschi, M. Krisch, F. J. Ryerson, G. Fiquet e J. Badro, *Science* **331**, 64 (2011).
- [4] R. M. Hazen e C. M. Schiffries, *Rev. Miner. Geochem.* **75**, 1 (2013).
- [5] S. Karato, *The dynamic structure of the deep earth: an interdisciplinary approach* (Princeton University Press, New Jersey, 2003).
- [6] A. Hall, (A. E.) *Ringwood. Composition and Petrology of the Earth's Mantle* (Cambridge University Press, London, New York e Sydney (McGraw-Hill), 1977).
- [7] A. E. Ringwood, *Geochim. Cosmochim. Acta* **30**, 41 (1966).
- [8] C. B. Agee, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **21**, 19 (1993).
- [9] L. G. Liu, *Geophys. Res. Lett.* **1**, 277 (1974).
- [10] L. Liu e A. E. Ringwood, *Earth Planet. Sci. Lett.* **14**, 209 (1975).
- [11] S. E. Kesson, J. D. F. Gerald e J. M. Shelley, *Nature* **393**, 252 (1998).
- [12] T. Irifune, T. Shinmei, C. A. McCammon, N. Miyajima, D. C. Rubie e D. J. Frost, *Science* **327**, 193 (2010).
- [13] T. Irifune e A. E. Ringwood, *Earth Planet. Sci. Lett.* **117**, 101 (1993).
- [14] S. Ono, E. Ito e T. Katsura, *Earth Planet. Sci. Lett.* **190**, 57 (2001).
- [15] K. Hirose, N. Takafuji, N. Sata e Y. Ohishi, *Earth Planet. Sci. Lett.* **237**, 239 (2005).
- [16] A. Ricolleau, J. Perrillat, G. Fiquet, I. Daniel, J. Matas, N. M. A. Addad, H. Cardon, M. Mezouar e N. Guignot, *J. Geophys. Res. Solid Earth* **115**, B08202 (2010).
- [17] M. Javoy, *Geophys. Res. Lett.* **24**, 177 (1997).
- [18] M. J. Walter, S. C. Kohn, D. Araujo, G. P. Bulanova, C. B. Smith, E. Gaillou, J. Wang, A. Steele e S. B. Shirey, *Science* **334**, 54 (2011).

- [19] S. S. Shcheka, M. Wiedenbeck, D. J. Frost e H. Keppler, *Earth Planet. Sci. Lett.* **245**, 730 (2006).
- [20] A. P. Jones, M. Genge e L. Carmody, *Rev. Mineral. Geochem.* **75**, 289 (2013).
- [21] S. B. Shirey, P. Cartigny, D. J. Frost, S. Keshav, F. Nestola, P. Nimis, D. G. Pearson, N. V. Sobolev e M. J. Walter, *Rev. Mineral. Geochem.* **75**, 355 (2013).
- [22] M. R. Burton, G. M. Sawyer e D. Granieri, *Rev. Mineral. Geochem.* **75**, 323 (2013).
- [23] G. M. Yaxley e G. P. Brey, *Contrib. Mineral. Petrol.* **146**, 606 (2004).
- [24] M. Morlidge, A. Pawley e G. Droop, *Contrib. Mineral. Petrol.* **152**, 365 (2006).
- [25] K. Sato e T. Katsura, *Earth Planet. Sci. Lett.* **184**, 529 (2001).
- [26] R. W. Luth, *Contrib. Mineral. Petrol.* **141**, 222 (2001).
- [27] N. Takafuji, T. Nagai, K. Fujino, Y. Seto e D. Hamane, *Phys. Chem. Miner.* **33**, 651 (2006).
- [28] J. Tsuchiya, T. Tsuchiya e R. M. Wentzcovitch, *J. Geophys. Res. Solid Earth* **110**, .
- [29] R. D. Oldham, *Quart. J. Geol. Soc.* **62**, 456 (1906).
- [30] K. E. Bullen, *Bull. Seism. Soc. Am.* **30**, 235 (1940).
- [31] K. E. Bullen, *Bull. Seism. Soc. Am.* **32**, 19 (1942).
- [32] M. Born e J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457 (1927).
- [33] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [34] N. H. Morgon e K. Coutinho, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* (Livraria da Física, São Paulo-BR, 2007).
- [35] R. G. Parr e S. K. Ghosh, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83**, 3577 (1986).
- [36] A. Fazzio, S. Canuto e J. D. M. Vianna, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional* (Livraria da Física, São Paulo-BR, 2004).
- [37] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, (1964).
- [38] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, (1965).
- [39] D. Singh e L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotential and the LAPW Method* (Springer, Berlin, 2006).
- [40] P. Blaha, K. Schwartz, P. Sorantin e S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
- [41] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

- [42] D. M. Ceperley e B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [43] J. P. Perdew e A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [44] K. Capelle, Braz. J. Phys. **36**, 1318 (2006).
- [45] G. L. Oliver e J. P. Perdew, Phys. Rev. A **20**, 397 (1979).
- [46] E. H. Lieb e S. Oxford, Int. J. Quantum Chem. **19**, 427 (1981).
- [47] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules. Theory and Computational Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
- [48] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [49] T. L. Loucks, Phys. Rev. **139**, A1181 (1965).
- [50] T. L. Loucks, *The Augmented Plane Wave Method* (Benjamin, New York, 1967).
- [51] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [52] C. Herring, Phys. Rev. **27**, 1169 (1940).
- [53] D. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [54] G. P. J. Kerker, Phys. Rev. Lett. **13**, L189 (1980).
- [55] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras e J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).
- [56] N. Troullier e J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [57] J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne e V. Heine, Phys. Rev. B **47**, 4174 (1993).
- [58] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [59] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee e D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47**, 10142 (1993).
- [60] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [61] P. E. Blöchl, C. J. Forst e J. Schimpl, Bull. Mat. Sci. **26**, 33 (2003).
- [62] G. Kresse e D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [63] G. P. Srivastava, *The Physics of Phonons* (CRC Press, New York, 1990).
- [64] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso e P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
- [65] E. A. Hylleraas, Z. Phys **65**, 209 (1930).
- [66] E. Wigner, Math. Natur. Anz. (Budapest) **53**, 477 (1935).
- [67] J. G. Angyan, J. Math. Chem **46**, 1 (2008).
- [68] S. K. Saxena, L. S. Dubrovinsky, F. Tutti e T. L. Bihan, Am. Mineral. **84**, 226 (1999).

- [69] G. Fiquet, A. Dewaele, D. Andrault, M. Kunz e T. L. Bihan, *Geophys. Res. Lett.* **27**, 21 (2000).
- [70] S. Ono e A. R. Oganov, *Earth Planet. Sci. Lett.* **236**, 914 (2005).
- [71] N. Guignot, D. Andrault, G. Morard, N. Bolfan-Casanova e M. Mezouar, *Earth Planet. Sci. Lett.* **256**, 162 (2007).
- [72] O. L. Anderson, *Philos. T. R. Soc. A* **306**, 21 (1982).
- [73] J. M. Brown e T. J. Shankland, *Geophys. J. Int.* **66**, 579 (1981).
- [74] K. D. Litasov, A. Shatskiy, P. N. Gavryushkin, A. E. Bekhtenova, P. I. Dorogokupets, B. S. Danilov, Y. Higo, A. T. Akilbekov e T. M. Inerbaev, *Phys. Earth Planet. Int.* **265**, 82 (2017).
- [75] R. M. Wentzcovitch, Y. G. Yu e Z. Wu, *Rev. Mineral. Geochem.* **71**, 59 (2010).
- [76] R. M. Wentzcovitch, B. B. Karki, M. Cococcioni e S. de Gironcoli, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 18501 (2004).
- [77] R. M. Wentzcovitch, J. L. Martins e G. D. Price, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3947 (1993).
- [78] M. J. P. Musgrave, *Crystal Acoustics: Introduction to the Study of Elastic Waves and Vibrations in Crystals* (Holden-Day, Bristol, 1970).
- [79] O. H. Nielsen e R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **32**, 3780 (1985).
- [80] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata e Y. Ohishi, *Science* **304**, 855 (2004).
- [81] T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, K. Umemoto e R. M. Wentzcovitch, *Geophys. Res. Lett.* **31**, L14603 (2004).
- [82] T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, K. Umemoto e R. M. Wentzcovitch, *Earth Planet. Sci. Lett.* **224**, 241 (2004).
- [83] K. Hirose e T. Lay, *Elements* **4**, 183 (2008).
- [84] L. Stixrude, R. E. Cohen, R. Yu e H. Krakauer, *Am. Mineral.* **81**, 1293 (1996).
- [85] S. H. Shim, R. Jeanloz e T. S. Duffy, *Res. Lett.* **29**, 2166 (2002).
- [86] L. Stixrude, C. Lithgow-Bertelloni, B. Kiefer e P. Fumagalli, *Phys. Rev. B* **75**, 024108 (2007).
- [87] S. Lundin, K. Catalli, J. Santillan, S. H. Shim, V. B. Prakapenka, M. Kunz e Y. Meng, *Phys. Earth Planet. Int.* **168**, 97 (2008).
- [88] T. Sakai, H. Dekura e N. Hirao, *Sci. Rep.* **6**, 22652 (2016).
- [89] S.-H. Shim, T. S. Duffy e G. Shen, *Phys. Earth Planet. Int.* **120**, 327 (2000).
- [90] H. K. Mao, L. C. Chen e R. J. Hemley, *J. Geophys. Res.* **94**, 17889 (1989).

- [91] S. Ono, T. Kikegawa e Y. Ohishi, *Am. Mineral.* **91**, 475 (2006).
- [92] S. R. Shieh, T. S. Duffy, A. Kubo, G. Shen, V. B. Prakapenka, N. Sata, K. Hirose e Y. Ohishi, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103**, 3039 (2006).
- [93] R. M. Wentzcovitch, N. L. Ross e G. D. Price, *Phys. Earth Planet. Inter.* **90**, 101 (1995).
- [94] T. Iitaka, K. Hirose, K. Kawamura e M. Murakami, *Nature* **430**, 442 (2004).
- [95] D. Y. Jung e M. W. Schmidt, *Phys. Chem. Minerals* **38**, 311 (2011).
- [96] B. B. Karki, R. M. Wentzcovitch, S. de Gironcoli e S. Baroni, *Phys. Rev. B* **62**, 14750 (2000).
- [97] L. Li, D. J. Weidner, J. Brodholt, D. Alfè, G. D. Price, R. Caracas e R. Wentzcovitch, *Phys. Earth Planet. Int.* **155**, 249 (2006).
- [98] P. Carrier, R. Wentzcovitch e J. Tsuchiya, *Phys. Rev. B* **76**, 064116 (2007).
- [99] A. R. Oganov, M. J. Gillan e G. D. Price, *Phys. Rev. B* **71**, 064104 (2005).
- [100] S. E. Kesson, J. D. F. Gerald e J. M. Shelley, *Nature* **372**, 767 (1994).
- [101] S. R. Shieh, T. S. Duffy e B. Li, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 255507 (2002).
- [102] M. Murakami, K. Hirose, S. Ono e Y. Ohishi, *Geophys. Res. Lett.* **30**, 1207 (2003).
- [103] S. Ono, K. Hirose, M. Murakami e M. Isshiki, *Earth Planet. Sci. Lett.* **197**, 187 (2002).
- [104] B. B. Karki, L. Stixrude e J. Crain, *Geophys. Res. Lett.* **24**, 3269 (1997).
- [105] B. B. Karki, M. C. Warren, L. Stixrude, G. J. Ackland e J. Crain, *Phys. Rev. B* **55**, 3465 (1997).
- [106] D. M. Teter, R. J. Hemley, G. Kresse e J. Hafner, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2145 (1998).
- [107] W. Joswig, T. Stachel, J. W. Harris, W. H. Baur e G. P. Brey, *Earth Planet. Sci. Lett.* **173**, 1 (1999).
- [108] A. E. Goresy, L. Dubrovinsky, T. G. Sharp, S. K. Saxena e M. Chen, *Science* **288**, 1632 (2000).
- [109] D. L. Anderson, *Theory of the earth* (Blackwell Scientific Publication, Oxford, Pasadena, California, 1989).
- [110] H. Oda, O. L. Anderson, D. G. Isaak e I. Suzuki, *Phys. Chem. Miner.* **19**, 96 (1992).
- [111] S. Speziale, S. R. Shieh e T. S. Duffy, *J. Geophys. Res.* **111**, B02203 (2006).
- [112] E. A. Perez-Albuerne e H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **43**, 1381 (1965).
- [113] H. K. Mao e P. M. Bell, *J. Geophys. Res.* **84**, 4533 (1979).

- [114] I. Inbar e R. C. Cohen, Geophys. Res. Lett. **22**, 1533 (1995).
- [115] J. F. Mammone, H. K. Mao e P. M. Bell, Geophys. Res. Lett. **8**, 140 (1981).
- [116] P. Richet, H.-K. Mao e P. M. Bell, J. Geophys Res. **93**, 15,279 (1988).
- [117] T. Yamanaka, K. Kittaka e T. Nagai, J. Miner. Petrol. Sci. **97**, 144 (2002).
- [118] Y. Nishihara, K. Nakayama, E. Takahashi, T. Iguchi e K. Funakoshi, Phys. Chem. Miner. **31**, 660 (2005).
- [119] F. Wang, Y. Tange, T. Irifune e K. ichi Funakoshi, J. Geophys. Res. **117**, (2012).
- [120] Y. Fei, Am. Mineral. **84**, 272 (1999).
- [121] J. Liu, J. Zhang, L. Flesch, B. Weidne, D. Li e R. Liebermann, Phys. Earth Planet. Int. **112**, 257 (1999).
- [122] D. Andrault, G. Fiquet, F. Guyot e M. Hanfland, Science **282**, 720 (1998).
- [123] B. B. Karki e R. M. Wentzcovitch, Phys. Rev. B **61**, 8793 (2000).
- [124] A. J. Cinthia, G. S. Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy e K. Iyakutti, J. Phys. Chem. Solids **79**, 23 (2015).
- [125] B. B. Karki e R. M. Wentzcovitch, Phys. Rev. B **68**, 224304 (2003).
- [126] T. S. Duffy, R. J. Hemley e H.-k. Mao, Phys. Rev. Lett. **74**, 1371 (1995).
- [127] R. Jeanloz e Ahrens, Science **206**, 829 (1979).
- [128] R. J. Hemley, J. Shu, M. A. Carpenter, J. Hu, H. K. Mao e K. J. Kingma, Solid State Commun. **114**, 527 (2000).
- [129] A. Togo, F. Oba e I. Tanaka, Phys. Rev. B **78**, 134106 (2008).
- [130] Y. S. Touloukian, R. K. Kirdby, R. E. Taylor e T. Y. R. Lee, *Thermophysical Properties of Matter* (Plenum, New York, 2016), Vol. 13.
- [131] F. Nestola, N. Korolev, M. Kopylova, N. Rotiroti, D. G. Pearson, M. G. Pamato, M. Alvaro, L. Peruzzo, J. J. Gurney, A. E. Moore e J. Davidson, Nature **555**, 237 (2018).
- [132] B. Marty, C. M. O. Alexander e S. N. Raymond, Rev. Mineral. Geochem. **75**, 149 (2013).
- [133] D. G. Pearson, F. E. Brenker, F. Nestola, J. McNeill, L. Nasdala, M. T. Hutchison, S. Matveev, K. Mather, G. Silversmit, S. Schmitz, B. Vekemans e L. Vincze, Nature (London) **507**, 221 (2014).
- [134] F. Maeda, E. Ohtani, S. Kamada, T. Sakamaki, N. Hirao e Y. Ohishi, Sci. Rep-UK **7**, 40602 (2017).
- [135] M. L. Marcondes, J. F. Justo e L. V. C. Assali, Phys. Rev. B **94**, 104112 (2016).

- [136] A. R. Oganov, S. Ono, Y. Ma, C. W. Glass e A. Garcia, *Earth Planet. Sci. Lett.* **273**, 38 (2008).
- [137] C. J. Pickard e R. J. Needs, *Phys. Rev. B* **91**, 104101 (2015).
- [138] G. Fiquet, F. Guyot, M. Kunz, J. Matas, D. Andrault e M. Hanfland, *Am. Mineral.* **87**, 1261 (2002).
- [139] M. Isshiki, T. Irifune, K. Hirose, S. Ono, Y. Ohishi, T. Watanuki, E. Nishibori, M. Takata e M. Sakata, *Nature* **427**, 60 (2004).
- [140] L. Liu, C. Chen, C. Lin e Y. Yang, *Phys. Chem. Miner.* **32**, 97 (2005).
- [141] A. Buob, R. W. Luth, M. W. Schmidt e P. Ulmer, *Am. Mineral.* **91**, 435 (2006).
- [142] P. N. Gavryushkin, N. S. Martirosyan, T. M. Inerbaev, Z. I. Popov, S. V. Rashchenko, A. Y. Likhacheva, S. S. Lobanov, A. F. Goncharov, V. B. Prakapenka e K. D. Litasov, *Cryst. Growth Des.* **17**, 6291 (2017).
- [143] D. Smith, K. V. Lawler, M. Martinez-Canales, A. W. Daykin, Z. Fussell, G. A. Smith, C. Childs, J. S. Smith, C. J. Pickard e A. Salamat, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 013605 (2018).
- [144] M. Shirasaka, E. Takahashi, Y. Nishihara, K. Matsukage e T. Kikegawa, *Am. Mineral.* **87**, 922 (2002).
- [145] L. Merrill e W. A. Bassett, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 343 (1975).
- [146] G. J. F. MacDonald, *Am. Mineral.* **41**, 744 (1956).
- [147] J. Santillán e Q. Williams, *Am. Mineral.* **89**, 1348 (2004).
- [148] M. Merlini, M. Hanfland e W. Crichton, *Earth Planet. Sci. Lett.* **333**, 265 (2012).
- [149] S. E. M. Palaich, R. A. Heffern, M. Hanfland, A. Lausi, A. Kavner, C. E. Manning e M. Merlini, *Am. Mineral.* **101**, 1651 (2016).
- [150] J. Vizgirda e T. J. Ahrens, *J. Geophys. Res. Solid Earth* **87**, 4747 (1982).
- [151] A. R. Oganov, C. W. Glass e S. Ono, *Earth Planet. Sci. Lett.* **241**, 95 (2006).
- [152] S. Arapan, J. S. de Almeida e R. Ahuja, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 268501 (2007).
- [153] Arapan e R. Ahuja, *Phys. Rev. B* **82**, 184115 (2010).
- [154] S. Ono, T. Kikegawa e Y. Ohishi, *Am. Mineral.* **92**, 1246 (2007).
- [155] S. S. Lobanov, X. Dong, N. S. Martirosyan, A. I. Samtsevich, V. Stevanovic, P. N. Gavryushkin, K. D. Litasov, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, A. R. Oganov e A. F. Goncharov, *Phys. Rev. B* **96**, 104101 (2017).
- [156] N. V. Skorodumova, A. B. Belonoshko, L. Huang, R. Ahuja e B. Johansson, *Am. Mineral.* **90**, 1008 (2005).

- [157] Y. Li, Y. Zou, T. Chen, X. Wang, X. Qi, H. Chen, J. Du e B. Li, *Am. Mineral.* **100**, 2323 (2015).
- [158] N. L. Ross, *Am. Mineral.* **82**, 682 (1997).
- [159] X. Li, Z. Mao, Z. Zhang, J.-F. Lin, H. Ni, V. B. Prakapenka e Z. Mao, *Geophys. Res. Lett.* **45**, 1355 (2018).
- [160] N. A. Solopova, L. Dubrovinsky, A. V. Spivak, Y. A. Litvin e N. Dubrovinskaia, *Phys. Chem. Miner.* **42**, 73 (2015).
- [161] F. Datchi, B. Mallick, A. Salamat e S. Ninet, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 125701 (2012).
- [162] M. L. M. dos Santos, *Carbonatos em altas pressões como possíveis hospedeiros de carbono no interior da Terra* (Tese de Doutorado - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2016).
- [163] R. M. Wentzcovitch, J. F. Justo, Z. Wu, C. R. S. da Silva, D. A. Yuen e D. Kohlstedt, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **106**, 8447 (2009).
- [164] J. Liu, J.-F. Lin e V. B. Prakapenka, *Sci. Rep-UK* **5**, 7640 (2015).
- [165] B. B. Karki, R. M. Wentzcovitch, S. de Gironcoli e S. Baroni, *Science* **286**, 1705 (1999).
- [166] J. Klimeš, D. R. Bowler e A. Michaelides, *Phys. Rev. B* **83**, 195131 (2011).
- [167] G. Zhang, A. Tkatchenko, J. Paier, H. Appel e M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 245501 (2011).
- [168] R. T. S. G. J. Moellmann, S. Ehrlich, *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 424206 (2012).
- [169] T. Búcko, S. Lebègue, J. Hafner e J. G. Ángyán, *Phys. Rev. B* **87**, 064110 (2013).
- [170] J. Park, B. D. Yu e S. Hong, *Curr. Appl. Phys.* **15**, 885 (2015).
- [171] M. L. Marcondes, R. M. Wentzcovitch e L. V. C. Assali, *Solid State Commun.* **273**, 11 (2018).
- [172] S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe e C. Mück-Lichtenfeld, *Org. Biomol. Chem.* **5**, 741 (2007).
- [173] E. R. Johnson, I. D. Mackie e G. A. DiLabio, *J. Phys. Org. Chem.* **22**, 1127 (2009).
- [174] J. Klimeš e A. Michaelides, *J. Chem. Phys.* **137**, 120901 (2012).
- [175] K. Berland, V. R. Cooper, K. Lee, E. Schröder, T. Thonhauser, P. Hyldgaard e B. I. Lundqvist, *Rep. Prog. Phys.* **78**, 066501 (2015).
- [176] S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg e C. Bannwarth, *Chem. Rev.* **116**, 5105 (2016).
- [177] K. Momma e F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).

- [178] Y. Tange, Y. Kuwayama, T. Irifune, K. Funakoshi e Y. Ohishi, *J. Geophys. Res* **117**, B06201 (2012).
- [179] W. Setyawan e S. Curtarolo, *Comput. Mat. Sci.* **49**, 299 (2010).
- [180] A. R. Oganov e G. D. Price, *J. Chem. Phys.* **122**, 124501 (2005).
- [181] M. J. L. Sangster, G. Peckham e D. H. Saunderson, *J. Phys. C* **3**, 1026 (1970).
- [182] K. H. Rieder, B. A. Weinstein, M. Cardona e H. Bilz, *Phys. Rev. B* **8**, 4780 (1973).
- [183] H. Margenau, *Rev. Mod. Phys.* **11**, 1 (1939).
- [184] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D. C. Langreth e B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246401 (2004).
- [185] Y. Zhang e W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 890 (1998).
- [186] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [187] P. Haas, F. Tran e P. Blaha, *Phys. Rev. B* **79**, 085104 (2009).
- [188] A. E. Mattsson, R. Armiento, J. Paier, G. Kresse, J. M. Wills e T. R. Mattsson, *J. Chem. Phys.* **128**, 084714 (2008).

Apêndice A

Dinâmica da rede cristalina

A teoria de fônons, abordada na seção 3.4 do capítulo 3, primeiramente, foi utilizada para estudar a variação das frequências harmônicas em relação à pressão com o objetivo de avaliar a estabilidade dinâmica das várias fases que os sistemas exibem. Em seguida, a densidade de fônons (VDoS), das fases estruturais de cada sistema, que não apresenta frequências de valor negativo, ou fônons imaginários, é utilizada para determinar a contribuição térmica para a energia livre de Helmholtz dentro da aproximação quase harmônica, equação (3.50) apresentada na seção 3.4 do capítulo 3. Consequentemente, várias propriedades termodinâmicas de interesse foram derivadas, que foram apresentadas nos capítulos 4, 5 e 6.

Neste apêndice apresentamos as dispersões de fônons, ao longo das direções de alta simetria das zonas de Brillouin irredutíveis dos sistemas estudados, para alguns valores selecionados de pressão, obtidas dentro da teoria de perturbação do funcional da densidade, como vimos na subseção 3.4.1, da seção 3.4, do capítulo 3. Foi utilizada uma malha de pontos $\mathbf{q}_s$ que depende do tamanho da célula unitária de cada sistema. Por outro lado, a densidade de estados vibracionais para todos os sistemas foi calculada com uma malha de $12 \times 12 \times 12$ pontos $\mathbf{q}_s$. As dispersões de fônons e as VDoS aqui apresentadas foram obtidas com o funcional de troca e correlação LDA, sendo que os resultados apresentados no capítulo 6, para o CaCO_3 , foram obtidos, também, com o funcional optB86b-vdW.

A.1 Silicatos: MgSiO_3 e CaSiO_3

A.1.1 MgSiO_3

O silicato de magnésio foi simulado nas fases perovskita e pós-perovskita, esses sistemas possuem arranjos ortorrômbicos simples e de corpo centrado, respectivamente. As bases das células unitárias perovskita e pós-perovskita consistem de quatro e duas fórmulas unitárias de MgSiO_3 ,

Figura A.1: Primeira zona de Brillouin e os pontos e as direções de alta simetria [179] das redes (a) ortorrômbica simples e (b) ortorrômbica de base centrada.

totalizando 20 e 10 átomos, nessa ordem. Dessa maneira, essas duas fases do silicato de magnésio possuem, na devida ordem, 60 e 30 graus de liberdade e, conseqüentemente, 60 e 30 modos normais de vibração, em que 3 são modos acústicos e o restante são óticos. Cada modo corresponde a uma ramo no diagrama de frequência por direção de alta simetria. As primeiras zonas de Brillouin do cristal de MgSiO_3 para as fases perovskita e pós-perovskita estão representadas nas figuras A.1 (a) e figuras A.1 (b), respectivamente. Nessas figuras estão destacados os pontos e as direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin irreduzível (ZB).

As matrizes dinâmicas foram calculadas com uma malha de 8 pontos $\mathbf{q}_s$ ($2 \times 2 \times 2$) para a perovskita e de 64 ($4 \times 4 \times 4$) para a pós-perovskita, usados para efetuar a integração na respectiva ZB, para, depois, obter as dispersões de fônons dos cristais. As figuras A.2 (a) e A.2 (b) apresentam as dispersões de fônons e as densidades de estados vibracionais (VDoS), para dois valores de pressão, para ambas fases do MgSiO_3 , nas direções de alta simetria da ZB de cada fase.

Esse mineral, em ambas fases, apresenta todos os modos vibracionais positivos e, além disso, esses modos aumentam com o aumento da pressão, indicando a estabilidade dinâmica do MgSiO_3 em todos os valores de pressão do manto inferior. Nossos resultados estão em bom acordo com outros resultados teóricos [28, 96, 180].

Figura A.2: Dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (VDoS), para várias direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin, do MgSiO_3 nas fases (a) perovskita, para valores de pressão 0 e 100 GPa, e (b) pós-perovskita, para valores de pressão 0 e 120 GPa.

A.1.2 CaSiO_3

O silicato de cálcio na fase perovskita foi estudado em três redes distintas, a cúbica, a ortorrômbica e a tetragonal. As primeiras zonas de Brillouin do cristal de CaSiO_3 perovskita nas fases cúbica e tetragonal estão representadas nas figuras A.3 (a) e A.3 (b), respectivamente. A da fase ortorrômbica esta apresentada na figura A.1 (a). Nessas figuras estão destacados os pontos e as direções de alta simetria da ZB.

A rede cúbica possui uma base de 5 átomos e, portanto, 15 frequências de vibração, totalizando 15 ramos, 3 são ramos acústicos e 12 são ramos óticos. Utilizamos uma malha de

64 pontos $\mathbf{q}_s$ ($4 \times 4 \times 4$) para efetuar a integração na ZB e calcular a matriz dinâmica e obter, assim, a dispersão de fônons nas direções de alta simetria da ZB, para dois valores de pressão, apresentada na figura A.4 (a).

Por outro lado, as fases ortorrômbica e tetragonal possuem, cada uma, 20 átomos na base, totalizando 60 ramos vibracionais, 3 acústicos e 57 ópticos, em cada ponto $\mathbf{q}$. Nesses dois casos, a matriz dinâmica foi calculada com uma malha de 8 pontos $\mathbf{q}_s$ ($2 \times 2 \times 2$) e as dispersões de fônons estão apresentadas nas figuras A.4 (b) e A.4 (c). Podemos observar que os espectros de fônons das fases cúbica e ortorrômbica exibem diversos valores negativos de frequência, os quais tornam-se mais negativos com o aumento de pressão. A fase cúbica é dinamicamente instável para todos os valores de pressão investigados e a fase ortorrômbica é estável apenas a baixas pressões, abaixo de 10 GPa. Portanto, nas condições de pressão do manto inferior essas duas fases são dinamicamente instáveis. A figura A.4 (c) mostra que a fase tetragonal do CaSiO_3 perovskita não apresenta frequências negativas, levando à conclusão de que esta fase é dinamicamente estável para todo o intervalo de pressão estudado.

Figura A.3: Primeira zona de Brillouin e os pontos e as direções de alta simetria [179], das redes (a) cúbica simples e (b) tetragonal simples.

Figura A.4: Dispersão de fônons e densidades de estado vibracionais (VDoS), para várias direções de alta simetria da ZB do CaSiO₃ perovskita nas fases (a) cúbica, (b) ortorrômbica e (c) tetragonal, para valores de pressão 0 e 80 GPa.

A.2 Óxidos: MgO, CaO e SiO₂

A.2.1 MgO e CaO

Os óxidos de magnésio e de cálcio nas fases rock-salt (B_1) e do tipo-CsCl (B_2) possuem dois átomos na base, ou seja, uma fórmula por célula unitária. A primeira zona de Brillouin de uma rede cúbica de face centrada está representada na figura A.5, enquanto que a da cúbica simples está mostrada na figura A.3 (a). Nessas figuras estão destacados os pontos e as direções de alta simetria da ZB.

Esses sistemas possuem 6 modos normais de vibração, dos quais 3 são acústicos e 3 são ópticos. As matrizes dinâmicas, nesses casos, foram obtidas com a utilização de uma malha de 512 pontos $\mathbf{q}_s$ ($8 \times 8 \times 8$). As figuras A.6 e A.7 apresentam as dispersões de fônons para esses óxidos, nas direções de alta simetria da ZB de cada fase, além das respectivas VDoS, para dois valores de pressão.

Para o MgO, na fase B_1 , figura A.6 (a), todas as frequências são positivas, tanto para pressão nula quanto para de 100 GPa, implicando na estabilidade dinâmica dessa fase, o que já é esperado, uma vez que essa é a fase estável para esse mineral nessas pressões. Além disso, notamos que a frequência aumenta com o aumento da pressão, que corresponde ao comportamento normal dos modos de vibração na compressão. Nossos resultados da fase B_1 estão em bom acordo, tanto com outros cálculos teóricos [123, 180] quanto com dados experimentais [181]. Por outro lado, na fase B_2 , figura A.6 (b), notamos a presença de várias frequências imaginárias, representadas por valores negativos, indicando que essa fase é dinamicamente instável nessas pressões. Esse resultado está em acordo com o fato de a fase B_1 ser energeticamente mais favorável em

Figura A.5: Primeira zona de Brillouin e os pontos e as direções de alta simetria [179] da rede cúbica de face centrada.

relação à fase B₂, no intervalo de pressão aqui estudado, de 0 até 150 GPa. Ademais, notamos que com o aumento de pressão vários ramos que estavam na região negativa de frequências na figura A.6 (b), linha verde, passaram para a região positiva. No entanto, mesmo em 150 GPa, ainda notamos a presença de fônons imaginários. É bem provável que, para valores de pressão superiores à 150 GPa, todos os modos imaginários da fase B₂ desapareçam e ela passe a ser dinamicamente estável, o que está coerente com o fato de esse sistema sofrer uma transição de fase B₁ $\Rightarrow$ B₂ acima de 227 GPa [126] (veja capítulo 4).

A fase B₁ do óxido de cálcio, CaO, também não apresenta frequências imaginárias. No

Figura A.6: Dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (VDoS), para várias direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, do MgO nas fases (a) rock salt (B₁ - rede cúbica de face centrada), para valores de pressão 0 e 100 GPa, e (b) do tipo CsCl (B₂ - rede cúbica simples), para valores de pressão 0 e 150 GPa.

entanto, podemos observar na figura A.7 (a) que, ao contrário do observado para a fase B₁ do MgO, os valores de frequência, em alguns pontos da ZB, por exemplo no ponto X, diminuíam com a pressão, indicando que os modos amolecem com o aumento da pressão até passarem a ter valores negativos e, com isso, a fase B₁ do CaO deixa de ser dinamicamente estável. De outra maneira, a fase B₂ do CaO, figura A.7 (b), apresenta modos com valores de frequência negativos em 40 GPa e, com o aumento da pressão estes valores vão aumentando, passando a não apresentar mais nenhum ramo na região negativa a 100 GPa. Esses resultados estão totalmente coerentes com a transição de fase que o CaO sofre em 56 GPa, como discutido no capítulo 4.

Figura A.7: Dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (VDoS), para várias direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, do CaO nas fases (a) rock salt (B₁ - rede cúbica de face centrada), para valores de pressão 0 e 60 GPa, e (b) do tipo CsCl (B₂ - rede cúbica simples), para valores de pressão 40 e 100 GPa.

Além disso, nossos resultados estão em excelente acordo com outros estudos teóricos [125] e experimentais [182].

A.2.2 SiO₂

O dióxido de silício foi simulado em três fases: stishovite, tipo-CaCl₂ e tipo-columbite. A primeira exibe um arranjo tetragonal e as outras duas são arranjos ortorrômnicos. As fases stishovite e tipo-CaCl₂ possuem duas fórmulas unitárias na base, enquanto a tipo-columbite possui três fórmulas de SiO₂. Com isso, as duas primeiras fases totalizam 18 modos normais de vibração e, a terceira, possui 36. As matrizes dinâmicas, nesses casos, foram obtidas com a utilização de malhas de 216 pontos $\mathbf{q}_s$ ($6 \times 6 \times 6$), para as duas primeiras fases, e 64 ($4 \times 4 \times 4$), para a terceira. A figura A.8 apresenta as dispersões de fônons e as VDoS para as várias fases da sílica, nas direções de alta simetria de cada respectiva ZB. As primeiras zonas de Brillouin das redes ortorrômnic e tetragonal simples já foram apresentadas nas figuras A.1 (a) e A.3 (b), respectivamente. Nessas figuras estão destacados os pontos e as direções de alta simetria da ZB.

Na fase stishovita, figura A.8 (a), notamos que, em geral, os valores da frequência aumentam com o aumento da pressão. No entanto, nos pontos Γ e A, algumas frequências apresentam uma tendência inversa, diminuindo ligeiramente. Além disso, notamos um pequeno amolecimento em um ramo na direção Γ –M. Esse comportamento está em concordância com a transição de fase stishovita $\Rightarrow$ tipo-CaCl₂, que ocorre em 43 GPa, como descrito no capítulo 4. Além disso, notamos que em 0 GPa, as fases stishovita e tipo-CaCl₂ apresentam a mesma dispersão de fônons, indicando que a fase tipo-CaCl₂ não pode ser obtida experimentalmente em laboratório nessa pressão, ou seja, em uma descompressão esta fase se transforma na stishovita. Nas figuras A.8 (b) e (c), fases tipo-CaCl₂ e tipo-columbite, o efeito da pressão faz com que as frequências aumentem. Nesse caso, a ocorrência da transição de fase tipo-CaCl₂ $\Rightarrow$ tipo-columbite não é devida a instabilidades dinâmicas. Nossos resultados para a dispersão de fônons da sílica estão em bom acordo com outro estudo teórico [180].

Figura A.8: Dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (VDoS), para várias direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, do SiO₂ nas fases (a) stishovite (rede tetragonal simples), para valores de pressão de 0 e 40 GPa, (b) tipo-CaCl₂ (rede ortorrômbica simples), para valores de pressão de 0 e 70 GPa e (c) tipo-columbite (rede ortorrômbica simples), para valores de pressão de 0 e 100 GPa.

A.3 Carbonatos: MgCO_3 e CaCO_3

A.3.1 MgCO_3

O carbonato de magnésio foi simulado nas fases magnesita, $\text{P}\bar{1}$ e magnesita-II. As frequências dos modos normais de vibração da magnesita foram calculadas utilizando-se a célula unitária romboédrica, que possui uma base com 10 átomos, ou seja, duas unidades de MgCO_3 , que correspondem a 30 modos de vibração, dos quais 3 são acústicos e 27 são ópticos. Por outro lado, as fases $\text{P}\bar{1}$ e magnesita-II possuem um arranjo triclínico e monoclinico, respectivamente, com trinta átomos na bases, o que totaliza 90 modos normais de vibração, dos quais 3 são acústicos e 87 são ópticos. As primeiras zonas de Brillouin das redes romboédrica, monoclinica de base centrada e triclínica simples estão representadas na figura A.9, onde estão destacados os pontos e as direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin irreduzível.

Figura A.9: Primeira zona de Brillouin e os pontos e as direções de alta simetria [179] das redes (a) trigonal romboédrica, (b) monoclinica de base centrada e (c) triclínica simples.

As matrizes dinâmicas dessas fases foram calculadas com uma malha de 8 pontos $\mathbf{q}_s$ ($2 \times 2 \times 2$), e, com isso, obtivemos a dispersão de fônons apresentadas nas figuras A.10, A.11 e A.12. Além disso, a figura A.12 também apresenta a densidade de estados vibracionais (VDoS). As figuras A.10 e A.11 foram cedidas por Michel Lacerda Marcondes [162], outro pesquisador do nosso grupo de pesquisa.

A figura A.10 apresenta a dispersão de fônons da magnesita em 0 GPa (linha vermelha) e 75 GPa (linha azul). Podemos notar que os valores das frequências aumentam com a pressão e, além disso, essa fase não apresenta frequências imaginárias nessas pressões. Para a magnesita-II, figura A.11, a pressão nula apresenta vários modos de vibração negativos, que desaparecem em 30 GPa. A magnesita e a magnesita-II são dinamicamente estáveis nas região de estabilidade energética estudadas no capítulo 5.

A fase triclinica $P\bar{1}$ apresenta frequências sempre positivas, figura A.12, na região de pressão de interesse. Podemos notar também dessa figura, que as frequências aumentam com a pressão.

Figura A.10: Dispersão de fônons para várias direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin do MgCO_3 no arranjo trigonal romboédrico, $R\bar{3}c$, em 0 GPa (linha vermelha) e 30 GPa (linha azul).

Figura A.11: Dispersão de fônons para várias direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin do MgCO_3 no arranjo monoclinico de base centrada ($C2/m$) em (a) 0 GPa e (b) 30 GPa.

Figura A.12: Dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (VDoS), para várias direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, do MgCO_3 no arranjo triclinico simples ($P\bar{1}$), para valores de pressão de 30 e 50 GPa.

A.3.2 CaCO_3

As propriedades vibracionais do carbonato de cálcio foram obtidas para as fases aragonita, monoclinica-low, pós-aragonita e monoclinica-high com a utilização dos funcionais LDA e optB86b-vdW. Para as fases aragonita e pós-aragonita as simulações foram efetuadas por outro pesquisador de nosso grupo, Michel Lacerda Marcondes, e estão publicadas em sua tese de doutorado [162]. A primeira zona de Brillouin de uma rede monoclinica simples está representada na figura A.13, onde estão destacados os pontos e as direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin irredutível.

O CaCO_3 apresenta dois arranjos ortorrômbicos simples, as fases aragonita (Pmcn) e pós-aragonita (Pmmn), e dois monoclinicos simples ($\text{P2}_1/\text{c}$), as fases monoclinica-low ($\text{P2}_1/\text{c-l}$) e monoclinica-high ($\text{P2}_1/\text{c-h}$). As fases associadas aos grupos espaciais Pmcn , $\text{P2}_1/\text{c-l}$ e $\text{P2}_1/\text{c-h}$ possuem vinte átomos na base, fazendo com que cada uma delas apresente sessenta modos normais de vibração. Por outro lado, a fase associada ao grupo espacial Pmmn possui apenas dez átomos na base e, dessa maneira, trinta modos normais de vibração. As matrizes dinâmicas foram calculadas com uma malha de 8 pontos $\mathbf{q}_s$ ($2 \times 2 \times 2$) para as fases aragonita, monoclinica-low e monoclinica-high, e de 64 ($4 \times 4 \times 4$) para a fase pós-aragonita. As dispersões de fônons para as várias fases do mineral CaCO_3 estão apresentadas nas figuras A.14, A.15, A.16 e A.17, com as respectivas densidades de estados vibracionais (VDoS).

Para todas as fases dos carbonatos de cálcio, notamos que as frequências dos modos de vibração aumentam com o aumento da pressão. Além disso, os espectros calculados nos diferentes valores de pressão investigados, apresentam todos os modos normais com valores de frequência positivos. Nas fases monoclinicas, *low* e *high*, podemos notar que os formatos dos contornos das dispersões não são alterados quando obtidas pelos funcionais LDA ou optB86b-vdW, quando comparadas na mesma pressão. No entanto, as frequências obtidas com LDA são

Figura A.13: Primeira zona de Brillouin e os pontos e as direções de alta simetria [179] da rede monoclinica simples.

Figura A.14: Dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (VDoS), obtidos com o funcional optB86b-vdW, para várias direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, para a fase aragonita do CaCO_3 no arranjo ortorrômbico simples (Pmcn), para valores de pressão de 0 e 40 GPa.

ligeiramente maiores, consequência de a LDA subestimar os valores dos parâmetros de rede em relação aos valores fornecidos pelo funcional optB86b-vdW.

Figura A.15: Dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (VDoS), obtidos com o funcional optB86b-vdW, para várias direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, da fase pós-aragonita do CaCO_3 no arranjo ortorrômbico simples (Pmmn), para valores de pressão de 50 e 150 GPa.

Figura A.16: Dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (VDoS), obtidos com o funcionais (a) LDA e (b) optB86b-vdW, para várias direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, da fase monoclinica-low do CaCO_3 no arranjo monoclinico simples ($P2_1/c$), para valores de pressão de 20 e 40 GPa.

Figura A.17: Dispersão de fônons e densidade de estados vibracionais (VDoS), obtidos com os funcionais (a) LDA e (b) optB86b-vdW, para várias direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, da fase monoclinica-high do CaCO_3 no arranjo monoclinico simples ($P2_1/c$), para valores de pressão de 50 e 100 GPa.

Apêndice A

Forças de van der Waals na DFT

A.1 Força de dispersão: Interações de van der Waals

Em 1910, Johannes Diderik van der Waals, ganhou o prêmio Nobel de Física por seu trabalho sobre “A equação de estado para gases e líquidos”. A equação de estado de van der Waals (vdW) é expressa por:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (\text{A.1})$$

em que P é a pressão, V é o volume, T é a temperatura, R , a e b são constantes que dependem de cada gás. A constante a está relacionada com as forças de atração intermoleculares e a constante b está relacionada com o volume molecular.

A equação A.1 nos informa que as moléculas individuais de um gás, que está encerrado em um recipiente, não tem acesso ao seu volume V total, mas a uma parte dele, um volume efetivo $(V - b)$. O termo a/V^2 representa uma correção na pressão, e indica que as moléculas nos contornos do recipiente possuem energia cinética menor do que aquelas que estão no seu interior, consequência das forças atrativas que as moléculas mais internas exercem nas mais periféricas. Considerando r como sendo a separação média das moléculas de um gás, essa correção pode ser expressa de forma proporcional à razão $1/r^6$ [183].

Essas interações foram estudadas por grandes cientistas que deram contribuições relevantes para o avanço de sua descrição. Willem Hendrik Keesom produziu a primeira descrição matemática das interações entre dipolos permanentes (forças de Keesom), Peter Debye estudou a interação entre dipolos permanentes e dipolos induzidos (forças de Debye) e, por fim, Fritz London, com a utilização de métodos perturbativos de Mecânica Quântica, mostrou que existe uma força geral de atração entre duas moléculas mesmo que nenhuma possua um momento de dipolo permanente (forças de London).

As forças de Keesom não explicam o fato de muitas moléculas, que não possuem momentos de dipolos, exibirem, mesmo assim, forças atrativas. Além disso, o fato de as forças de vdW não cessarem em altas temperaturas, mesmo com a desorientação dos dipolos, também carecem de explicação. Debye resolveu parte do problema, chamando atenção para o fato de que as moléculas não são estruturas rígidas, mas sim distribuições deformáveis de carga que, se colocadas em um campo elétrico externo, tornam-se polarizadas, de modo que as forças de atração do tipo dipolares sempre existem. Essa interpretação chamou atenção para o caráter universal das forças de vdW e para sua persistência em altas temperaturas [183]. E resumo, essas considerações dão conta de parte da explicação do efeito atrativo das interações de van der Waals. As forças de Keesom são capazes de explicar as forças de vdW para moléculas com dipolo permanente a baixas temperaturas, e as forças de Debye introduzem uma atração adicional que persiste em altas temperaturas. Contudo, a força atrativa entre átomos neutros sem dipolos permanentes ainda não foi explicada.

London, em 1930, reconheceu o significado amplo dessas forças, ele apontou uma conexão entre sua natureza e os processos de dispersão óptica (por isso o nome forças de dispersão). A energia de interação dispersiva derivada por London é proporcional à $-C_6/r^6$, em que C_6 é uma constante que depende da polarizabilidade e dos potenciais de ionização do átomo ou molécula. Dessa forma, a interação de dispersão é uma manifestação explícita do efeito de correlação eletrônica não local e é fundamental na interação entre sistemas apolares.

Todos esses termos estão contidos na equação de Schrödinger e, com isso, na sua solução exata. A necessidade de se adotar aproximações no problema de muitos corpos dificulta a obtenção exata da interação de van der Waals. A inclusão adequada das interações de vdW nos cálculos de DFT requer que o funcional energia total dependa da densidade de elétrons $\rho(\vec{r})$ de uma maneira que reflita tanto a natureza de curto quanto de longo alcance das interações de vdW. A implementação usual da DFT envolve a solução das equações de Kohn-Sham (como visto no capítulo 3). Sendo um efeito de correlação, as interações de vdW são incluídas em $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ [1]. Na prática, entretanto, formas aproximadas de E_{xc} devem ser encontradas.

A.2 vdW-DFT

A correlação não-local das interações elétron-elétron, que dão origem às forças de dispersão, torna a descrição teórica desafiadora. Isto é especialmente verdadeiro para a teoria do funcional da densidade (DFT), em que os funcionais locais ou semi-locais carecem dos ingredientes necessários para descrever os efeitos não locais. De fato, o desenvolvimento de métodos que incluam as interações de dispersão, ao menos aproximadamente, têm sido um dos campos de desenvolvimento mais importantes da DFT nas últimas décadas.

A família dos funcionais da densidade de van der Waals (vdW-DF) Rutgers-Chalmers reconstrói a energia de correlação para incorporar as interações de longo e médio alcance [166, 175, 184]. Recentemente, muitas investigações abordaram a importância da energia vdW para descrever corretamente as propriedades estáticas de sólidos parcialmente covalentes ou iônicos [166, 167]. O método proposto por M. Dion *et al.* [184] é um dos mais promissores, uma vez que é baseado diretamente na densidade eletrônica. No funcional vdW-DF, o funcional energia de troca e correlação é expresso da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x^{GGA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{nl}[\rho(\vec{r})], \quad (A.2)$$

O termo E_c^{nl} representa a energia não-local que considera, de forma aproximada, os efeitos de correlação não-locais entre elétrons. A forma mais simples para a parte da energia de correlação não-local, para tal funcional, é

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \rho(\vec{r}) \phi(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}'), \quad (A.3)$$

em que $\phi(\vec{r}, \vec{r}')$ é uma função geral que depende de $\vec{r} - \vec{r}'$ e da densidade nas vizinhanças de $\vec{r}$ e $\vec{r}'$. A equação (A.3) é claramente não exata e trata todas as interações aos pares, que é a base da maioria dos métodos para introduzir dispersão na DFT. A outra parte da energia de correlação (E_c^{LDA}) é tratada com a aproximação LDA. Por outro lado, a energia de troca (E_x^{GGA}) é tratada via aproximação GGA.

Uma das vantagens do método vdW-DFT é não ter parâmetros empíricos. Entretanto, sua precisão, na forma original do vdW-DFT, não é boa quando comparada com outros métodos, com erros de 20 a 30% para as energias intermoleculares e de 0,3 a 0,4 Å para distâncias de equilíbrio. Isso é devido, em grande parte, ao fato de que o funcional de troca usado na equação (A.2) é o conhecido como revPBE (versão revisada por Zhang e Yang [185] do funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof [186]), do trabalho original de Dion *et al* [184]. Ele é conhecido por superestimar as distâncias interatômicas, devido à sua natureza repulsiva perto da separação de equilíbrio. Melhorias significativas, para uma ampla quantidade de sistemas, foram conseguidas a partir de modificações desenvolvidas no funcional de troca e na parte não local da correlação. Uma dessas modificações foi realizada por Klimes *et al* [166], que exploraram uma variedade de funcionais de troca a serem usados na equação (A.2). Os funcionais foram otimizados e denominados "F-vdW", onde F é o nome da energia de troca otimizada, por exemplo, optB86-vdW, optPBE-vdW e optB88-vdW. Assim, o funcional de troca e correlação total em função de F é expresso por:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x^F[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{nl}[\rho(\vec{r})]. \quad (A.4)$$

A partir de estudos mais detalhados sobre os funcionais de troca e as curvas de ligação química [166], tornou-se notório que no fator de intensificação (*enhancement*) (F_x) no termo

de troca PBE, veja seção 3.2.4, a forma pequena do gradiente de densidade reduzida s afeta a posição da região de repulsão de Pauli. Funcionais que possuem um F_x acentuado são mais repulsivos e, o que é mais importante, a repulsão para grandes distâncias é maior do que nos funcionais com F_x menos abruptos ou suaves, como é o caso do funcional LDA. Dessa forma, as constantes de rede previstas por funcionais como PBEsol, PBE ou revPBE tendem a ser maiores do que as obtidas com LDA [187, 188]. Isso é explorado no funcional PBEsol, o que diminui a superestimação média das distâncias de equilíbrio em relação ao PBE. De um modo análogo, a superestimação das distâncias de ligação pelo revPBE, observada para muitos sistemas, pode ser reduzida escolhendo-se um funcional que aumente menos a repulsão para gradientes adimensionais s pequenos. O uso do mesmo comportamento de s pequeno do PBEsol leva a uma boa concordância das curvas de ligação de dímeros na fase gasosa com os dados experimentais de referência.

Assim, o uso do mesmo comportamento de s pequeno do PBEsol leva a uma boa concordância das curvas de ligação de dímeros na fase gasosa com os dados experimentais de referência. O funcional optB86b obedece esse limite e para s grandes, foi sugerido que F_x deveria se comportar com $s^{2/5}$, sendo escrito como:

$$F_x^{\text{optB86b}}(s) = 1 + \frac{\mu s^2}{(1 + \mu s^2)^{4/5}}, \quad (\text{A.5})$$

em que $\mu = 0,1234$. Utilizamos esse funcional, que usa o funcional de troca B86b de Klimes [166], para estudar as diversas fases estruturais e a estabilidade do CaCO_3 no capítulo 6.