Universidade Federal da Bahia – UFBA
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

Devair Marcelo de Almeida

Transição de Fase e Dinâmica de Rede em Metais sob Alta Pressão

Salvador, BA

21 de novembro de 2018

Devair Marcelo de Almeida

Transição de Fase e Dinâmica de Rede em Metais sob Alta Pressão

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Universidade Federal da Bahia - UFBA

Instituto de Física

Orientador: Prof. Dr. Jailton Souza de Almeida

Salvador, BA

21 de novembro de 2018

de Almeida, Devair Marcelo
Transição de Fase e Dinâmica de Rede em Metais sob Alta Pressão / Devair Marcelo de Almeida. – Salvador, BA, 2018.
106 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Jailton Souza de Almeida

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia - UFBA
Instituto de Física, 2018.

1. Fônons em metais. 2. Dispersão de fônons. 3. Transição de fase em metais. 4. Superfície de Fermi. I. Souza de Almeida, Jailton II. Título

Devair Marcelo de Almeida

Transição de Fase e Dinâmica de Rede em Metais sob Alta Pressão

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Trabalho aprovado. Salvador, BA, 24 de novembro de 2016:

Prof. Dr. Jailton Souza de Almeida
Orientador – UFBA

Professor
Convidado 1

Professor
Convidado 2

Salvador, BA
21 de novembro de 2018

Este trabalho é dedicado à minha esposa Rosely Maria
e meus dois filhos: Gustavo e Yasmin.

AGRADECIMENTOS

Agradeço

"Prefiro ser
Essa metamorfose ambulante
Do que ter aquela velha opinião
Formada sobre tudo"
(Metamorfose Ambulante: Raul Seixas".)

Resumo

Nesta tese, realizamos cálculos de primeiros princípios para investigar sequências de transformação de fase estrutural, relação de dispersão de fônons e superfícies de Fermi em metais sob alta pressão. Cálculos com DFT, que agregam os métodos PAW (projetor de ondas aumentadas) e GGA (aproximação do gradiente generalizado), determinam a sequência de transformação de fase estrutural induzida por pressão dos metais alcalinos investigados: $bcc \longrightarrow fcc \longrightarrow I4_1/amd \longrightarrow Cmca \longrightarrow dhcp$. Nesse contexto, a transformação de fase $bcc \longrightarrow fcc$ é acionada pela transferência de carga $s \longrightarrow p$ enquanto a origem das outras fases de alta pressão pode ser explicada pela transferência de carga $s \longrightarrow d$. De fato, o nível de Fermi da estrutura fcc é povoado geralmente por elétrons s e p, por outro lado, na estrutura *dhcp*, a população tem elétrons principalmente com caráter d. No caso do ouro, a sequência encontrada é $fcc \longrightarrow dhcp \longrightarrow hcp$. Para isso se concretizar, é necessário utilizar pressões bem maiores àquelas exercidas sobre os metais alcalinos. Além disso, avaliamos, em particular, a relação de dispersão de fônons dos metais sob alta pressão com a teoria da perturbação do funcional da densidade (DFPT) mediante a ação de pseudopotenciais sofisticados, tais como: $ultrasoft$ e norma conservada. A partir de análises dinâmicas, foi possível determinar, em sua maioria, a estrutura estável e as instáveis. Contudo, análises termodinâmicas com entalpia têm auxiliado na determinação de estruturas metaestáveis em relação a estrutura cristalina, seja durante a compressão ou em condições ambientes.

Palavras-chaves: Fônons em metais. Dispersão de fônons. Transição de fase em metais. Superfície de Fermi.

Abstract

In this thesis, we performed first-principles calculations to investigate structural phase transformation sequences, phonon dispersion relation and Fermi surfaces in metals under high pressure. DFT calculations, which include the projector augmented wave and generalized gradient approximation methods, determine the pressure-induced structural phase transformation sequence of alkali metals (K and Rb): $bcc \longrightarrow fcc \longrightarrow I4_1/amd \longrightarrow Cmca \longrightarrow dhcp$. In this context, the $bcc \longrightarrow fcc$ phase transformation is driven by the $s \longrightarrow p$ charge transfer while the origin of the other high-pressure phases can be explained by the $s \longrightarrow d$ charge transfer. In fact, the Fermi level of the fcc structure is generally populated by electrons s and p, on the other hand, in the $dhcp$ structure, the population has mainly electrons with d character. In the case of gold, the sequence found is $fcc \longrightarrow dhcp \longrightarrow hcp$. To achieve this, it is necessary to use pressures much greater than those exerted on the alkali metals. In addition, we evaluated in particular the phonon dispersion relation in metals under high pressure with the density functional perturbation theory (DFPT) by means of sophisticated pseudopotentials, such as $ultrasoft$ and conserved norm. From the dynamic analysis, it was possible to determine, for the most part, the stable structure and the unstable ones. However, thermodynamic analysis with enthalpy have assisted in the determination of metastable structures in relation to the crystalline structure, either during compression or in ambient condition.

Key-words: Phonon in metals. Phonon dispersion. Phase transition in metals. Fermi surface.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Ilustração de algumas propriedades que podem ser obtidas a partir da dispersão de fônons de um material. 3

Figura 2 – Ciclo de autoconsistência da solução da equação de Kohn-Sham. 12

Figura 3 – Ilustração esquemática do pseudopotencial v^{ps} e a função de onda correspondente (ϕ^{ps}) em relação ao potencial original de todos elétrons v^{or} e o orbital ϕ^{or}. A linha hachurada simboliza o limite de fronteiras entre as regiões, interior e exterior, do núcleo atômico. Fora do raio nuclear r_c, a pseudofunção de onda e de todos os elétrons são coincidentes. 19

Figura 4 – Ilustração da função de onda de valência ultrasoft ϕ_{PP}^{US} (linha vermelha) e a função de onda de todos os elétrons ϕ_{AE} (linha azul). O esquema ultrasoft é aplicado na região onde $r \leq r_c$ produzindo uma função de onda mais suave. 24

Figura 5 – Diferença de energia total por átomo versus volume de K tomando fcc como referência. A transição de fase ocorre no volume $32\,\text{Å}^3$. 40

Figura 6 – Energia total/átomo versus razão c/a do potássio para as fases $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$ em condições de equilíbrio. 41

Figura 7 – Diferença de entalpia versus pressão do potássio na referência fcc. . . . 42

Figura 8 – Densidade eletrônica parcial de estados s, p, e d das fases bcc, fcc, $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$ para pressões: ambiente, 24, 46, 100 e 380 GPa respectivamente. 43

Figura 9 – Estrutura de bandas do potássio ao lado da densidade de estados/átomo versus $E - E_F$. As condições são ambientes e a fase bcc é mais a estável. 44

Figura 10 – Estrutura de bandas do potássio para as fases fcc, $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$ ao lado da densidade de estados/átomo versus $E - E_F$. 45

Figura 11 – Relação de dispersão de fônons do potássio em condições ambientes para a estrutura bcc: (a) este trabalho e (b) outros trabalhos: frequências de fônons calculadas teoricamente, juntamente com os dados experimentais (quadrado sólido). As linhas sólidas (em preto) e tracejadas (em vermelho) são resultados de cálculos DFPT e SC, respectivamente. . . 47

Figura 12 – Relação de dispersão de fônons do potássio em condições ambientes das estruturas fcc, $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$. 48

Figura 13 – Relação de dispersão de fônons do potássio sob pressão de 20 GPa para as estruturas fcc, bcc, $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$. 50

Figura 14 – Relação de dispersão de fônons do potássio sob pressão de 38 GPa para as estruturas $I4_1/amd$, bcc, fcc, $Cmca$ e $dhcp$. 51

Figura 15 – Relação de dispersão de fônons do potássio sob pressão de $140\,GPa$ para as estruturas $Cmca$, bcc, fcc, $I4_1/amd$, e $dhcp$. 52
Figura 16 – Relação de dispersão de fônons do potássio sob pressão de $275\,GPa$ para as estruturas $dhcp$, bcc, fcc, $I4_1/amd$ e $Cmca$. 53
Figura 17 – (a) Amostra de Rubídio; (b) laser de rubídio. 55
Figura 18 – (a) Estrutura bcc; (b) estrutura fcc. 56
Figura 19 – (a) Estrutura $dhcp$; (b) estrutura $I4_1/amd$. 56
Figura 20 – Estrutura Cmca. 56
Figura 21 – Diferença de energia total por átomo versus volume do Rb tomando bcc como referência. A transição de fase ocorre à pressão de $6,3\,GPa$ ($V = 290\,Bohr^3$). 57
Figura 22 – Diferença de energia total por átomo versus volume do Rb tomando a fase fcc como referência. 58
Figura 23 – Relação de dispersão de fônons da estrutura bcc do rubídio em condições ambientes: (a) este trabalho e (b) outros trabalhos: frequências de fônons calculadas com DFPT (linhas sólidas pretas), SC (linhas tracejadas vermelhas) e dados experimentais (quadrado sólido). 59
Figura 24 – Relação de dispersão de fônons do rubídio em condições ambientes das estruturas fcc, $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$. 60
Figura 25 – Relação de dispersão de fônons do rubídio sob pressão de $14\,GPa$ para as estruturas fcc, bcc, $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$. 62
Figura 26 – Relação de dispersão de fônons do rubídio sob pressão de $40\,GPa$ para as estruturas $I4_1/amd$, bcc, fcc, $Cmca$ e $dhcp$. 63
Figura 27 – Relação de dispersão de fônons do rubídio sob pressão de $60\,GPa$ para as estruturas $Cmca$, bcc, fcc, $I4_1/amd$, e $dhcp$. 64
Figura 28 – Relação de dispersão de fônons do rubídio sob pressão de $95\,GPa$ para as estruturas $dhcp$, bcc, fcc, $I4_1/amd$ e $Cmca$. 65
Figura 29 – Estrutura fcc - cúbica de face centrada. 67
Figura 30 – Estrutura hcp - hexagonal compacta. 67
Figura 31 – Ilustração que mostra a diferença entre as células unitárias das estruturas (a) $dhcp$ - hexagonal compacta dupla e (b) hcp - hexagonal compacta. 67
Figura 32 – Energia total por átomo em função do parâmetro de rede da estrutura fcc Au usando DFT. O parâmetro de rede de equilíbrio calculado é $a_0 = 4,17$ Å. 68
Figura 33 – Energia total por átomo versus volume da estrutura hcp Au, para um dado valor c/a usando DFT. A razão de equilíbrio $[c/a]_0 = 1,675$ foi calculada para essa estrutura. 69

Figura 34 – DOS versus $E - E_F$ das estruturas fcc (curva preta) e hcp (curva laranja) do ouro em condições ambientes. Onde E é a energia total do sistema, e E_F é a energia de Fermi. 70
Figura 35 – Estrutura de bandas da estrutura fcc Au em condições ambientes. . . . 70
Figura 36 – Estrutura de bandas da estrutura hcp Au em condições ambientes. . . 71
Figura 37 – Diferença de energia por átomo versus volume, das fases hcp e $dhcp$ em relação a referência fcc do ouro sob compressão, a partir de dados interpolados em condições não-relativísticas. A energia de corte é $600\,eV$, o pseudopotencial usado é $GGA - PBE$ e número de pontos k corresponde a uma rede de dimensões $41 \times 41 \times 41$. 72
Figura 38 – Diferença de energia por átomo versus volume, das fases hcp e $dhcp$ em relação a referência fcc do ouro sob compressão, em condições relativísticas. A energia de corte é $600\,eV$, o pseudopotencial usado é $Au_ONCV_PBE - 1.0$ e número de pontos k corresponde a uma rede de dimensões $12 \times 12 \times 12$. 73
Figura 39 – Espectro de fônons da fase fcc Au em condições ambientes. A densidade de estados de fônons atômicos é ilustrada à direita e o número de pontos k corresponde a uma rede de dimensões $12 \times 12 \times 12$. 74
Figura 40 – Espectro de fônons da fase $dhcp$ Au para $500\,GPa$. A densidade de estados de fônons atômicos é ilustrada à direita e o número de pontos k corresponde a uma rede de dimensões $8 \times 8 \times 8$. 74
Figura 41 – Espectro de fônons da fase fcc Au para $500\,GPa$. A densidade de estados de fônons atômicos é ilustrada à direita e o número de pontos k corresponde a uma rede de dimensões $12 \times 12 \times 12$. 75
Figura 42 – Espectro de fônons da fase hcp Au para $500\,GPa$. A densidade de estados de fônons atômicos é ilustrada à direita e o número de pontos k corresponde a uma rede de dimensões $8 \times 8 \times 8$. 75
Figura 43 – Superfície de Fermi da estrutura bcc K: (a) condições ambientes; (b) 20 GPa; (c) 38 GPa; (d) 140 GPa; (e) 275 GPa. 77
Figura 44 – Superfície de Fermi da estrutura fcc K: (a) condições ambientes; (b) 20 GPa; (c) 38 GPa; (d) 140 GPa; (e) 275 GPa. 78
Figura 45 – Superfície de Fermi da estrutura $I4_1/amd$ K: (a) condições ambientes; (b) 20 GPa; (c) 38 GPa; (d) 140 GPa; (e) 275 GPa. 79
Figura 46 – Superfície de Fermi da estrutura $Cmca$ K: (a) condições ambientes; (b) 20 GPa; (c) 38 GPa; (d) 140 GPa; (e) 275 GPa. 80
Figura 47 – Superfície de Fermi da estrutura $dhcp$ K: (a) condições ambientes; (b) 20 GPa; (c) 38 GPa; (d) 140 GPa; (e) 275 GPa. 81
Figura 48 – Superfície de Fermi da estrutura bcc Rb: (a) condições ambientes; (b) 14 GPa; (c) 40 GPa; (d) 60 GPa; (e) 95 GPa. 82

Figura 49 – Superfície de Fermi da estrutura fcc Rb: (a) condições ambientes; (b) 14 GPa; (c) 40 GPa; (d) 60 GPa; (e) 95 GPa. 83
Figura 50 – Superfície de Fermi da estrutura $I4_1/amd$ Rb: (a) condições ambientes; (b) 14 GPa; (c) 40 GPa; (d) 60 GPa; (e) 95 GPa. 84
Figura 51 – Superfície de Fermi da estrutura $Cmca$ Rb: (a) condições ambientes; (b) 14 GPa; (c) 40 GPa; (d) 60 GPa; (e) 95 GPa. 85
Figura 52 – Superfície de Fermi da estrutura $dhcp$ Rb: (a) condições ambientes; (b) 14 GPa; (c) 40 GPa; (d) 60 GPa; (e) 95 GPa. 86
Figura 53 – Superfície de Fermi da estrutura fcc Au: (a) condições ambientes; (b) 200 GPa; (c) 300 GPa; (d) 500 GPa. 87
Figura 54 – Superfície de Fermi da estrutura $dhcp$ Au: (a) condições ambientes; (b) 200 GPa; (c) 300 GPa; (d) 500 GPa. 88
Figura 55 – Superfície de Fermi da estrutura hcp Au: (a) condições ambientes; (b) 200 GPa; (c) 300 GPa; (d) 500 GPa. 88
Figura 56 – Distribuição de Fermi-Dirac para várias temperaturas. 96
Figura 57 – Densidade de estados eletrônicos $D(E)$ em uma banda de energia parabólica. 99
Figura 58 – (a) Superfície de Fermi para um sistema de elétrons livres (b) Superfície de Fermi e primeira zona de Brillouin ouro fcc em condições ambientes. 99

Lista de tabelas

Tabela 1 – Relação entre pressão e volume das estruturas do potássio 48
Tabela 2 – Relação entre pressão e volume das estruturas do rubídio 61
Tabela 3 – Relação entre pressão e volume das estruturas do potássio 91
Tabela 4 – Relação entre pressão e volume das estruturas do potássio 92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	Teoria do Funcional da Densidade
ABO	Aproximação de Born-Oppenheimer
HK	Hohenberg e Kohn
KS	Kohn e Sham
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
LDA	Aproximação da Densidade Local
DFPT	Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade
BZ	Zona de Brillouin
SF	Superfície de Fermi
DOS	Densidade de Estados
VDOS	Densidade de Estados de Fônons Atômicos
EOS	Equação de Estados
GAP	Intervalo de Energia Proibido
DAC	Célula de Bigorna de Diamante
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
ONCV	Optimized Norm-Conservinng Vanderbilt
QUANTUM ESPRESSO	opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization

LISTA DE SÍMBOLOS

Γ	GAMA
ε	épslon
ϕ	fi
Δ	DELTA
Å	Angstrom
eV	Elétron-volt
$\hat{\mathcal{H}}$	Operador Hamiltoniano
V_0	Volume de equilíbrio
E_F	Energia de Fermi
u	Unidade de massa atômica
∇^2	Operador Laplaciano
a_0	Parâmetro de rede de equilíbrio
$\langle C\|$	Vetor linha de uma medida C (Bra)
$\|C\rangle$	Vetor coluna de uma medida C (Ket)
Σ	SIGMA - usada para representar uma soma discreta
$\int$	Integral - usada para representar uma soma contínua
Ψ	PSI - geralmente usada para representar uma função de onda

Sumário

1 INTRODUÇÃO **1**

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS **5**

2.1 O problema de muitos corpos **5**

2.2 Teoria do funcional da densidade **7**

2.2.1 As equações de Kohn-Sham (KS) 8

2.2.2 Funcional de troca e correlação 12

2.3 Teoria de Fermi em metais **14**

3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS **16**

3.1 Condições de contorno periódicas do teorema de Bloch **16**

3.2 Método dos pseudopotenciais **19**

3.3 Pseudopotencial de norma conservada **22**

3.4 Pseudopotencial ultrasoft **23**

3.5 Método PAW **26**

3.6 Detalhes computacionais **29**

4 FORMALISMO DFPT E CÁLCULO DE FÔNONS **30**

4.1 Teoria da perturbação do funcional da densidade **30**

4.1.1 Dinâmica de rede no contexto da DFPT 31

4.1.2 A densidade eletrônica no formalismo DFPT 33

4.2 Estados vibracionais em sólidos cristalinos **34**

5 TRANSFORMAÇÕES ESTRUTURAIS E DISPERSÃO DE FÔNONS DO POTÁSSIO **36**

5.1 Equação de estados **36**

5.1.1 EOS - *Natural Strain* 37

5.2 Análise eletrônica e estrutural do potássio sob pressão **38**

5.2.1 Introdução 38

5.2.2 Propriedades eletrônicas - parte I 39

5.2.3 Transformação de fase estrutural induzida por pressão do potássio 41

5.2.4 Propriedades eletrônicas - parte II 42

5.3 Relação de dispersão de fônons do potássio sob pressão **46**

5.3.1 Introdução 46

5.3.2 Resultados 46

6 TRANSFORMAÇÕES ESTRUTURAIS E DISPERSÃO DE FÔNONS DO RUBÍDIO . . . 54
6.1 Análise estrutural do rubídio sob pressão . . . 54
6.1.1 Introdução . . . 54
6.1.2 Arranjos atômicos do Rb . . . 55
6.1.3 Parâmetros de rede de equilíbrio e transformação de fase estrutural do rubídio 57
6.2 Relação de dispersão de fônons do Rubídio . . . 59
6.2.1 Resultados para condições ambientes . . . 59
6.2.2 Resultados para altas pressões . . . 60

7 TRANSFORMAÇÕES ESTRUTURAIS E DISPERSÃO DE FÔNONS DO OURO . . . 66
7.1 Análise estrutural e eletrônica do ouro . . . 66
7.1.1 Introdução . . . 66
7.1.2 Propriedades eletrônicas das estruturas fcc e hcp do ouro . . . 68
7.2 Transição de fase induzida por pressão do ouro . . . 70
7.3 Dispersão de fônons do ouro: resultados . . . 73

8 TOPOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE FERMI DE METAIS SOB ALTA PRESSÃO . . . 76
8.1 Superfície de Fermi do potássio sob alta pressão . . . 76
8.1.1 Introdução . . . 76
8.1.2 Resultados e conclusões - SF do potássio . . . 76
8.2 Superfície de Fermi do rubídio sob alta pressão . . . 82
8.2.1 Introdução . . . 82
8.2.2 Resultados e conclusões - SF do rubídio . . . 83
8.3 Superfície de Fermi do ouro sob alta pressão . . . 86
8.3.1 Introdução . . . 86
8.3.2 Resultados e conclusões - SF do ouro . . . 87

9 ANÁLISE DOS RESULTADOS E NOVAS PERSPECTIVAS . . . 89
9.1 Transição de fase estrutural . . . 89
9.2 Relação de dispersão de fônons em metais . . . 91

APÊNDICES 93

A – PROPRIEDADES ELETRÔNICAS . . . 94
A.1 Estrutura de bandas . . . 94
A.2 Densidade de estados . . . 95

A.3 Comportamento dos elétrons 95
A.3.1 Distribuição de Fermi-Dirac 95
A.3.2 Superfície de Fermi 97

REFERÊNCIAS 101

REFERÊNCIAS 101

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Pesquisas de alta pressão têm assumido um papel promissor dentro de algumas ciências, tais como: física (no ramo da física do estado sólido), química (orgânica e inorgânica), geofísica e geoquímica. Isso se deve ao rápido crescimento da tecnologia em torno dessa área de pesquisa. Desde 1946 quando foi inventado o primeiro dispositivo[1] capaz de criar pressões próximas de 10 GPa, vários acontecimentos mostraram-se impactantes no cenário de alta pressão. A célula de bigorna de diamante (DAC), por exemplo, criada na década de 1950, constitui um dispositivo simples e provavelmente é tido como o desenvolvimento mais importante na difração em alta pressão. O advento da DAC e sua utilização com amostras pulverizadas, fontes para tubo de raios-X e filme de raios-X levaram a um crescimento imediato no número de materiais e estruturas estudados até pressões da ordem de $\sim$ 10 GPa [WEIR et al., 1965]. Nos anos de 1970, o uso de amostras em pó combinadas com técnicas por dispersão de energia nas primeiras fontes de luz síncrotron permitiu estudos por difração de raios-X em pó à 100 GPa e acima disso. A década de 1990 foi marcada por uma revolução na ciência estrutural de alta pressão. De fato, o desenvolvimento de técnicas por difração de raios-X em ângulo dispersivo (ADXRD)[2] levou a uma re-avaliação de muitas estruturas de alta pressão e transições [NELMES; MCMAHON, 1998]. Fechando esse período de aproximadamente 60 anos, reportamos que na década de 2000 já era possível produzir uma pressão similar àquela encontrada no centro da Terra (cerca de 350 GPa), isso foi alcançado em laboratórios de ponta e novas perspectivas foram abertas.

Em 2016, pesquisadores russos e alemães bateram o recorde mundial de maior pressão já produzida em laboratório superando a incrível marca de 1 TPa [DUBROVINSKAIA

[1] O referido dispositivo rendeu o prêmio Nobel a Percy W. Bridgman em 1946.

[2] ADXRD significa *angle-dispersive X-ray diffraction techniques*: é uma ferramenta básica não destrutiva para a determinação da estrutura cristalina.

et al., 2016]. Diamantes nanocristalinos foram utilizados no experimento. Ao gerar uma pressão de 1 trilhão de Pascals, Natalia Dubrovinskaia e Leonid Dubrovinsk, da Universidade de Bayreuth, abriram novas oportunidades de pesquisa em astrofísica, geofísica, ciências dos materiais e química do estado sólido.

Trabalhos teóricos têm ajudado entender o comportamento dos materiais sólidos em alta pressão. Shinde et al. [2004], por exemplo, usou um modelo de íons rígidos para descrever os fônons acústicos transversais de GaSb até pressões próximas de 8 GPa. Aqui é oportuno citar o recente trabalho de Srivastava et al. [2014] que descreve o comportamento em alta pressão de Cu, Ni, Pd, Au, Al e Ir, na geometria fcc, e também Fe, Os e Re, na geometria hcp. Segundo consta no artigo, a partir de 100 GPa, não há alteração significativa na curva de dispersão de fônons dos materiais investigados. Estes e outros estudos de alta pressão são essenciais para futuros desenvolvimentos tecnológicos. Diante disso, é importante avançar nas discussões acerca do comportamento dos materiais em alta pressão.

Avaliar estruturas e propriedades de substâncias em alta pressão é crucial para entender processos físicos emergentes em um estado altamente comprimido, o qual corresponde a uma grande fração de matéria no universo. Neste século, foram alcançados progressos substanciais na análise da estrutura da matéria sob pressão, graças à constante melhoria nos métodos de investigação (radiação síncrotron, detector de placa de imagem de alta resolução, experimentos de bigornas de diamante operando na faixa de pressão de megabar e amostras de cristal). Tais progressos levaram a resultados surpreendentes quando as fases da estrutura cristalina em alta pressão de determinados elementos foram investigados. No caso dos metais simples, à medida que a pressão aumenta, eles passam por uma série de transições de fase estruturais que induzem complexidade em suas propriedades eletrônicas, melhorando a supercondutividade. O lítio é o mais claro exemplo de tais características [NEATON; ASHCROFT, 1999][OGANOV et al., 2008], uma vez que sua temperatura crítica é aumentada em quatro ordens de magnitude em torno de $40\,GPa$ [STRUZHKIN et al., 2002][HANFLAND et al., 2000]. Por outro lado, metais alcalinos pesados como K e Rb exibem fases complexas sob pressão que podem ser explicadas pela transição do elétron e são explorados aqui.

A física de alta pressão também visa a produção de materiais resistentes às pressões. Isso é imprescindível, pois muitos materiais sofrem alterações em suas características físicas e químicas quando encontram-se num ambiente de alta pressão, e a causa desse comportamento é a participação dos elétrons de valência nas ligações que, de outra forma, não seriam quimicamente ativos à pressão nula. Embora existam grandes dificuldades para explicar a maioria das mudanças induzidas quando os materiais são comprimidos, algumas propriedades têm contribuído consideravelmente para a evolução de pesquisas e são passíveis de verificação experimental. É o caso da relação de dispersão de fônons que fornece informações importantes sobre muitas propriedades físicas de um material,

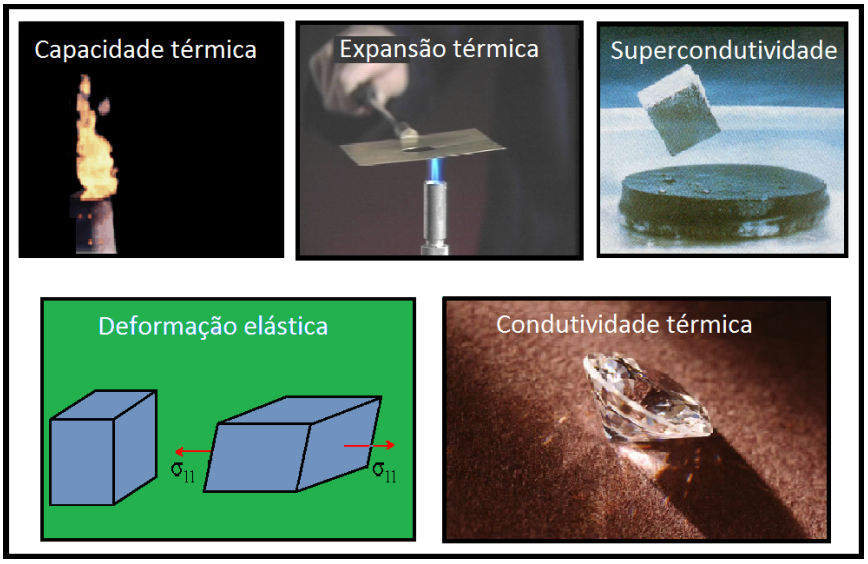


Figura 1 – Ilustração de algumas propriedades que podem ser obtidas a partir da dispersão de fônons de um material.

tais como: calor específico, expansão térmica, densidade de estados, velocidade do som e interação elétron-fônon relacionadas à resistividade do metal, supercondutividade e dependência de temperatura do espectro óptico [ZHANG et al., 2013]. Algumas dessas propriedades encontram-se ilustradas na Fig. 1.

A evolução da técnica de espalhamento de nêutrons inelásticos a partir da década de 1950 abriu caminho ao campo da dinâmica de rede do *bulk* para um estudo experimental rigoroso. Com isso, as medidas das curvas completas de dispersão de fônons permitiram uma caracterização completa dos estados vibracionais do sólido. O rápido acúmulo de dados experimentais de espalhamento de nêutrons em uma grande variedade de sólidos estimulou os teóricos a construírem modelos dinâmicos de rede que pudessem interpretar esses dados. Diante desse avanço, surge as teorias de primeiros princípios. Uma delas, a DFT, é usada aqui para estudar três metais em alta pressão: potássio, rubídio e ouro. Nosso objetivo é avaliar sequências de transformação de fase estrutural, a relação de dispersão de fônons e também obter as superfícies de Fermi dos metais em alta pressão usando métodos de primeiros princípios ou *ab initio*.

Métodos *ab initio* são classificados como não-empíricos. No Cap. 2 utilizamos métodos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) para resolver o problema de muitos corpos interagentes. A princípio, propriedades físicas de um sólido real podem ser obtidas resolvendo a equação de Schrödinger $\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi$, onde $\hat{\mathcal{H}}$ é operador Hamiltoniano associado à energia total do sistema. Contudo, não é fácil resolver a equação de Schrödinger de um material real por causa dos obstáculos associados ao enorme número de átomos constituintes e complicadas interações elétron-elétron. Na prática, aproximações são necessárias para reduzir a complexidade da função de onda eletrônica de forma que seu cálculo seja possível. Portanto, além da DFT, várias aproximações úteis aqui são discutidas

no Cap. 2 incluindo a aproximação Born-Oppenheimer e as equações de Kohn-Sham.

O teorema de Bloch e os pseudopotenciais abordados no Cap. 3 ajudam a reduzir o caminho do cálculo da energia total do sistema. Esse teorema garante a aplicabilidade da célula unitária de Wigner-Seitz que detém toda informação do sistema sólido. Então, devido a periodicidade da rede, é recomendável utilizar apenas as partículas contidas na célula e a descrição será a mesma do sistema completo. Com relação a um pseudopotencial, ele busca a descrição simplificada de sistemas complexos assumindo o lugar do potencial externo gerado pelos núcleos e, em geral, tem a função de suavizar a função de onda eletrônica e a função potencial.

Nesta tese, utilizamos o código computacional VASP para inclusão dos pseudopotenciais PAW no formalismo DFT a fim de investigar as transformações de fase estrutural em metais sob alta pressão. Por outro lado, a dispersão de fônons é uma propriedade que, na prática, requer um tratamento mais rigoroso e tem um custo computacional bem mais elevado que a investigação anterior, por isso a necessidade de avaliar novos pseudopotenciais que possam reproduzir com precisão medidas experimentais. Ao usar o código computacional QUANTUM ESPRESSO para calcular a dispersão de fônons em metais, julgamos mais vantajoso optar pelos pseudopotenciais de norma conservada e pseudopotenciais ultrasoft. Além disso, é necessário ter em mãos uma aproximação que permita descrever os efeitos das vibrações cristalinas. Para esse fim, usamos a teoria da perturbação do funcional da densidade (DFPT) que é discutida no Cap. 4. Ela é mais precisa que a DFT por ser uma aproximação que leva em conta as derivadas de segunda ordem da energia total com respeito aos deslocamentos iônicos, portanto, deve trazer informações mais precisas de propriedades que a DFT não consegue explicar, que é o caso da supercondutividade.

No Cap. 5, investigamos as transformações de fase estrutural e relações de dispersão de fônons do potássio sob alta pressão. Nesse capítulo estão incluídas nossas primeiras conclusões. O mesmo procedimento é aplicado ao rubídio no Cap. 6 e ouro no Cap. 7. No Cap. 8 abordamos as superfícies de Fermi dos metais sob alta pressão. Finalizando as discussões, o Cap. 9 trata das analogias e discrepâncias nas propriedades dos 3 metais. Além disso, propomos uma balanço sobre as perspectivas em relação ao rumo das próximas pesquisas e onde poderemos desenvolvê-las.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Atualmente, a teoria do funcional da densidade (DFT) é amplamente usada como um método computacional em ciência de materiais. Essa teoria engloba cálculos de mecânica quântica em seu formalismo, por isso foi implementada nesta tese. Como várias aproximações são requeridas nos cálculos, este capítulo encontra-se organizado por tópicos. A primeira seção é tratada de forma geral e propõem a discussão do problema de muitos corpos interagentes. Depois, o problema é analisado segundo três níveis de aproximação: (a) a aproximação Born-Oppenheimer introduzida ainda na Sec. 2.1; (b) a teoria do funcional da densidade descrita na Sec. 2.2; e (c) as equações de Kohn-Sham que são resolvidas de forma autoconsistente na mesma seção. Por último, frisamos os funcionais de troca e correlação discutindo a aplicabilidade da LDA e GGA.

2.1 O problema de muitos corpos

Em física do estado sólido, estamos interessados em investigar as propriedades físicas de sistemas com elevado número de átomos. Essa classe de sistemas compõem o problema de muitos corpos interagentes. Naturalmente, adotar procedimentos quânticos para resolvê-lo, implica utilizar a equação Schrödinger para determinar suas propriedades. Essa é uma situação que contempla sólidos e moléculas, portanto, serve de base para entender sistemas metálicos.

Suponha um sistema sólido contendo M cargas positivas (núcleos) e N cargas negativas (elétrons), tal que as interações entre essas partículas possam ser descritas por uma função de onda quântica $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$, então a dinâmica do sistema é regida pela equação de Schrödinger independente do tempo não-relativística

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \tag{2.1}$$

onde E é a energia total do sistema, $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_n)$ e $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, ..., \vec{R}_M)$ são as respectivas coordenadas dos elétrons e núcleos, e $\hat{\mathcal{H}}$ é o operador Hamiltoniano total não-relativístico,

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 \quad &- \quad \frac{\hbar^2}{2M_N}\sum_{I=1}^{M}\nabla_I^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2}\sum_{I\neq J}^{M}\frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\ &- \quad \sum_{i,I}^{N,M}\frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} = T^e + T^N + U^{ee} + V^{NN} + V^{Ne}. \qquad (2.2)\end{aligned}$$

Na Eq. 2.2, $\hbar$ é a constante de Plank, $\vec{r}_i$ é a coordenada eletrônica do *i-ésimo* elétron e $\vec{R}_J$ é a coordenada nuclear do *J-ésimo* núcleo. Z representa o número atômico, m_e a massa do elétron e M_N a massa do núcleo. Os termos T^e e T^N são, em sequência, os operadores energia cinética dos elétrons e dos núcleos. Os três últimos termos são os operadores de interação elétron-elétron, núcleo-núcleo e núcleo-elétron, denotados respectivamente por U^{ee}, V^{NN} e V^{Ne}. Também consideramos $(4\pi\varepsilon_0)^{-1} = 1$, por isso esse fator não aparece na última equação.

Na prática, a equação de Schrödinger para muitos corpos interagentes não pode ser resolvida analiticamente pois o número de elétrons e núcleos num sólido macroscópico é extremamente elevado, da ordem de $\sim 10^{23}$. O fato é que a função de onda carrega consigo um grande número de variáveis. Como consequência, o tempo computacional tende ao infinito quando se deseja calcular a energia do sistema. Há ainda um fator agravante que dificulta a solução do problema - os movimentos das partículas não são independentes. Todas essas adversidades não são combatíveis facilmente, mas com a aplicação da aproximação adiabática de Born e Oppenheimer [1927] o problema torna-se menos complicado, por isso decidimos adotá-la. Essa aproximação consiste em separar os graus de liberdade eletrônico e nuclear e sustenta-se no fato dos núcleos serem muito pesados ($M_N >> m_e$) e por se moverem muito lentamente em relação aos elétrons. Com a divisão dos movimentos eletrônicos e nucleares, os núcleos assumem posições fixas, enquanto os elétrons estão se movendo no campo de núcleos carregados.

A função de onda total $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ pode ser expressa pelo produto das funções de onda nucleares $\phi_N(\vec{R})$ e eletrônicas $\psi_e(\vec{r}, \vec{R})$, isto é,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}, \vec{R})\phi_N(\vec{R}) \ . \qquad (2.3)$$

Ao assumir essa hipótese, Born e Oppenheimer sugerem desacoplar o Hamiltoniano em duas partes e tratá-las separadamente, portanto $\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_e + \hat{\mathcal{H}}_N$. Com isso, a equação Schrödinger

$$\hat{\mathcal{H}}_e\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \qquad (2.4)$$

passa a governar a dinâmica eletrônica do sistema cujo operador Hamiltoniano eletrônico é dado por

$$\hat{\mathcal{H}}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,I}^{N,M}\frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}. \tag{2.5}$$

Por outro lado, quando o operador Hamiltoniano nuclear

$$\hat{\mathcal{H}}_N = -\frac{\hbar^2}{2M_N}\sum_{I=1}^{M}\nabla_I^2 + \frac{1}{2}\sum_{I\neq J}^{M}\frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \tag{2.6}$$

é aplicado à função de onda particionada, o autovalor energia nuclear se mantém fixo. Nesse caso, enquanto a energia cinética dos núcleos é nula devido à estática, a interação Coulombiana núcleo-núcleo fornece um termo constante.

É importante notar que as energias do sistema completo têm apenas dependência paramétrica em relação as coordenadas nucleares. A energia da parte nuclear é convergente e a energia do sistema eletrônico pode ser minimizada movendo os átomos para a posição de equilíbrio. Contudo, mesmo com a redução significativa da complexidade do problema inicial, esse processo ainda requer uma demanda de tempo inatingível, pois o movimento de um elétron é influenciado por outros elétrons via termo de correlação elétron-elétron. Como alternativa para contornar essa dificuldade, introduzimos a DFT nos cálculos. Um fator determinante para essa escolha é que ela não viola o princípio de exclusão de Pauli, ao contrário da aproximação de Hartree-Fock que também poderia ser inserida nessa etapa.

2.2 Teoria do funcional da densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT) tem por finalidade descrever sistemas interagentes tomando a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ como sua variável básica. A grande vantagem dessa teoria é a redução do número de variáveis dependentes. Assim, enquanto a função de onda tem dependência de $3N$ variáveis num sistema composto por N elétrons, a DFT possui apenas 3, que representam as coordenadas de posição x,y e z. Por outro lado, a inclusão da correlação eletrônica nos cálculos traz uma consequência inevitável: o surgimento dos potenciais de troca e correlação.

DFT é baseada em dois teoremas fundamentais que são discutidos no trabalho de Hohenberg e Kohn [1964] (HK).

Teorema 1 (HK)**.** *O potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.*

Teorema 2 (HK)**.** *A energia do estado fundamental $E_0[n_0(\vec{r})]$ é mínima para a densidade $n_0(\vec{r})$ exata.*

Tomando como base esses teoremas, o valor esperado do Hamiltoniano na Eq. 2.5, denotado a partir de agora simplesmente de $\hat{\mathcal{H}}$, pode ser expresso por

$$\langle\Psi|\hat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle = E[n(\vec{r})] \ , \tag{2.7}$$

onde $E[n(\vec{r})]$ é o funcional energia total. Se a forma do funcional energia é conhecida, podemos variar a densidade eletrônica até que esse funcional seja minimizado via princípio variacional, ou seja,

$$\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n} = 0 \ . \tag{2.8}$$

A Eq. 2.8 fornece a densidade eletrônica correspondente a energia mínima E_0, mais comumente conhecida por densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$. Em relação ao primeiro teorema, a energia do estado fundamental pode ser escrita como

$$E_0 = \langle\Psi|\hat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle = E[n_0(\vec{r})] \ . \tag{2.9}$$

2.2.1 As equações de Kohn-Sham (KS)

É incontestável a importância dos teoremas de Hohenberg e Kohn para a evolução dos cálculos do problema de muitos corpos interagentes. A partir deles podê-se confirmar a existência dos funcionais. A questão é que não foi revelado a forma desses funcionais. Como alternativa, uma estratégia proposta por Kohn e Sham [1965] (KS) passa a ganhar *status*. A ideia implica em reduzir o problema original de muitos corpos para um problema auxiliar de elétrons não interagentes se movendo em um potencial efetivo. Nesse caso, a construção dos funcionais além de ser bem sucedida, possibilita a determinação da energia do estado fundamental por meio da solução das equações de KS discutidas a seguir.

A energia como um funcional da densidade eletrônica é dada por

$$E[n(\vec{r})] = \langle\Psi|\hat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle \ . \tag{2.10}$$

Escrevendo o Hamiltoniano eletrônico da Eq. 2.5 na forma $\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}^e + \hat{U}^{ee} + \hat{V}^{Ne}$, é possível estimar o valor esperado de $\hat{\mathcal{H}}$ da seguinte forma:

$$\langle\Psi|\hat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{T}^e|\Psi\rangle + \langle\Psi|\hat{U}^{ee}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\hat{V}^{NN}|\Psi\rangle \ . \tag{2.11}$$

Resolvemos denotar sequencialmente os termos do segundo membro da última equação por $T[n]$, $U[n]$ e $V_{ext}[n]$. Após recorrer a Eq. 2.10, substituímos $E[n]$ na Eq. 2.11 e obtemos

$$E[n] = T[n] + U[n] + V_{ext}[n] \ , \tag{2.12}$$

onde $T[n]$ é a energia cinética do sistema, $U[n]$ é o termo referente à energia de interação entre elétrons, e $V_{ext}[n]$ é a energia devido ao potencial externo gerado pelos núcleos.

Assumimos que o termo da energia cinética possui duas componentes: $T_s[n]$ referindo-se à partícula independente e $T_c[n]$ à partícula de correlação. Sendo assim,

$$T_c[n] = T[n] - T_s[n] \ . \tag{2.13}$$

O funcional do termo de energia cinética da partícula independente é expresso por

$$T_s[n] = T_s(\phi_i(\vec{r})) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\int \phi_i^*(\vec{r})\nabla^2\phi_i(\vec{r})d^3(\vec{r}) \ , \tag{2.14}$$

onde ϕ_i representa a função de onda de cada partícula.

Podemos também separar $U[n]$ em duas partes distintas: A primeira, $U_{xc}[n]$, representa a energia de troca e correlação e a segunda, $U_H[n]$, é o funcional de Hartree. Então,

$$U_{xc}[n] = U[n] - U_H[n] \ . \tag{2.15}$$

O funcional de Hartree representa uma parcela da energia de interação elétron-elétron e tem a seguinte forma:

$$U_H[n] = \frac{1}{2}\int d^3(\vec{r})\int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}d^3(\vec{r'}) \ . \tag{2.16}$$

Esse funcional corresponde a energia de interação eletrostática clássica entre os elétrons. Ele trata da interação entre cada elétron e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema. Há uma boa justificativa para o seu uso: note que no sistema interagente, o termo predominante na interação elétron-elétron,

$$\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \ , \tag{2.17}$$

não pode ser quebrado em um soma de termos contendo apenas $\vec{r}_i$ e apenas $\vec{r}_j$. Por isso, quando se adota o sistema não interagente, a interação direta é substituída por um operador potencial de um elétron que descreve o efeito médio da interação. Esse operador compõe o funcional de Hartree.

Por estratégia, vamos somar os termos de cada membro das Eqs. 2.13 e 2.15,

$$T_c[n] + U_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + U[n] - U_H[n] \ . \tag{2.18}$$

O primeiro membro da Eq. 2.18 reúne toda diferença de energia oriunda da substituição do sistema interagente pelo gás de elétrons não interagente. Seu resultado representa a energia de troca e correlação denotada por $E_{xc}[n]$. Se isolarmos $T[n] + U[n]$ na equação anterior e substituirmos seu resultado na Eq. 2.12, obteremos a forma funcional da energia total

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + V_{ext}[n] + E_{xc}[n] \ . \tag{2.19}$$

Esse resultado mostra a dependência da energia total com quatro funcionais. Os funcionais $T_s[n]$ e $U_H[n]$, definidos anteriormente, são supostamente conhecidos. Em relação a energia devido ao potencial externo gerado pelos núcleos ($V_{ext}[n]$), ela está bem definida. O grande problema inside sobre a forma explicita do funcional energia de troca e correlação, que é desconhecida. Esse funcional será tratado em particular na subseção 2.2.2. Por ora, vamos aplicar a condição de mínima energia nos dois sistemas para obter o potencial de Kohn-Sham.

Sistema interagente: De acordo com o teorema 2 de HK, podemos minimizar a energia $E[n]$ com relação a densidade $n(\vec{r})$, isto é,

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \upsilon_H[n,\vec{r}] + \upsilon_{ext}[n,\vec{r}] + \upsilon_{xc}[n,\vec{r}] = 0 \ . \tag{2.20}$$

Nesse caso,

- $\upsilon_H[n,\vec{r}] = \dfrac{\delta U_H[n]}{\delta n(\vec{r})}$ é o potencial de Hartree;
- $\upsilon_{ext}[n,\vec{r}] = \dfrac{\delta V_{ext}[n]}{\delta n(\vec{r})}$ é potencial produzido pelos núcleos dos átomos;
- $\upsilon_{xc}[n,\vec{r}] = \dfrac{\delta V_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}$ é o potencial de troca e correlação.

Sistema não interagente: Esse é um sistema de partículas independentes, portanto $U[n_s] = 0$. Nesse caso, a energia total será apenas

$$E_s[n_s] = T_s[n_s] + V_s[n_s] \ , \tag{2.21}$$

onde n_s é a densidade eletrônica do referido sistema.
Ainda recorrendo ao teorema 2 de HK, seguimos minimizando a Eq. 2.21 com relação a densidade n_s,

$$\frac{\delta E_s[n_s]}{\delta n_s(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n_s]}{\delta n_s(\vec{r})} + \upsilon_s[n_s,\vec{r}] = 0 \ . \tag{2.22}$$

Note que, $\upsilon_s[n_s,\vec{r}] = \dfrac{\delta V_s[n_s]}{\delta n_s(\vec{r})}$.

A função $\upsilon_s[n_s,\vec{r}]$ é um potencial efetivo arbitrário que mediante escolha apropriada é capaz de reproduzir o sistema interagente. Segundo Kohn e Sham, com um potencial adequado é possível garantir a igualdade das densidades eletrônicas dos sistemas interagente e não interagente. Se compararmos as Eqs. 2.20 e 2.22, poderemos identificar as 3 partes que compõem esse potencial. Por referência ao seus idealizadores, passamos a chamá-lo de potencial de Kohn-Sham. Assim, o índice s cede lugar a KS na notação. Portanto,

$$\upsilon_{KS}[n_s,\vec{r}] = \upsilon_{ext}[n,\vec{r}] + e^2 \int \frac{n(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|} d(\vec{r'}) + \upsilon_{xc}[n,\vec{r}] \ . \tag{2.23}$$

O termo contendo uma integral na Eq. 2.23 corresponde ao potencial de Hartree $\upsilon_H[n,\vec{r}]$. A partir de agora, ele e os demais termos dessa equação assumem uma notação mais simples e comum na literatura.

$$\upsilon_{KS}(\vec{r}) = \upsilon_{ext}(\vec{r}) + \upsilon_{Hartree}(\vec{r}) + \upsilon_{xc}(\vec{r}) \tag{2.24}$$

Com o potencial de Kohn-Sham inteiramente especificado, podemos entender a relação existente entre o Hamiltoniano do sistema eletrônico não interagente ($\hat{\mathcal{H}}_s$) e o Hamiltoniano de Kohn-Sham ($\hat{h}_{KS}$). Concluímos, através da Eq. 2.25, que o primeiro Hamiltoniano é simplesmente a soma dos operadores de um elétron (Hamiltonianos de Kohn-Sham).

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}}_s &= \sum_{i=1}^{N} -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N} \upsilon_{ext}(\vec{r_i}) + \sum_{i=1}^{N} \upsilon_H(\vec{r_i}) + \sum_{i=1}^{N} \upsilon_{xc}(\vec{r_i}) \\
&= \sum_{i=1}^{N} -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N} \upsilon_{KS}(\vec{r_i}) \\
&= \sum_{i=1}^{N} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \upsilon_{KS}(\vec{r_i}) \right\} \\
&= \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_{KS}(\vec{r_i})
\end{aligned} \tag{2.25}$$

Finalmente, podemos escrever (e resolver) uma equação de Schrödinger para cada Hamiltoniano de um elétron separadamente, veja:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}{\nabla_i}^2 + \upsilon_{KS}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \ , \tag{2.26}$$

onde ε_i são os autoenergias e ϕ_i são os orbitais de KS dos elétrons não interagentes. A partir desses orbitais, podemos construir a densidade eletrônica

$$n(\vec{r}) = \sum_{i}^{ocupados} |\phi_i(\vec{r})|^2 \ , \tag{2.27}$$

onde o somatório é sobre todos os estados ocupados.

A fim de encontrar a densidade do estado fundamental, as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de forma autoconsistente por métodos iterativos que utilizam o seguinte algoritmo (Fig. 2):

(1) Uma estimativa inicial da densidade eletrônica , $n(\vec{r})$, é definida.

(2) O potencial efetivo, υ_{KS}, é calculado de acordo com densidade eletrônica estimada.

(3) A equação de Kohn-Sham é resolvida para obter a função de onda Kohn-Sham ($\phi_i(\vec{r})$).

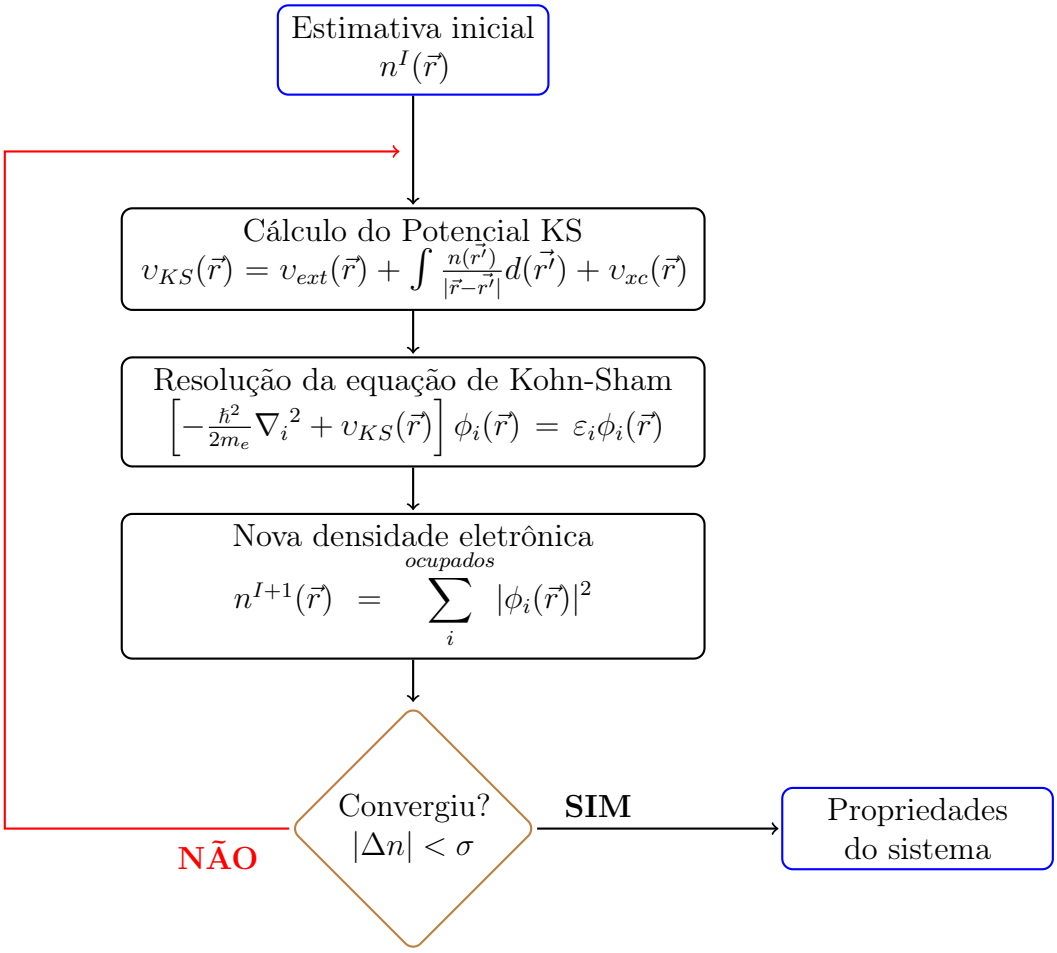


Figura 2 – Ciclo de autoconsistência da solução da equação de Kohn-Sham.

(4) Uma nova densidade eletrônica é calculada usando a função de onda de Kohm-Sham.

(5) A nova densidade eletrônica é avaliada de acordo com um critério de convergência pré-estabelecido pelo usuário. Admitimos que esse critério esteja associado a um parâmetro σ positivo e que seu valor possa ser, por exemplo, da ordem de $\sim 10^{-3}$. Se o módulo da diferença ($|\Delta n|$) entre a densidade inicial e a nova densidade for inferior a σ, temos em mãos a densidade eletrônica do estado fundamental que é usada para calcular a energia, forças e demais propriedades do sistema. Caso contrário, essa nova densidade é inserida no passo 2 e o processo recomeça a partir daí, quantas vezes forem necessárias, até que a convergência seja alcançada.

2.2.2 Funcional de troca e correlação

A teoria do funcional da densidade é uma teoria formalmente exata. Essa afirmação é legítima, uma vez que as aproximações que compõem a DFT têm seus erros corrigidos dentro do próprio formalismo. Tais aproximações deram origem a termos importantes, tais como $E_{xc}(n)$. A energia de troca e correlação como um funcional da densidade veio suprir

a perda da correlação e da anti-simetria das funções de onda em virtude da natureza *independente* atribuída às partículas do atual sistema. Contudo, falta conhecer a forma explicita de $E_{xc}(n)$. Para obter esse funcional, é prudente recorrer a uma boa intuição física aliada à matemática. No nosso caso, a discussão está sendo direcionada para dois valiosos funcionais: LDA e GGA. Suas principais características e particularidades são retratadas a seguir.

Aproximação da densidade local

A aproximação mais simples usada para descrever a energia de troca e correlação é a LDA[1]. Isso não significa, necessariamente, que ela seja menos eficiente que as demais. Dotada de um caráter local, a LDA é válida para sistemas onde a densidade eletrônica varia lentamente em uma escala atômica, que é o caso do gás uniforme de elétrons. Com LDA, adota-se a ideia de que um sistema real não homogêneo possa ser dividido em volumes infinitesimais. Nesse caso, o pressuposto é que cada volume tenha o comportamento de um gás homogêneo, portanto, sua energia é calculada a partir da densidade eletrônica desse gás.

A energia de troca e correlação do sistema pode ser escrita como: [KOHN; SHAM, 1965]

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))d\vec{r} \ , \tag{2.28}$$

onde $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação do elétron localizado num ponto $\vec{r}$ em função da densidade eletrônica $n(\vec{r})$.

Admitindo a hipótese de uma variação lenta da densidade eletrônica do sistema, podemos escrever

$$E_{xc}[n] \approx \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))d\vec{r} \equiv E_{xc}^{LDA}[n] \ , \tag{2.29}$$

onde ε_{xc}^{hom} denota a energia de troca e correlação por partícula de um gás homogêneo com densidade eletrônica $n(\vec{r})$, podendo ser dividida nos termos de troca ε_x, e correlação ε_c,

$$\varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) = \varepsilon_x(n(\vec{r})) + \varepsilon_c(n(\vec{r})). \tag{2.30}$$

Dos termos que compõem o segundo membro da última equação, apenas o termo de troca pode ser calculado analiticamente. Em relação ao termo de correlação, uma extimativa usando o método quântico de Monte Carlo para um gás de elétrons homogêneo e interagente pode ser vista na ref. [CEPERLEY; ALDER, 1980]. Já a energia de troca por unidade de volume tem a seguinte forma:

$$\varepsilon_x^{hom}(n(\vec{r})) = -\frac{3e^2}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n(\vec{r})^{\frac{4}{3}} \ . \tag{2.31}$$

[1] LDA é uma sigla de origem inglesa que significa *Local Density Approximation*. Uma extensão da LDA com polarização de spin também bastante conhecida é a LSDA - *Local Spin Density Approximation*.

Para obter a energia total de troca de um sistema homogêneo, basta somar ε_x^{hom} sobre todo o espaço

$$E_x[n] \approx E_x^{LDA}[n] = \int \varepsilon_x^{hom}(n(\vec{r}))d\vec{r} \,. \tag{2.32}$$

Em geral, o *bulk* responde muito bem a aplicação da LDA. Entretanto, para os casos em que a densidade eletrônica não varia lentamente (átomos e moléculas) é melhor utilizar outros funcionais. Nesse sentido, um caminho para obter resultados mais precisos é utilizar a aproximação do gradiente generalizado.

Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

O primeiro passo lógico para ir além da LDA é encontrar uma expressão matemática que agregue à sua essência, o impacto da não homogeneidade da densidade eletrônica de sistemas reais sobre a energia de troca e correlação. A proposta é reunir informações tanto da densidade eletrônica $n(\vec{r})$ no ponto $\vec{r}$ quanto do gradiente da densidade de carga ($\nabla n(\vec{r})$). Desse modo, é possível escrever a energia de troca e correlação num novo formato que define a aproximação gradiente do generalizado (GGA[2]),

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\vec{r}\, n(\vec{r})\, \varepsilon_x(n, |\nabla n|)|_{n=n(\vec{r})} \,, \tag{2.33}$$

onde $\varepsilon_x(n, |\nabla n|)|_{n=n(\vec{r})}$ é a energia de troca e correlação do elétron localizado num ponto $\vec{r}$ em função da densidade eletrônica e do seu gradiente nesse ponto.

A Eq. 2.33 não contempla apenas um tipo de GGA, existem várias propostas GGAs. Uma das parametrizações mais populares foi lançada por Perdew, Burke e Ernzerhof com a denominação de funcional PBE [PERDEW et al., 1996]. Esse funcional foi adaptado principalmente para sólidos. Estudos mostram que o funcional corrigido PBE geralmente melhora: (a) a descrição do correlação eletrônica em moléculas ou superfícies; (b) a descrição dos comprimentos de ligação (e ângulos), inclusive em sistemas ligados a hidrogênio [HAMANN, 1997].

2.3 Teoria de Fermi em metais

O conjunto de vetores de onda $\tilde{k}_F$ que satisfaz a equação $\tilde{\varepsilon}\,(\tilde{k}_F) = \mu$ define com rigor a superfície de Fermi (uma propriedade do estado fundamental dos metais), onde μ é o potencial químico e $\tilde{\varepsilon}$ denota as energias exatas de excitação de quase-partículas determinadas pela equação de Dyson [DREIZLER; GROSS, 2012]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \upsilon(\vec{r})\right]\tilde{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r}) + \int \sum \left(\vec{r}, \vec{r}\,'; \tilde{\varepsilon}\,(\tilde{k}_F)\right) \tilde{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r}\,')d^3\vec{r}\,' = \tilde{\varepsilon}(\vec{k})\,\tilde{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r}) \,. \tag{2.34}$$

[2] A aproximação do gradiente generalizado também é local, mas leva em conta o gradiente da densidade na mesma coordenada. Em inglês GGA significa *Generalized Gradient Approximation*; surgiu em 1988.

Esta representação de Dyson segue uma forma padrão tal que a função de Green é dada por

$$G\left(\vec{r},\vec{r}\,';\omega\right)=\sum_{\vec{k}}\tilde{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r})\,\tilde{\psi}_{\vec{k}}(\vec{r})^{*}/\left(\omega-\tilde{\varepsilon}(\vec{k})\right)\,. \tag{2.35}$$

Neste caso as energias de uma única partícula $\varepsilon(\vec{k})$ são obtidas de forma autoconsistente de acordo com a equação de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\upsilon(\vec{r})+\upsilon_H(\vec{r})+\upsilon_{xc}(\vec{r})\right]\psi_{\vec{k}}(\vec{r})=\varepsilon(\vec{k})\,\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\,. \tag{2.36}$$

A Eq. 2.36 conduz a outra superfície de Fermi, a superfície de Fermi de Kohn-Sham, que é definida como o conjunto de vetores de onda $\varepsilon(\vec{k})$ tal que $\varepsilon(\vec{k})=\mu$.

Diferentes funcionais de troca e correlação conduzem naturalmente a uma variedade de superfícies de Fermi de Kohn-Sham. É de se esperar que isso traria resultados insatisfatórios, mas não é o que acontece. O acordo geral com a verdadeira superfície de Fermi é muito bom. Isso levanta a questão se a superfície de Fermi obtida com o potencial exato de Kohn-Sham coincidiria com a verdadeira superfície de Fermi de quase-partículas. Nesse caso, as discrepâncias remanescentes entre os resultados de Kohn-Sham e o experimento seriam inteiramente devido às aproximações inevitáveis necessárias para o potencial de troca e correlação υ_{xc}.

Em sistemas não interagentes, a equação de Kohn-Sham e a equação de Dyson são idênticas, portanto as respectivas superfícies de Fermi coincidem uma com a outra. Outro caso de correspondência entre as duas superfícies é o gás de elétrons homogêneos interagentes. Nele o potencial exato de Kohn-Sham é constante e a superfície de Fermi de Kohn-Sham é simplesmente a esfera de elétrons livres.

Neste trabalho adotamos a aproximação de elétrons não interagentes, logo, resolvendo as equações de Konh-Sham iterativamente e de forma auto-consistente, devemos obter superfícies de Fermi que possam descrever com precisão o caso real.

CAPÍTULO 3

MÉTODOS COMPUTACIONAIS

O cálculo de propriedade físicas de um sólido é um problema que ainda requer o uso de aproximações especialmente adaptadas para serem utilizadas computacionalmente. Aqui isso é feito com auxílio dos métodos *ab initio* que têm a vantagem de valer-se apenas de constantes universais e leis da física sem o uso de qualquer quantidade empírica que as tornem potencialmente precisas. Alguns desses métodos são explorados neste capítulo.

3.1 Condições de contorno periódicas do teorema de Bloch

Um sólido cristalino é um sistema periódico que possui uma quantidade de átomos da ordem do número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$). Com tantos átomos, o número de interações atômicas é considerado infinito. Contudo, esse sistema pode ser representado por uma célula unitária (Wigner-Seitz) que detém toda informação cristalina do sólido. Em geral, a célula unitária contém poucos átomos e é repetida periodicamente em todo espaço. O responsável por assegurar todo esse procedimento é o teorema de Bloch que é definido com base na invariância do sólido sobre operações de translação. De acordo com o teorema, a função de onda eletrônica em um potencial periódico, nesse caso o potencial de Kohn-Sham, pode ser construída a partir de uma onda plana $\mathrm{e}^{i\vec{k}.\vec{r}}$ e uma função $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ que é periódica na rede:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \mathrm{e}^{i\vec{k}.\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \tag{3.1}$$

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}), \tag{3.2}$$

onde $\vec{k}$ é o vetor de onda na primeira zona de Brillouin e $\vec{R}$ é um vetor da rede recíproca. Embora a densidade eletrônica ($\Psi^*\Psi$) e outras propriedades físicas sejam periódicas em relação à rede, a função de onda não é. Contudo, podemos aplicar o teorema de Bloch

sobre a função de onda buscando eleger valores de $\vec{k}$ que assegurem sua periodicidade. Assim,

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{a}_i) = \mathrm{e}^{i\vec{k}.(\vec{r}+\vec{a}_i)}\, u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{a}_i) = \mathrm{e}^{i\vec{k}.\vec{a}_i}\ \mathrm{e}^{i\vec{k}.\vec{r}}\ u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \mathrm{e}^{i\vec{k}.\vec{a}_i}\, \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \tag{3.3}$$

onde $\vec{a}_i$ são os vetores de base da rede.

A exigência de que a função de onda seja periódica após N_i células unitárias é representada matematicamente pela expressão

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}+N_i\vec{a}_i) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \tag{3.4}$$

Por outro lado, usando o mesmo procedimento da Eq. 3.3, encontramos:

$$\Psi_{\vec{k}}\,(\vec{r}+N_i\vec{a}_i) = \mathrm{e}^{i\vec{k}.N_i\vec{a}_i}\, \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \tag{3.5}$$

onde N_i é um número inteiro arbitrário e $i = 1, 2, 3$.

Comparando as Eqs. 3.4 e 3.5 escrevemos:

$$\mathrm{e}^{i\vec{k}.N_i\vec{a}_i} = 1 \tag{3.6}$$

$$k_i N_i a_i = 2\pi m \qquad m \in \mathbb{N} \tag{3.7}$$

$$k_i = m\frac{2\pi}{a_i}\frac{1}{N_i} \qquad i = 1, 2, 3. \tag{3.8}$$

Como N_i é um número muito grande, segue que $\vec{k}$ deve ser quase contínuo. Também pode-se provar que a função $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ é periódica na rede recíproca. De fato, para um vetor de rede $\vec{K}$ no espaço recíproco, a seguinte equação é válida:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r}). \tag{3.9}$$

Portanto é suficiente conhecer a função de onda $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ para descrever todo o cristal.

O teorema de Bloch tem sido um grande aliado na simplificação das equações de Kohn-Sham, contudo, calcular funções de ondas eletrônicas na célula unitária com um número infinito de vetores $\vec{k}$ ainda é um desafio. Por outro lado, a prática mostra que é possível calcular propriedades físicas usando um número finito de pontos $\vec{k}$ na primeira zona de Brillouin. Em materiais isolantes esse número é bem reduzido por causa do preenchimento das bandas, já os metais costumam requerer mais pontos $\vec{k}$ para uma descrição adequada das bandas perto da superfície de Fermi onde o fator de Fermi muda rapidamente. Evidentemente isso depende do critério de convergência adotado para cada sistema. A abordagem mais utilizada para a amostragem dos pontos $\vec{k}$ é conhecida como método de *Monkhorst-Pack*, e consiste numa rede de pontos igualmente espaçados determinada pela fórmula

$$\vec{k}_{n_1,n_2,n_3} \equiv \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i}\vec{G}_i, \tag{3.10}$$

onde $\vec{G}_i$ é um vetor primitivo na rede recíproca.

A próxima etapa é imprescindível para resolver numericamente o problema de autovalores de Kohn-Sham: temos que representar os autoestados usando algum conjunto de bases conveniente. Podemos escolher as ondas planas porque elas formam uma base matematicamente simples e dão uma representação muito direta dos estados eletrônicos. Adotando a base de ondas planas, as autoenergias de Kohn-Sham podem ser expressas como:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n\vec{k}}(\vec{G})\, \frac{\mathrm{e}^{i(\vec{k}-\vec{G}).\vec{r}}}{\sqrt{\Omega}} = \sum_{\vec{G}} C_{n\vec{k}}(\vec{G})\, \phi^{\vec{k}}_{\vec{G}}\,, \tag{3.11}$$

onde os coeficientes de expansão $C_{n\vec{k}}(\vec{G}) = C(\vec{k}-\vec{G})$ foram escolhidos convenientemente para facilitar o cálculo da equação central já que existe apenas um par de vetores $\vec{k}$ e $\vec{G}$ associados a um dado $(\vec{k}-\vec{G})$. A letra Ω denota o volume da célula unitária e $\phi^{\vec{k}}_{\vec{G}} = \frac{\mathrm{e}^{i(\vec{k}-\vec{G}).\vec{r}}}{\sqrt{\Omega}}$. A soma é sobre todos os vetores $\vec{G}$ da rede recíproca e n representa o índice da banda. Agora, os elementos da matriz Hamiltoniana são escritos como uma combinação de energias cinética e potencial,

$$\begin{aligned} H^{\vec{k}}_{\vec{G},\vec{G}'} &= T^{\vec{k}}_{\vec{G},\vec{G}'} + V^{\vec{k}}_{\vec{G},\vec{G}'} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left\langle \phi^{\vec{k}}_{\vec{G}} \middle| \nabla^2 \middle| \phi^{\vec{k}}_{\vec{G}'} \right\rangle + \left\langle \phi^{\vec{k}}_{\vec{G}} \middle| \hat{V} \middle| \phi^{\vec{k}}_{\vec{G}'} \right\rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2m_e}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} V(\vec{r})\, \mathrm{e}^{i(\vec{G}-\vec{G}').\vec{r}}\, d\vec{r}. \end{aligned} \tag{3.12}$$

Consequentemente, a equação de Kohn-Sham torna-se a equação de autovalores

$$\sum_{\vec{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V_{eff}(\vec{G}-\vec{G}') \right] C_{n\vec{k}}(\vec{G}') = \epsilon_{n\vec{k}}\, C_{n\vec{k}}(\vec{G}). \tag{3.13}$$

Esta é a equação central que permite determinar os coeficientes de Fourier da função de onda $C(\vec{k}-\vec{G})$, a partir de um potencial cristalino conhecido.

A princípio, um número infinito de vetores $\vec{G}$ é requerido para expandir as funções de onda. Contudo, a expansão pode ser truncada em um ponto de ressonância conhecido como energia de corte E_{cut}.

$$\frac{\hbar^2}{2m_e}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \leqslant E_{cut} \tag{3.14}$$

De forma semelhante à amostragem de pontos $\vec{k}$, o uso de uma energia de corte excessivamente alta talvez não melhore o cálculo da energia total e outras quantidades físicas. Por isso é importante testar rigorosamente a energia de corte e os pontos $\vec{k}$ para garantir o cumprimento dos critérios de convergência com custos computacionais acessíveis.

3.2 Método dos pseudopotenciais

O potencial v_{ext}, que integra uma das três partes do potencial de Kohn-Sham, é aquele sob o qual o método dos pseudopotenciais é aplicado. A necessidade de expressar v_{ext} por meio de pseudopotenciais surge em virtude de um comportamento discrepante da função de onda em diferentes regiões do espaço. Enquanto as funções de onda dos elétrons de valência são muito suaves, as funções de onda dos elétrons de caroço[1] devido ao grande potencial atrativo dos núcleos têm forma altamente oscilante (Fig. 3). Esse comportamento traz consequências negativas na hora de resolver as equações de Kohn-Sham, uma vez que a função de onda precisa ser expandida em um conjunto de bases conhecidas, o que não é trivial. A ideia principal do método dos pseudopotenciais é considerar os elétrons de caroço como congelados junto ao núcleo, como se eles não participassem de ligações, e substituir as funções de onda de caroço altamente oscilantes por uma função de onda suave sem qualquer nó na região central.

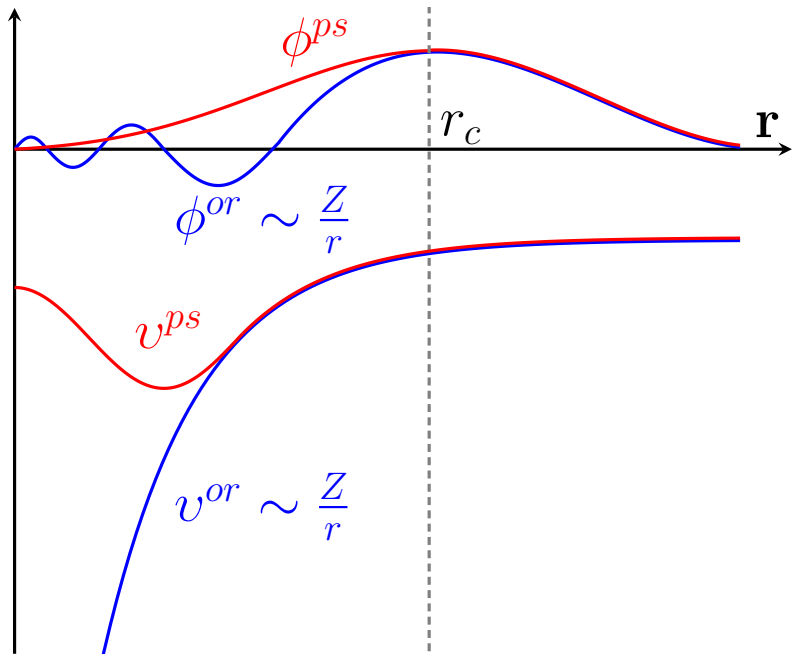


Figura 3 – Ilustração esquemática do pseudopotencial v^{ps} e a função de onda correspondente (ϕ^{ps}) em relação ao potencial original de todos elétrons v^{or} e o orbital ϕ^{or}. A linha hachurada simboliza o limite de fronteiras entre as regiões, interior e exterior, do núcleo atômico. Fora do raio nuclear r_c, a pseudofunção de onda e de todos os elétrons são coincidentes.

Aqui seguimos o procedimento de construção dos pseudopotenciais baseado no trabalho de Phillips e Kleinman [1959], que constitui a base teórica do método. Descrevemos suas principais ideias mostrando como é possível escrever o pseudopotencial em termos

[1] Os elétrons de caroço ocupam as camadas mais próximas do núcleo. Os elétrons situados nas camadas mais externas são conhecidos como elétrons de valência.

dos estados de caroço $|\phi_c\rangle$ e valência $|\phi_v\rangle$, de forma a satisfazer a equação de Schrödinger para o Hamiltoniano apropriado de uma única partícula

$$\hat{\mathcal{H}}\,|\phi_c\rangle = \varepsilon_c\,|\phi_c\rangle\,, \qquad \hat{\mathcal{H}}\,|\phi_v\rangle = \varepsilon_v\,|\phi_v\rangle\,, \tag{3.15}$$

onde ε_c e ε_v são as respectivas autoenergias das funções de onda de caroço e valência. Direcionando o foco para o estado de valência, definimos uma nova base (pseudopotenciais ϕ_v^{ps}) através da seguinte relação:

$$|\phi_v^{ps}\rangle = |\phi_v\rangle + \sum_c a_c\,|\phi_c\rangle\,. \tag{3.16}$$

Aqui o índice $c = 1, 2, ..., C, ..., m$ é usado para identificar cada um dos m elétrons de caroço. Multiplicando a Eq. 3.16 pela esquerda por $\langle\phi_C|$ obtemos

$$\begin{aligned} \langle\phi_C|\phi_v^{ps}\rangle &= \langle\phi_C|\phi_v\rangle + \langle\phi_C|\sum_c a_c\,|\phi_c\rangle \\ \langle\phi_C|\phi_v^{ps}\rangle &= \langle\phi_C|\phi_v\rangle + a_1\,\langle\phi_C|\phi_1\rangle + ... + a_C\,\langle\phi_C|\phi_C\rangle + ... + a_m\,\langle\phi_C|\phi_m\rangle\,. \end{aligned} \tag{3.17}$$

O estado de valência deve ser ortogonal em relação a todos os estados de caroço (que são naturalmente mutuamente ortogonais). Consequentemente, $\langle\phi_C|\phi_v\rangle = 0$; $\langle\phi_C|\phi_c\rangle = 0$ sempre que $c \neq C$ e vale 1 para $c = C$. Como a soma no segundo membro da Eq. 3.17 fornece apenas um termo não nulo (aquele em que $c = C$), é indiferente trocar C por c em toda equação. Sendo assim, concluímos que os coeficientes de expansão tem a forma

$$a_c = \langle\phi_c|\phi_v^{ps}\rangle\,. \tag{3.18}$$

Fica mais fácil de entender os próximos passos se olharmos a Eq. 3.16 de um outro ponto de vista, veja:

$$|\phi_v\rangle = |\phi_v^{ps}\rangle - \sum_c a_c\,|\phi_c\rangle\,. \tag{3.19}$$

Aplicando o Hamiltoniano nessa equação obtemos

$$\hat{\mathcal{H}}\,|\phi_v\rangle = \hat{\mathcal{H}}\,|\phi_v^{ps}\rangle - \sum_c a_c\hat{\mathcal{H}}\,|\phi_c\rangle \tag{3.20}$$

Note que, a equação de Schrödinger 3.15 nos fornece dois autovalores: ε_c e ε_v, então podemos manipular a Eq. 3.20 utilizando esses autovalores e o resultado explícito de a_c.

$$\begin{aligned} \varepsilon_v\,|\phi_v\rangle &= \hat{\mathcal{H}}\,|\phi_v^{ps}\rangle - \sum_c \varepsilon_c\,|\phi_c\rangle\,\langle\phi_c|\phi_v^{ps}\rangle \\ \varepsilon_v\,|\phi_v\rangle &= \left(\hat{\mathcal{H}} - \sum_c \varepsilon_c\,|\phi_c\rangle\,\langle\phi_c|\right)|\phi_v^{ps}\rangle \end{aligned} \tag{3.21}$$

Por outro lado, é oportuno multiplicar toda Eq. 3.19 por ε_v,

$$\varepsilon_v\,|\phi_v\rangle = \varepsilon_v\,|\phi_v^{ps}\rangle - \varepsilon_v\sum_c a_c\,|\phi_c\rangle\,. \tag{3.22}$$

Podemos então comparar as duas últimas equações e escrever

$$\left(\hat{\mathcal{H}} - \sum_c \varepsilon_c \left|\phi_c\right\rangle \left\langle\phi_c\right|\right) \left|\phi_v^{ps}\right\rangle = \varepsilon_v \left|\phi_v^{ps}\right\rangle - \varepsilon_v \sum_c \left\langle\phi_c|\phi_v^{ps}\right\rangle \left|\phi_c\right\rangle . \tag{3.23}$$

Nosso objetivo é determinar o pseudo-Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}^{ps}$, então seguimos manipulando a Eq. 3.23.

$$\begin{aligned} \left(\hat{\mathcal{H}} - \sum_c \varepsilon_c \left|\phi_c\right\rangle \left\langle\phi_c\right|\right) \left|\phi_v^{ps}\right\rangle + \varepsilon_v \sum_c \left|\phi_c\right\rangle \left\langle\phi_c|\phi_v^{ps}\right\rangle &= \varepsilon_v \left|\phi_v^{ps}\right\rangle \\ \underbrace{\left(\hat{\mathcal{H}} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) \left|\phi_c\right\rangle \left\langle\phi_c\right|\right)}_{\hat{\mathcal{H}}^{ps}} \left|\phi_v^{ps}\right\rangle &= \varepsilon_v \left|\phi_v^{ps}\right\rangle \end{aligned} \tag{3.24}$$

Portanto,

$$\hat{\mathcal{H}}^{ps} = \hat{\mathcal{H}} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) \left|\phi_c\right\rangle \left\langle\phi_c\right| \tag{3.25}$$

O Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ já foi definido na subseção 2.2.1 e tem a seguinte forma:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + \upsilon_{KS}. \tag{3.26}$$

Inserindo esse Hamiltoniano na Eq. 3.25, montamos o pseudopotencial v^{ps}.

$$\hat{\mathcal{H}}^{ps} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + \underbrace{\upsilon_{KS} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) \left|\phi_c\right\rangle \left\langle\phi_c\right|}_{v^{ps}} \tag{3.27}$$

Com isso a equação tipo Schrödinger da nova função de onda pseudo $\left|\phi_v^{ps}\right\rangle$ toma a seguinte forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + v^{ps}\right] \left|\phi_v^{ps}\right\rangle = \varepsilon_v \left|\phi_v^{ps}\right\rangle , \tag{3.28}$$

onde o pseudopotencial v^{ps} é

$$v^{ps} = \upsilon_{KS} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) \left|\phi_c\right\rangle \left\langle\phi_c\right| \tag{3.29}$$

Portanto, os novos pseudo-estados ϕ_v^{ps} são soluções da equação de uma única partícula com um potencial modificado v^{ps}. Note que as autoenergias ε_v e os estados iniciais foram preservados. Porém, qualquer informação sobre a função de onda completa perto dos núcleos foi completamente perdida. A ação repulsiva do pseudopotencial elimina quase totalmente o forte potencial Coulombiano atrativo na região de caroço, com isso v^{ps} consegue suavizar a função de onda e eliminar possíveis divergências nessa região.

A partir do trabalho de Phillips e Kleinman, novas propostas como os pseudopotenciais de norma conservada, pseudopotenciais ultrasoft e pseudopotenciais PAW ganharam terreno. Entretanto, a construção de pseudopotenciais requer alguns cuidados pois critérios como suavidade e transferibilidade [2] devem ser atendidos rigorosamente[PICKETT, 1989].

3.3 Pseudopotencial de norma conservada

Os primeiros modelos de pseudopotenciais *ab initio* foram criados dentro do esquema de cálculos atômicos *OPW* (onda plana ortogonalizada). Curiosamente, dois aspectos negativos são comuns entre os pseudopotenciais construídos dessa forma: (1) eles são fortemente repulsivo perto dos núcleos e (2) embora as funções de onda correspondentes geralmente apresentem a forma correta do lado de fora do núcleo atômico, elas diferem das autofunções corretas por um fator de normalização [KLEINMAN; BYLANDER, 1982]. A fim de superar esses problemas, Hamann, Schluter e Chiang (HSC) [HAMANN et al., 1979] propuseram um modelo conhecido como pseudopotencial de norma conservada, estabelecendo uma lista de requerimentos que um "bom" pseudopotencial *ab initio* deve atender:

1. Os autovalores de valência, sejam eles pseudos ou de todos os elétrons, deverão ser os mesmos para a configuração de referência atômica escolhida.

2. A pseudofunção de onda Φ_v, na qual o índice v significa valência, deve ser idêntica à função de onda de todos os elétrons Ψ_v, a partir de um raio de corte r_c escolhido.

3. As derivadas logarítmicas das pseudofunções de onda e de todos os elétrons concordam em r_c.

4. A carga integrada dentro de uma esfera de raio r_c para cada função de onda é conservada (conservação da norma).

5. A *primeira derivada da energia* de derivadas logarítmicas das pseudofunções de onda e de todos os elétrons concordam em r_c e, portanto, são válidas para todo $r \geq r_c$.

Perante todos os requisitos acima, a forma do pseudopotencial na região de caroço é uma "incógnita" difícil de ser determinada. Para conhecê-la, pode-se adotar a abordagem de Troullier e Martins [1991](TM). Nesta abordagem, a pseudofunção de onda é ajustada para satisfazer as seguintes exigências:
(i) Conservação da norma da densidade de carga na região de caroço.
(ii) Continuidade da pseudofunção de onda, derivada logarítmica e primeira derivada da

[2] Afirmar que um pseudopotencial atende ao critério de transferibilidade, é declarar que ele é aplicável em diferentes sistemas sem a necessidade de qualquer ajuste.

energia em r_c.
(iii) Atenuação da forma pseudopotencial, que vem a partir da curvatura zero na origem. Estas são características de um pseudopotencial blindado.

Na literatura há outros tipos de pseudopotenciais de norma conservada. Entre eles destaca-se uma versão pseudopotencial denominada pseudopotencial iônico (não blindado), V^{usc} [VIANNA et al., 2004], que pode ser obtida descontando do pseudopotencial blindado $V^{sc}(\vec{r})$, os potenciais de Hartree (V_H) e de troca e correlação (V_{xc}) devido aos elétrons de valência:

$$V^{usc}(\vec{r}) = V^{sc}(\vec{r}) - V_H(n_v(\vec{r})) - V_{xc}(n_v(\vec{r})). \tag{3.30}$$

Isso viabiliza a aplicação em sólidos e moléculas. Neste caso, a densidade de valência n_v é definida como:

$$n_v(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{l} \left|\psi_{lm}^{ps}\right|^2, \tag{3.31}$$

onde l_{max} é o mais alto momento angular no átomo isolado, e ψ_{lm}^{ps} é a pseudofunção de onda do pseudopotencial iônico.

3.4 Pseudopotencial ultrasoft

A dificuldade em obter funções de onda suaves (no contexto de pseudopotenciais de norma conservada) levou Vanderbilt [1990] à construção de uma nova classe de pseudopotenciais denominados ultrasoft, que consiste em abrir mão da conservação da norma efetuando sua relaxação. A ideia é introduzir uma transformação que re-expressa o problema em termos de uma função suave e uma função auxiliar em torno de cada caroço iônico, onde se concentra a parte rápida da variação da densidade. Embora o formalismo das equações tenha relação com as equações OPW, pseudopotenciais ultrasoft constituem uma abordagem prática para resolver equações além da aplicabilidade das formulações [MARTIN, 2004].

Diferente do método de ondas planas que utiliza a função de onda completa de valência para criar o pseudopotencial, o esquema de pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt (ver a linha vermelha da Fig. 4) usa apenas uma pequena parte dessa função de onda. Isso acelera o andamento dos cálculos pois a energia de corte da onda plana é reduzida drasticamente. Por outro lado, quatro aspectos negativos que são evidentes no formalismo ultrasoft deixam a representação de Fourier da equação Kohn-Sham mais complicada.

1. No cálculo da densidade eletrônica é necessário adicionar as cargas aumentadas, que é a parte da distribuição eletrônica representada graficamente pela diferença entre as linhas sólidas azul e vermelha da Fig. 4.

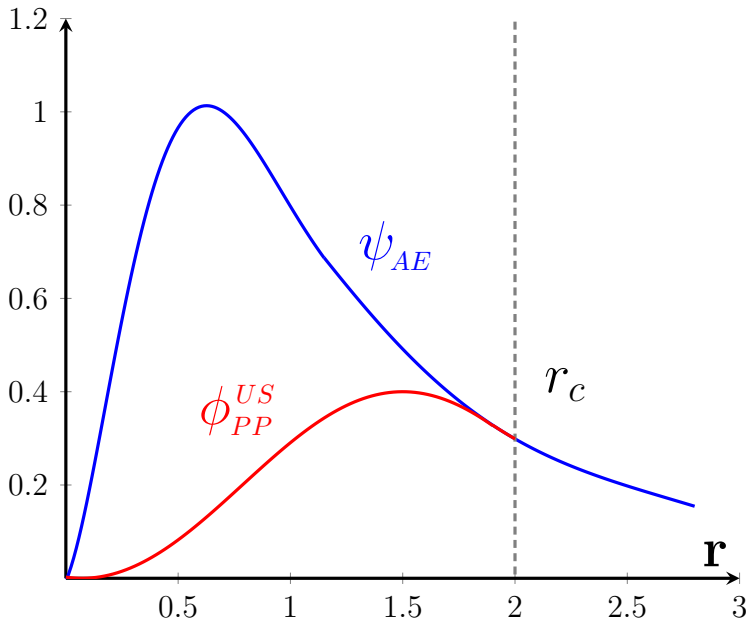


Figura 4 – Ilustração da função de onda de valência ultrasoft ϕ_{PP}^{US} (linha vermelha) e a função de onda de todos os elétrons ϕ_{AE} (linha azul). O esquema ultrasoft é aplicado na região onde $r \leq r_c$ produzindo uma função de onda mais suave.

2. Devido à relaxação da norma, os auto-estados de Bloch, ψ_{kj}, não serão mais ortonormais. Uma matriz de sobreposição deve ser implementada e o problema de autovalores de todos os elétrons vai se transformar em uma equação de autovalores generalizada.

3. A parte não-local do pseudopotencial torna-se dependente da densidade.

4. Devido a essas modificações, termos adicionais no cálculo de força devem ser avaliados.

Em muitos casos, o ganho no custo computacional devido a redução da energia de corte da onda plana supera o esforço computacional adicional necessário para efetuar as devidas modificações, isso assegura a viabilidade do pseudopotencial ultrasoft.

Um pseudopotencial ultrasoft pode ser escrito como

$$V_{PP}^{US} = V_{loc}^{ion} + \sum_{jk} D_{jk} \left|\beta_j\right\rangle \left\langle\beta_k\right| , \tag{3.32}$$

onde o termo local é dado por $V_{loc}^{ion} \equiv V_{loc} - V_H - V_{xc}$, e V_{loc} representa um potencial local. O termo que contém os coeficientes D_{jk} é específico para cada espécie atômica e não é local. Podemos denotá-lo por V_{NL}. Aqui, β_j (ou β_k) é o produto de dois fatores: o 1º fator é uma autofunção momento angular; e o 2º fator é uma função radial que desaparece fora da região de caroço.

Neste contexto, a densidade eletrônica de valência é dada pela expressão

$$n_v(\vec{r}) = \sum_i \left[\left|\phi_i(\vec{r})\right|^2 + \sum_{jk} Q_{jk}(\vec{r}) \langle\phi_i|\beta_j\rangle \langle\beta_k|\phi_i\rangle \right], \tag{3.33}$$

onde $\phi_i(\vec{r})$ denota as pseudofunções de onda, e $Q_{jk}(\vec{r})$ são as funções de cargas aumentadas restritas a região de caroço que são escritas como:

$$Q_{jk}(\vec{r}) = \psi_j^*(\vec{r})\psi_k(\vec{r}) - \phi_j^*(\vec{r})\phi_k(\vec{r}). \tag{3.34}$$

Aqui ψ_j^* e ψ_k são funções de onda de todos os elétrons, e ϕ_j^* e ϕ_k são pseudofunções de onda. O símbolo $*$ caracteriza uma função de onda conjugada.

A integração da densidade de valência possibilita definir o operador Hermitiano de sobreposição $\hat{S}$,

$$\begin{aligned}
\int n_v(\vec{r})d\vec{r} &= \sum_i \underbrace{\int \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r})d\vec{r}}_{\langle\phi_i|\phi_i\rangle} + \sum_i \sum_{jk} \underbrace{\int Q_{jk}(\vec{r})d\vec{r}}_{q_{jk}} \langle\phi_i|\beta_j\rangle \langle\beta_k|\phi_i\rangle \\
&= \sum_i \left[\langle\phi_i|\phi_i\rangle + \sum_{jk} q_{jk} \langle\phi_i|\beta_j\rangle \langle\beta_k|\phi_i\rangle \right] \\
&= \sum_i \langle\phi_i| \underbrace{\left[\hat{1} + \sum_{jk} q_{jk} |\beta_j\rangle \langle\beta_k| \right]}_{\hat{S}} |\phi_i\rangle \\
&= \sum_i \langle\phi_i|\hat{S}|\phi_i\rangle.
\end{aligned} \tag{3.35}$$

Note que os coeficientes q_{jk} foram obtidos por integração das funções de cargas aumentadas dentro de uma esfera de raio de r_c.

Se as soluções do problema de autovalores generalizados autoconsistentes são normalizadas de forma que $\langle\phi_j|\hat{S}|\phi_k\rangle = \delta_{jk}$, então a integração da densidade de carga $n_v(\vec{r})$ representa exatamente o número de elétrons de valência N_v do sistema. Assim, a relaxação da norma exige o cumprimento da condição de ortonormalidade generalizada:

$$\langle\psi_j|\psi_k\rangle_{r_c} = \langle\phi_j|\hat{S}|\phi_k\rangle_{r_c} = \delta_{jk}, \tag{3.36}$$

onde δ_{jk} é o delta de Dirac.

Para cada referência atômica, as equações KS são transformadas em equações de autovalores generalizadas, logo

$$\left[\hat{H} - \varepsilon_i \hat{S}\right] \phi_i = 0. \tag{3.37}$$

Aqui ϕ_i são funções suaves, ε_i são autovalores de Kohn-Sham, e o Hamiltoniano do sistema tem a seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{loc}^{ion} + V_{NL}. \tag{3.38}$$

3.5 Método PAW

O método projetor de ondas aumentadas (PAW)[MARTIN, 2004] é um método *ab initio all-electron* que combina as características do método pseudopotencial com o método linear de ondas planas aumentadas. PAW é aplicado à estrutura eletrônica sob a condição de congelamento de todos os elétrons de caroço, assim a função de onda pode ser descrita pela superposição de dois termos distintos:
(a) termo referente *a expansão da onda parcial* dentro de esferas centradas nos sítios atômicos;
(b) termo das *funções envelope* fora das esferas. Nessa região os elétrons são descritos por ondas planas ou algum outro conjunto de base conveniente.

A ideia principal do método é introduzir uma transformação linear τ que mapeia as funções de onda exata Ψ de todos os elétrons para uma função de onda auxiliar $\widetilde{\Psi}$,

$$|\Psi\rangle = \tau\,|\widetilde{\Psi}\rangle\,. \tag{3.39}$$

Com isso, é fácil obter o valor esperado $\langle A\rangle$ de um operador A relativo a uma certa quantidade física,

$$\langle A\rangle = \langle\widetilde{\Psi}|\,\widetilde{A}\,|\widetilde{\Psi}\rangle\,, \qquad \widetilde{A} = \tau^{\dagger} A\,\tau\,, \tag{3.40}$$

onde $\widetilde{A}$ é um operador transformação que opera na parte suave das funções de onda. Antes da transformação, a equação de Schrödinger de uma partícula tinha a forma

$$\hat{\mathcal{H}}\,|\Psi\rangle = \varepsilon_i\,|\Psi\rangle\,. \tag{3.41}$$

Para obter a nova equação Schrödinger utilizamos a relação $\widetilde{H} = \tau^{\dagger}\hat{\mathcal{H}}\,\tau$ juntamente com a Eq. 3.41 que fornece o autovalor ε_i quando $\hat{\mathcal{H}}$ é aplicado à $|\Psi\rangle$. Logo

$$\widetilde{H}\widetilde{\Psi} = \tau^{\dagger}\hat{\mathcal{H}}\,\tau\,|\widetilde{\Psi}\rangle = \tau^{\dagger}\hat{\mathcal{H}}\,|\Psi\rangle = \tau^{\dagger}\varepsilon_i\,|\Psi\rangle = \varepsilon_i\,\tau^{\dagger}\tau\,|\widetilde{\Psi}\rangle\,. \tag{3.42}$$

Com a aplicação do operador pseudo-Hamiltoniano $\widetilde{H}$ na função de onda auxiliar $\widetilde{\Psi}$, a nova equação de Schrödinger acaba de evidenciar um operador de superposição $\widetilde{O} = \tau^{\dagger}\tau$.

O método PAW adota a transformação linear τ que difere da unidade por uma soma contribuições locais $\hat{\tau}_R$ centradas nos átomos

$$\tau = 1 + \sum_R \hat{\tau}_R\,. \tag{3.43}$$

Aqui cada contribuição local $\hat{\tau}_R$ é diferente de zero e age dentro de alguma região aumentada Ω_R [3] em torno do átomo centrado em R. Por outro lado, fora da região aumentada as funções de onda de todos os elétrons e funções de ondas auxiliares são correspondentes.

[3] A região aumentada é equivalente a região de caroço definida no método dos pseudopotenciais.

Vamos admitir que $|\phi_i\rangle$ seja a solução de Schrödinger para um átomo isolado. Além disso, assumimos que $|\widetilde{\phi}_i\rangle$ é a solução da equação de Schrödinger com o potencial de um átomo descrito por um pseudopotencial. Como previsto, fora da região aumentada as funções de ondas devem se corresponder, isto é, $|\phi_i\rangle = |\widetilde{\phi}_i\rangle$. Dentro da região aumentada (Ω_R) a função de onda real $|\phi_i\rangle$ é substituída por $|\widetilde{\phi}_i\rangle$ via operador local τ_R, que é definido na seguinte relação:

$$|\phi_i\rangle = (1 + \hat{\tau}_R)\,|\widetilde{\phi}_i\rangle\,. \tag{3.44}$$

No interior de cada região aumentada, as pseudofunções de onda Ψ podem ser expandidas em pseudo-ondas parciais, então

$$|\widetilde{\Psi}\rangle = \sum_i c_i\,|\widetilde{\phi}_i\rangle\,. \tag{3.45}$$

Aqui $c_i = \langle\widetilde{p}_i|\widetilde{\Psi}\rangle$, e $\langle\widetilde{p}_i|$ é um estado projetor. Os coeficientes podem ser funções linearizadas de funções de onda parcial já que a transformação é supostamente linear.

Podemos escrever a função de onda para todos os elétrons como uma superposição dos estados $|\phi_i\rangle$ utilizando as Eqs. 3.39 e 3.45, sempre que $|\phi_i\rangle = \tau\,|\widetilde{\phi}_i\rangle$.

$$|\Psi\rangle = \tau\,|\widetilde{\Psi}\rangle = \tau\sum_i c_i\,|\widetilde{\phi}_i\rangle = \sum_i c_i\,\tau\,|\widetilde{\phi}_i\rangle = \sum_i c_i\,|\phi_i\rangle \tag{3.46}$$

Colocando o valor explícito de c_i na Eq. 3.45 tiramos algumas conclusões:

$$|\widetilde{\Psi}\rangle = \sum_i |\widetilde{\phi}_i\rangle\,\langle\widetilde{p}_i|\widetilde{\Psi}\rangle = \underbrace{\left[\sum_i |\widetilde{\phi}_i\rangle\,\langle\widetilde{p}_i|\right]}_{1}|\widetilde{\Psi}\rangle\,. \tag{3.47}$$

Então a função de projeção tem que cumprir as seguintes equações:

$$\sum_i |\widetilde{\phi}_i\rangle\,\langle\widetilde{p}_i| = 1\ , \tag{3.48}$$

que também implica em

$$\langle\widetilde{p}_i|\widetilde{\phi}_j\rangle = \delta_{ij}. \tag{3.49}$$

Falta determinar a transformação τ explicitamente. Então efetuamos alguns cálculos

complementares.

$$
\begin{aligned}
|\Psi\rangle &= \tau\,|\widetilde{\Psi}\rangle \\
|\Psi\rangle &= \left(1+\sum_R \hat{\tau}_R\right)|\widetilde{\Psi}\rangle \\
|\Psi\rangle - |\widetilde{\Psi}\rangle &= \sum_R \hat{\tau}_R\,|\widetilde{\Psi}\rangle \\
\sum_i |\phi_i\rangle\,\langle\widetilde{p}_i|\widetilde{\Psi}\rangle - \sum_i |\widetilde{\phi}_i\rangle\,\langle\widetilde{p}_i|\widetilde{\Psi}\rangle &= \sum_R \hat{\tau}_R\,|\widetilde{\Psi}\rangle \\
\sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\widetilde{\phi}_i\rangle\right)\langle\widetilde{p}_i|\widetilde{\Psi}\rangle &= \sum_R \hat{\tau}_R\,|\widetilde{\Psi}\rangle \\
\left[\sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\widetilde{\phi}_i\rangle\right)\langle\widetilde{p}_i|\right]|\widetilde{\Psi}\rangle &= \left[\sum_R \hat{\tau}_R\right]|\widetilde{\Psi}\rangle \\
\sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\widetilde{\phi}_i\rangle\right)\langle\widetilde{p}_i| &= \sum_R \hat{\tau}_R
\end{aligned}
\tag{3.50}
$$

Portanto, a transformação τ é escrita como:

$$
\tau = \hat{1} + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\widetilde{\phi}_i\rangle\right)\langle\widetilde{p}_i| \tag{3.51}
$$

Para finalizar os cálculos devemos determinar $|\Psi\rangle$, logo

$$
\begin{aligned}
|\Psi\rangle &= \tau\,|\widetilde{\Psi}\rangle \\
|\Psi\rangle &= \left(1+\sum_R \hat{\tau}_R\right)|\widetilde{\Psi}\rangle \\
|\Psi\rangle &= |\widetilde{\Psi}\rangle + \sum_R \hat{\tau}_R\,|\widetilde{\Psi}\rangle \\
|\Psi\rangle &= |\widetilde{\Psi}\rangle + \left[\sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\widetilde{\phi}_i\rangle\right)\langle\widetilde{p}_i|\right]|\widetilde{\Psi}\rangle\,.
\end{aligned}
\tag{3.52}
$$

Eliminando os colchetes da Eq. 3.52 escrevemos a função de onda de todos os elétrons,

$$
|\Psi\rangle = |\widetilde{\Psi}\rangle + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\widetilde{\phi}_i\rangle\right)\langle\widetilde{p}_i|\widetilde{\Psi}\rangle\,. \tag{3.53}
$$

Concluímos que, com o uso do método PAW, o número de ondas planas necessário para dar uma boa descrição dos orbitais KS agora é muito menor, diferente de quando se usava todo conjunto de base de ondas planas. Por isso dizemos que ele é menos exigente, mas é eficiente e preciso, e pode ser amplamente utilizado para estimar várias propriedades dos materiais. Se as expansões estiverem completas, o método permite reproduzir a energia total rigorosamente. Contudo, é crucial verificar cuidadosamente a convergência da integralidade da base. Outro detalhe importante é que PAW também mapeia os estados centrais para algumas funções de onda gerenciáveis e é, portanto, um método de todos os elétrons, ao contrário do método pseudopotencial que resolve as equações de Kohn-Sham considerando apenas o estado de valência.

3.6 Detalhes computacionais

Nesta tese, utilizamos a teoria do funcional densidade (DFT) para obter a energia total do sistema metálico nos seguintes casos: (1) análise de transições de fase estruturais; (2) cálculo da superfície de Fermi. As interações de troca e correlação entre os elétrons são tratadas dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA). A expansão dos elétrons de valência seguem o formalismo do método projetor de ondas aumentadas (PAW). Em particular, para obter a relação de dispersão de fônons usamos a teoria da perturbação do funcional da densidade (DFPT) e os seguintes pseudopotenciais: de norma conservada para o potássio, $ultrasoft$ para o rubídio e GGA-PAW para o ouro. A integração ao longo da primeira zona de Brilloin é aproximada com a aplicação do método de Monkhorst e Pack. Além disso, a amostragem dessa zona experimenta a eficácia do método de Methfessel-Paxton recomendado para metais. A energia de corte do potássio e rubídio é $500\,eV$ e do ouro é $600\,eV$. Para os cálculos da densidade de estados e superfície de Fermi foram utilizados o método do tetraedro com correção de Bloch. Aqui utilizamos a equação de estados EOS - *Natural strain 4th-order* para calcular propriedades tais como: entalpia, pressão e parâmetro de rede de equilíbrio. Usamos malhas $12 \times 12 \times 12$ para as estruturas fcc e bcc dos metais K e Rb. Para estruturas mais complexas é suficiente utilizar as seguintes malhas: $12 \times 12 \times 8$ ($I4_1/amd$), $8 \times 8 \times 8$ ($Cmca$) e $12 \times 12 \times 12$ ($dhcp$). Especificações das malhas do ouro constam no capítulo correspondente. Por fim, assumimos critérios de convergência da ordem de 10^{-5}.

CAPÍTULO 4

FORMALISMO DFPT E CÁLCULO DE FÔNONS

4.1 Teoria da perturbação do funcional da densidade

A teoria da perturbação do funcional da densidade (DFPT [1]) é requerida nesta tese especialmente para descrever os efeitos vibracionais de uma rede cristalina (fônons), pois a DFT negligencia a descrição de alguns fenômenos, como por exemplo, aqueles relacionados a interação elétron-fônon. Enquanto a DFT fornece informações sobre diversas propriedades físicas, tomando como base a primeira derivada da energia total com respeito às posições atômicas, os modos vibracionais em um cristal são determinados pela segunda derivada da energia total com respeito aos deslocamentos iônicos. Por esse motivo adota-se a DFPT. Com ela é possível obter as constantes de força, imprescindíveis para o cálculo de fônons. Contudo, é importante salientar que a DFPT é válida somente nos casos em que o estado fundamental é perturbado muito levemente, tipicamente de forma que o sistema seja mantido próximo do seu estado fundamental eletrônico. Sob tais condições, a DFPT busca conhecer a densidade eletrônica induzida pelo deslocamento dos átomos, que pode ser obtida via aproximação da resposta linear implementada dentro do formalismo da teoria. DFPT também permite um tratamento eficiente acerca da resposta de um sistema eletrônico às perturbações externas e viabiliza o cálculo de frequências de fônons no vetor arbitrário $\vec{q}$.

Uma ferramenta muito útil para caracterização de materiais é a espectroscopia vibracional. Com ela é possível realizar medidas precisas de frequências de vibração. Então as medidas experimentais de dispersão de fônons, ideais para corroborar resultados teóricos, poderão ser obtidas por meio das seguintes técnicas: espectroscopia infravermelha, Raman

[1] *Density Functional Perturbation Theory, ou simplesmente DFPT, é um esquema de primeiros princípios desenvolvido para lidar com os efeitos de ordem superior do material, tais como o calor específico e coeficiente de expansão térmica.*

ou dispersão de nêutrons inelástica.

4.1.1 Dinâmica de rede no contexto da DFPT

Os fônons no contexto da teoria da perturbação do funcional da densidade têm seus fundamentos introduzidos dentro da aproximação adiabática de Born e Oppenheimer [1927]. Quando aplicada ao sólido, essa aproximação permite desacoplar os graus de liberdade eletrônico e vibracional. Sendo assim, as propriedades da dinâmica de rede do sistema são determinadas pelos autovalores ξ e autofunções Φ da equação de Schrödinger:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_I}\sum_{I=1}^{N}\nabla^2_{\vec{R}_I} + E(\vec{R})\right)\Phi(\vec{R}) = \xi\Phi(\vec{R}), \tag{4.1}$$

onde $\vec{R}_I$ e M_I denotam, respectivamente, a coordenada do *I-ésimo* núcleo e sua massa. O vetor $\vec{R} \equiv \{\vec{R}\}$ representa o conjunto de todas as coordenadas nucleares, e $E(\vec{R})$ é a energia do estado fundamental do Hamiltoniano, $\hat{\mathcal{H}}(\vec{R})$, de um sistema de N elétrons interagentes no campo de núcleos fixos em $\vec{R}$:

$$\hat{\mathcal{H}}(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,I}^{N,M}\frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + E_N(\vec{R}), \tag{4.2}$$

onde $\vec{r}_i$ é a coordenada do *i-ésimo* elétron, m_e e $-e$ denotam, respectivamente, a massa e a carga do elétron. $E_N(\vec{R})$ é a energia eletrostática nuclear,

$$E_N(\vec{R}) = \frac{1}{2}\sum_{I\neq J}^{M}\frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \tag{4.3}$$

e Z_I é o número atômico do átomo I.

A geometria de equilíbrio é alcançada mediante a nulidade das forças atuantes sobre os núcleos individuais, isto é,

$$\vec{F}_I = -\frac{\partial E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} = 0. \tag{4.4}$$

Essa equação traduz uma blindagem dos núcleos exercida pelos elétrons de caroço.

Note que, o sistema está muito próximo do seu estado fundamental por conta dos deslocamentos infinitesimais dos íons, então é possível expandir a energia potencial do Hamiltoniano eletrônico na aproximação harmônica em torno das posições de equilíbrio. Em tese, podemos expressar o movimento dos íons por meio de um conjunto de osciladores independentes ou modos normais de oscilação (fônons). Assim, a força sobre o *I-ésimo* íon na direção cartesiana α devido ao deslocamento dos outros íons fora da posição de equilíbrio, U_J^β, é dada por:

$$\vec{F}_I^\alpha = \sum_{J,\beta} C_{IJ}^{\alpha\beta} U_J^\beta. \tag{4.5}$$

A Eq. 4.5 pode ser representada por meio de uma matriz secular ou IFCs[2],

$$\sum_{J,\beta}\left(C_{IJ}^{\alpha\beta} - M_I w^2\,\delta_{IJ}\delta_{\alpha\beta}\right)U_J^{\beta} = 0, \tag{4.6}$$

onde w denota as frequências dos modos normais de vibração do sistema, β é a componente cartesiana do átomo J, e C_{IJ} é a matriz das constantes de força interatômicas (IFCs) dada pela segunda derivada da energia com respeito às posições atômicas (aproximação harmônica),

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = -\frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial R_I^{\alpha}\,\partial R_J^{\beta}} = -\frac{\partial F_I^{\alpha}(\vec{R})}{\partial R_J^{\beta}}. \tag{4.7}$$

Para assegurar a unicidade da solução deste sistema de equações lineares, o determinante da matriz Hessiana deve ser zero, portanto:

$$\det\left|\frac{1}{\sqrt{M_I M_J}}\frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial R_I^{\alpha}\,\partial R_J^{\beta}} - w^2\right| = 0. \tag{4.8}$$

Dois esclarecimentos são apontados a seguir que complementam os resultados anteriores:

- Com relação as forças $\vec{F}_I$, é possível obtê-las através da aplicação do teorema de Hellmann-Feynman [BARONI et al., 2001] sobre o Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}(\vec{R})$ de Born–Oppenheimer (BO):

$$\vec{F}_I = -\frac{\partial E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} = -\left\langle \Psi(\vec{R})\left|\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I}\right|\Psi(\vec{R})\right\rangle. \tag{4.9}$$

  Explicitamente podemos escrevê-la como

$$\vec{F}_I = -\int n_{\vec{R}}(\vec{r})\frac{\partial V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I}\,d\vec{r} - \frac{\partial E_N(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I}, \tag{4.10}$$

  onde $n_{\vec{R}}(\vec{r})$ é a densidade eletrônica do estado fundamental da configuração nuclear $\{\vec{R}\}$, e $V_{\vec{R}}(\vec{r})$ é a notação compacta da interação Coulombiana elétron-núcleo:

$$V_{\vec{R}}(\vec{r}) = -\sum_{i,I}^{N,M}\frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}. \tag{4.11}$$

- A Hessiana da superfície de energia BO que aparece na Eq. 4.8 é obtida por diferenciação das forças de Hellmann-Feynman com respeito às coordenadas nucleares:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial R_I^{\alpha}\,\partial R_J^{\beta}} &\equiv -\frac{\partial F_I}{\partial \vec{R}_J} \\ &= \int \frac{\partial n_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_J}\frac{\partial V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I}\,d\vec{r} + \int n_{\vec{R}}(\vec{r})\frac{\partial^2 V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J}\,d\vec{r} + \frac{\partial^2 E_N(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J}.\end{aligned} \tag{4.12}$$

[2] Matriz secular também é conhecida como matriz das constantes de forças interatômicas, ou seja, *interatomic force constants* - IFCs.

É importante salientar que a expressão anterior é calculada admitindo que a densidade eletrônica $n_{\vec{R}}(\vec{r})$ e sua resposta linear à deformação da geometria nuclear, $\partial n_{\vec{R}}(\vec{r})/\partial \vec{R}_J$, foram previamente determinadas, com isso é possível determinar as frequências normais de vibração w para sólidos e moléculas.

4.1.2 A densidade eletrônica no formalismo DFPT

Dentro do formalismo da DFPT, as derivadas da densidade eletrônica com respeito aos deslocamentos iônicos são pré-requisitos para o cálculo de w. É possível obter essa densidade de forma análoga ao método autoconsistente de Kohn-Sham, construindo um conjunto de equações equivalentes a partir da mudança na densidade induzida pela perturbação. Consequentemente, haverá uma correção nos potenciais de KS associados a DFT.

A variação na densidade eletrônica em primeira ordem, $\Delta n(\vec{r})$, origina-se da próxima equação à esquerda:

$$n(\vec{r}) = 2\sum_{n=1}^{N/2} |\phi_n(\vec{r})|^2 \quad \rightarrow \quad \Delta n(\vec{r}) = 4Re\sum_{n=1}^{N/2} \phi_n^*(\vec{r})\,\Delta\phi_n(\vec{r}), \tag{4.13}$$

onde o somatório em n corre todos os estados ocupados dos N elétrons. No caso específico do sistema não magnético, admiti-se que cada nível aceita dois elétrons com *spin* oposto. O operador diferença, Δ^λ, é definido como:

$$\Delta^\lambda F = \sum_i \frac{\partial F_\lambda}{\lambda_i}\Delta_i^\lambda. \tag{4.14}$$

Aqui a função de onda e a energia do sistema são dependentes do parâmetro λ. Embora seja omitido na Eq. 4.13, ele representa as posições dos íons. A correção para o potencial autoconsistente é

$$\Delta V_{KS}(\vec{r}) = \Delta V_{ext}(\vec{r}) + e^2\int \frac{\Delta n(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}\,d(\vec{r'}) + \left.\frac{dv_{xc}}{dn}\right|_{n=n(\vec{r})}\Delta n(\vec{r}). \tag{4.15}$$

Com relação a variação para os orbitais de KS, $|\Delta\phi_n\rangle$, ela pode ser obtida via teoria de perturbação de primeira ordem. O procedimento ocorre por meio da equação Sternheimer [STERNHEIMER, 1954], então escrevemos:

$$\left(\hat{\mathcal{H}}_{KS} - \epsilon_n\right)|\Delta\phi_n\rangle = -\left(\Delta V_{KS} - \Delta\epsilon_n\right)|\phi_n\rangle\,, \tag{4.16}$$

onde

$$\hat{\mathcal{H}}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{\vec{r}}^2 + V_{KS}(\vec{r}). \tag{4.17}$$

A correção de primeira ordem da energia é o valor esperado da perturbação calculada no estado não perturbado, $\Delta\epsilon_n = \langle\phi_n|\,\Delta V_{KS}\,|\phi_n\rangle$, que corresponde a variação dos autovalores

de Kohn-Sham. E a correção de primeira ordem na função de onda é uma superposição entre todos os estados não perturbados do sistema, exceto o estado considerado:

$$\Delta\phi_n(\vec{r}) = \sum_{m\neq n} \phi_m(\vec{r}) \frac{\langle\phi_m| \Delta V_{KS} |\phi_n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}. \tag{4.18}$$

A soma varre todos os estados do sistema, ocupados e vazios, exceto aquele em que $m = n$.

Finalmente, ao substituirmos a Eq. 4.18 na Eq. 4.13 (lado direito) obteremos a correção de primeira ordem na densidade eletrônica,

$$\Delta n(\vec{r}) = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m\neq n} \phi_n^*(\vec{r})\phi_m(\vec{r}) \frac{\langle\phi_m| \Delta V_{KS} |\phi_n\rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}. \tag{4.19}$$

Uma análise da Eq. 4.19 mostra que as contribuições para a densidade eletrônica correspondente ao produto de termos envolvendo estados ocupados cancelam-se. Assim o índice m pode ser pensado como sendo executado apenas para os estados de condução (estados desocupados). Em outras palavras, a perturbação não cria transições entre estados ocupados, sendo assim, a densidade eletrônica não responde à perturbação que atua somente nesses estados.

4.2 Estados vibracionais em sólidos cristalinos

Uma proposta muito útil para o cálculo de fônons em cristais foi publicada por Baroni et al. [2001] e será discutida aqui, visto que o código computacional que utilizamos, QUANTUM ESPRESSO, contempla tal proposta em seu formalismo. Segundo consta no artigo, em sólidos cristalinos perfeitos, a posição do *I-ésimo* átomo ($\vec{R}_I$) pode ser evidenciada indicando-se a posição da *l-ésima* célula unitária na rede de Bravais ($\vec{R}_l$) e a posição de equilíbrio do *s-ésimo* átomo na célula unitária (τ_s), então:

$$\vec{R}_I = \vec{R}_l + \vec{\tau}_s = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3 + \vec{\tau}_s. \tag{4.20}$$

Aqui os vetores primitivos de translação $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ compõem o vetor $\vec{R}_l$, e seus respectivos coeficientes são números inteiros: l_1, l_2 e l_3. Em geral, a classificação dos estados eletrônicos é determinada por um onda vetor $\vec{k}$ e um índice de banda ν:

$$\Psi_n(\vec{r}) \equiv \Psi_{\nu,\vec{k}}(\vec{r}), \qquad \Psi_{\nu,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_l) = e^{i\vec{k}.\vec{R}_l}\, \Psi_{\nu,\vec{k}}(\vec{r}) \qquad \forall l, \tag{4.21}$$

onde $\vec{k}$ está na primeira zona de Brillouin definida como o conjunto de todos os vetores $\vec{G}$ tal que $\vec{G}_l.\vec{R}_m = 2\pi n$, sendo n um número inteiro.

Em cristais, os modos normais de vibração são classificados por um vetor de onda $\vec{q}$ e um índice de banda ν. Assim, as frequências de fônons, $w(\vec{q})$, e os deslocamentos, $U_s^\alpha(\vec{q})$, são determinados por uma equação secular muito semelhante a Eq. 4.6:

$$\sum_{t,\beta} \left(\widetilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) - M_I w^2(\vec{q})\, \delta_{st}\delta_{\alpha\beta} \right) U_t^\beta(\vec{q}) = 0. \tag{4.22}$$

A matriz dinâmica, $\widetilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q})$, é a transformada de Fourier das constantes de força interatômicas do espaço real:

$$\widetilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_{l} e^{-i\vec{q}.\vec{R}_l}\, C_{st}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l). \tag{4.23}$$

Estes últimos são definidos como:

$$C_{st}^{\alpha\beta}(l,m) = \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{u}_s^{\alpha}(l)\, \partial \vec{u}_t^{\beta}(m)} = C_{st}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l - \vec{R}_m), \tag{4.24}$$

e definindo $\vec{u}_s(l)$ como sendo o desvio da posição de equilíbrio do átomo s na *l-ésima* célula unitária, escrevemos:

$$\vec{R}_I = \vec{R}_l + \vec{\tau}_s + \vec{u}_s(l). \tag{4.25}$$

Devido a invariância translacional, as IFCs do espaço real, Eq. 4.24, dependem de l e m somente por meio da diferença $\vec{R}_l - \vec{R}_m$. No cálculo das derivadas com respeito aos desvios da posição de equilíbrio, uma complicação aparece em sistemas com periodicidade infinita: o deslocamento de um único átomo promove a queda de simetria translacional do sistema. Isso impossibilita a determinação de tais derivadas que são avaliadas em $\vec{u}_s(l) = 0$ para todos os átomos.

Na Eq. 4.23, os elementos matriciais podem ser escritos como a segunda derivada da energia com respeito a uma distorção da rede cristalina cujo vetor de onda é $\vec{q}$:

$$\widetilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{N_c} \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{u}_s^{*\alpha}(\vec{q})\, \partial \vec{u}_t^{\beta}(\vec{q})}, \tag{4.26}$$

onde N_c é o número de células unitárias no cristal, e o vetor $\vec{u}_s(\vec{q})$ é definido pelo padrão de distorção:

$$\vec{R}_I\,[\vec{u}_s(\vec{q})] = \vec{R}_l + \tau_s + \vec{u}_s(\vec{q})\, e^{i\vec{q}.\vec{R}_l}\,. \tag{4.27}$$

A diagonalização da matriz dinâmica dá os modos de vibração em $\vec{q}$. As frequências dos fônons, $w(\vec{q})$, são soluções da equação secular:

$$\det\left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \widetilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) - w^2(\vec{q}) \right| = 0. \tag{4.28}$$

Embora o método acima mostre uma forma elegante de obter os modos normais de vibração, é importante elucidar que aproximação de *frozen-phonon*, como é conhecida, tem suas limitações. Em $\vec{q} = 0$ sua aplicabilidade é excelente. Contudo, para $\vec{q} \neq 0$, existe uma dificuldade no cálculo da matriz dinâmica devido a perda da periodicidade em um ponto genérico da zona de Brillouin. A solução é utilizar uma super célula. Em geral, por razões computacionais, o método praticamente é aplicável aos sistemas onde as distorções da rede não aumentam o tamanho da célula unitária por mais do que um pequeno fator, ou nos casos restritos a fônons de redes periódicas ($\vec{q} = 0$).

CAPÍTULO 5

TRANSFORMAÇÕES ESTRUTURAIS E DISPERSÃO DE FÔNONS DO POTÁSSIO

Neste capítulo fazemos uma breve discussão sobre a importância de uma equação de estados (EOS) e mostramos o formalismo da EOS - *Natural Strain* usada nesta tese. Isso deve levar a compreensão de como foram obtidas algumas propriedades termodinâmicas que ajudam a entender as transformações de fase estrutural do potássio e de outros metais em alta pressão. A partir daí seguimos tratando o tema específico do capítulo.

5.1 Equação de estados

O estado termodinâmico de um sistema pode ser definido por três grandezas físicas: temperatura T, volume V e pressão P do sistema, que estão relacionadas pela equação de estados. A EOS também define a resposta de algumas propriedades elásticas do material devido à compressão e expansão. Podemos aplicá-la em sistemas sólidos, líquidos e gasosos com o propósito de descrever propriedades físicas. No caso de sólidos, as diversas interações atômicas devem ser incluídas numa EOS apropriada. Por essa razão, as equações de estados mais frequentemente utilizadas em estudos de sólidos sob alta pressão são concebidas à temperatura constante. Aqui usamos a EOS para prever propriedades tais como o volume de equilíbrio (V_0), a entalpia (H) e a estabilidade de fase das estruturas cristalinas.

A energia livre de Helmholtz é definida por $F(V,T) = E(V,T) - TS(V,T)$, onde $E(V,T)$ é a energia interna e $S(V,T)$ é a entropia, ambas são dependentes do volume e temperatura. Por outro lado, a energia livre de Gibbs é $G(P,T) = H(P,T) - TS(P,T)$. Portanto, à temperatura zero podemos escrever

$$H(P) = E(V) + PV\,. \tag{5.1}$$

A caracterização da estabilidade cristalina pode ser alcançada por meio de uma EOS. Para isso, é necessário obter, a princípio, a energia total do sistema para alguns valores de volume de uma dada estrutura. Depois deve-se ajustar as unidades de energia e volume à entrada EOS. Em seguida, uma coleção de pares ordenados (E, V) deve ser inserida na EOS de forma adequada. Com os dados de saída em mãos, é possível prever a transformação de fase estrutural analisando os resultados do cálculo da entalpia em função da pressão de cada estrutura. Assim, a uma dada pressão, a estrutura estável é aquela que tem a entalpia mais baixa.

Existe outra forma de determinar a transição de fase. Nesse caso, é importante avaliar o diagrama $E \times V$ de cada estrutura, onde E é a energia total e V, o volume. A transição ocorre exatamente no ponto de intersecção de duas ou mais curvas dessa natureza, e a pressão pode ser determinada da seguinte forma:

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T . \tag{5.2}$$

Por outro lado, caracterizamos a estrutura estável como aquela que possui a menor energia para um dado volume.

Note que, teoricamente, pode surgir uma nova estrutura com energia menor que a estrutura atualmente estável em certa pressão. Então, quando referirmos à estrutura de menor energia, usaremos a expressão "*estrutura mais estável*" para elegê-la como a estrutura com maior probabilidade de ser encontrada na forma cristalina.

5.1.1 EOS - *Natural Strain*

A equação EOS - *Natural Strain* tem nos auxiliado nos estudos de sólidos sob alta pressão. Provida de um caráter isotérmico, a notória proposta desenvolvida por Poirier e Tarantola (1998) mostra uma EOS baseada na medida "natural" ou "Hencky" de estirpe linear f_N que, por compressão hidrostática, pode ser escrita como [ANGEL et al., 2014]:

$$f_N = \frac{1}{3}\ln(V_0/V). \tag{5.3}$$

Na equação anterior, a razão V_0/V é sempre maior que 1 visto que V_0 é o volume de equilíbrio e V é o volume após a compressão. Isso garante a positividade da função f_N que produz uma relação pressão-volume expandida até a quarta ordem na estirpe de:

$$\begin{aligned} P &= 3B_0\left(\frac{V_0}{V}\right) f_N\Bigg[1 + \frac{3}{2}\left(B_0' - 2\right) f_N \\ &+ \frac{3}{2}\left(1 + B_0 B_0'' + (B_0' - 2) + (B_0' - 2)^2\right) f_N^2\Bigg], \end{aligned} \tag{5.4}$$

onde B_0 é o módulo volumétrico de equilíbrio.

A Eq. 5.4 pode ser reescrita como:

$$P = 3B_0 \left(\frac{V_0}{V}\right) f_N \left[1 + af_N + bf_N^2\right], \tag{5.5}$$

com $a = \frac{3}{2}\left(B_0' - 2\right)$ e $b = \frac{3}{2}\left[1 + B_0 B_0'' + \left(B_0' - 2\right) + \left(B_0' - 2\right)^2\right]$.

O truncamento da EOS *natural strain* de segunda ordem na estirpe é obtido definindo $a = b = 0$ e implica em um valor de $B_0' = 2$. Para o truncamento de terceira ordem na estirpe, $a \neq 0$; $b = 0$, e o valor implícito de B_0'' é dada por:

$$B_0'' = -\frac{1}{B_0}\left[1 + \left(B_0' - 2\right) + \left(B_0' - 2\right)^2\right]. \tag{5.6}$$

Provido de um valor de B_0'' muito maior que o termo de terceira ordem da EOS *Birch-Murnaghan*, a EOS *natural strain* requer significativamente menores ajustes nos dados P-V (pressão-volume). O módulo volumétrico (B) e suas derivadas para todas as ordens da EOS *natural strain* são:

$$B = 3B_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)\left(\frac{1}{3} + \left(B_0' - 1\right) f_N + \left(a + b\right) f_N^2 + bf_n^3\right), \tag{5.7}$$

$$B' = \left(\frac{B_0}{B}\right)\left(\frac{V_0}{V}\right)\left[B_0' + \left(4a + 2b + 3\right) f_N + 3\left(a + 2b\right) f_N^2 + 3bf_N^3\right], \tag{5.8}$$

$$\begin{aligned} B'' = \frac{B_0 V_0}{B^2 V} \Bigg[& \frac{1}{3}\left(4a + 2b + 3\right) + 2\left(a + 2b\right) f_N \\ & + 3bf_N^2 - B_0'\left[\left(B_0' - 1\right) + 2\left(a + b\right) f_N + 3bf_N^2\right]\Bigg]. \end{aligned} \tag{5.9}$$

Frisamos que o módulo volumétrico tem a seguinte definição:

$$B = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \tag{5.10}$$

Sob o ponto de vista dos sólidos, a EOS *natural strain* é muito precisa até uma compressão correspondente a $\frac{V}{V_0} \sim 0,6$.

5.2 Análise eletrônica e estrutural do potássio sob pressão

5.2.1 Introdução

O potássio é um metal alcalino ($Z = 19$) que tem excelente condutividade elétrica, é muito maleável e altamente reativo. Evidências experimentais mostram que esse elemento

é uma fonte de calor radioativo substancial em núcleos planetários [MURTHY et al., 2003]. Além de outras aplicações, potássio é usado na fabricação de células fotoelétricas [NISHIDA, 1997]. Sua importância é evidente no trabalho de investigação da interação de poliacetileno com potássio em pressão quase-hidrostática de $2 - 4\ GPa$ para diversas temperaturas. Esse trabalho veio confirmar a formação de carbino (uma forma alotrópica linear de carbono) por difração de elétrons e espectroscopia no infravermelho [UDOD et al., 1993].

Num contexto mais amplo, experiências realizadas no início do século puderam confirmar mudanças drásticas na estrutura e nas propriedades de materiais por aumento de pressão, inclusive em potássio (K) [MCMAHON; NELMES, 2006][DEGTYAREVA, 2010]. Os experimentos revelaram que, após a compressão, os elementos químicos da tabela periódica apresentam comportamentos bastante distintos se comparados às condições ambientes. De fato, em alta pressão, alguns elementos do lado direito da tabela tendem a se transformar em metais de empacotamento fechado e semicondutores tais como Si e Ge. Por outro lado, metais de estruturas simples, como o potássio, podem se transformar em estruturas abertas e complexas [DEGTYAREVA, 2014]. Em geral, metais alcalinos têm suas propriedades eletrônicas bem descritas pelo modelo de elétrons quase livres e suas primeiras fases de alta pressão são do tipo fcc (estrutura cúbica de face centrada). À pressões ainda mais elevadas, esses metais possuem estruturas cristalinas complexas inesperado para sólidos elementares [OGANOV et al., 2008].

A estrutura do potássio em condições ambientes é cúbica de corpo centrado (*bcc*). À $11,6\,GPa$ transforma-se na estrutura *fcc* e sofre novas mudanças de fase com o aumento da pressão (dados experimentais) [DEGTYAREVA, 2010]. Aqui analisamos essas transições utilizando a DFT para fazer previsões de fases *pós-bcc*, assim estimamos a diferença de entalpia entre duas estruturas de K em alta pressão usando a referência *fcc*. Nosso objetivo é determinar qual estrutura do potássio é mais estável em certa pressão estabelecendo a sequência de transição de fase estrutural. Para alcançar esse propósito, investigamos as estruturas $I4_1/amd$ (tetragonal de corpo centrado), $Cmca$ (ortorrômbica de base centrada) e *dhcp* (hexagonal compacta dupla), além da *bcc* e *fcc*.

5.2.2 Propriedades eletrônicas - parte I

Compreender o comportamento dos elétrons em sólidos é a chave para o conhecimento dos materiais. De fato, a teoria dos elétrons é capaz de explicar as propriedades ópticas, magnéticas e térmicas bem como as propriedades elétricas de um material. Tudo isso traz benefícios à civilização moderna. Materiais magnéticos são usados em geradores elétricos, motores, alto-falantes, transformadores, gravadores e fitas. As propriedades ópticas dos materiais são utilizadas em lasers, comunicações ópticas, lentes, revestimentos ópticos, coletores solares e refletores. As propriedades térmicas têm grande representativi-

dade entre os dispositivos de refrigeração e aquecimento, e também em escudos térmicos para naves espaciais. Já as propriedades elétricas de um material sólido têm relação com a estrutura de bandas, portanto, permite classificar os materiais como condutores, isolantes ou semicondutores. A teoria quântica, que surgiu no século XX, veio para explicar melhor essas propriedades, assim, um esforço adicional foi necessário para entender seus conceitos básicos, no entanto, dominar seus princípios leva a uma compreensão muito mais profunda das propriedades eletrônicas dos materiais [HUMMEL, 2000].

Aqui, interessa-nos conhecer primeiramente o estado de menor energia, ou seja, o estado de maior estabilidade do sistema. Então, determinamos uma coleção de pares ordenados (E, V) para uma dada estrutura aplicando a teoria do funcional da densidade. Com o auxílio da EOS - *Natural strain 4th-order*, identificamos esse estado e determinamos o parâmetro de rede de equilíbrio $a_0 = 5,280\,\text{Å}$ para a estrutura *bcc* do potássio. Esse valor vai de encontro ao publicado por Degtyareva [2014] cujo parâmetro $a_0 = 5,321\,\text{Å}$ foi obtido por meio do programa BRIZ [DEGTYAREVA; SMIRNOVA, 2006] para a mesma estrutura. Ao compararmos os dois resultados, notamos um erro percentual inferior a 1%. Isso contribui para a sustentação deste trabalho.

A Fig. 5 mostra o gráfico da diferença de energia entre as estruturas *bcc* e fcc de K para um dado volume assumindo a referência fcc. Analisando o gráfico, nota-se a

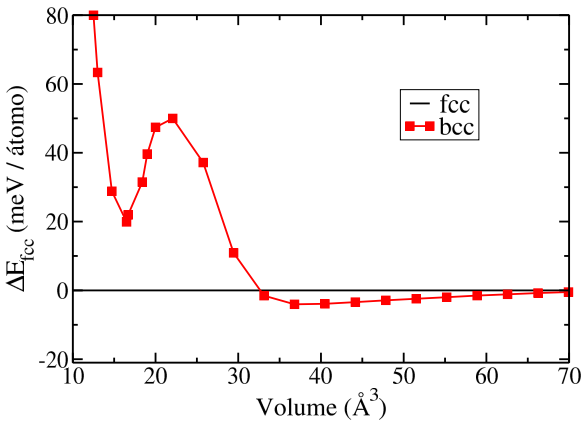


Figura 5 – Diferença de energia total por átomo versus volume de K tomando fcc como referência. A transição de fase ocorre no volume $32\,\text{Å}^3$.

existência de um ponto de intersecção entre as curvas vermelha e preta, fato que caracteriza a transição. De posse do volume de transição ($32\,\text{Å}^3$) e com auxílio da EOS é possível estimar o valor da pressão. Nossos cálculos confirmam uma transição de fase estrutural $bcc \rightarrow fcc$ em $16\,GPa$. Nessas condições o parâmetro de rede é $a = 5,040\,\text{Å}$.

Calculamos a razão c/a do potássio respeitando a condição de energia mínima do sistema. A Fig. 6 mostra as razões $c/a = 3,636$, $c/a = 1,006$ e $c/a = 3,255$ das estruturas

$I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$ respectivamente calculadas para o elemento K.

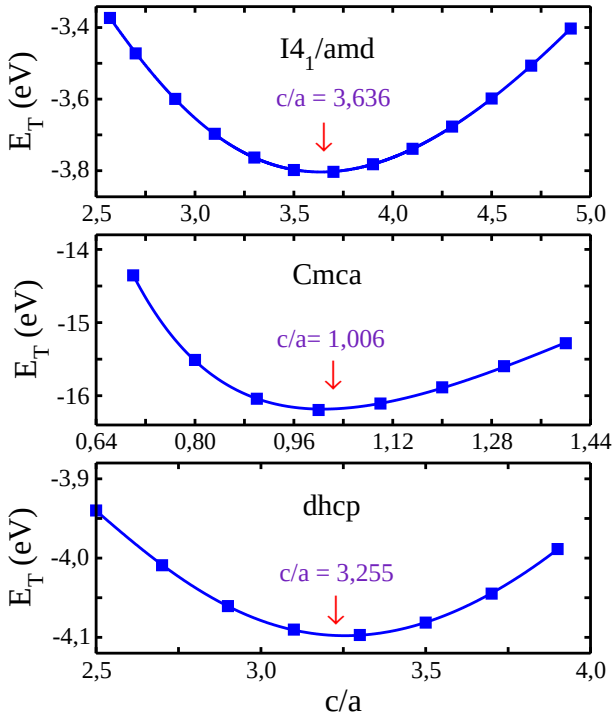


Figura 6 – Energia total/átomo versus razão c/a do potássio para as fases $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$ em condições de equilíbrio.

O trabalho de Oganov et al. [2008], por meio de simulações evolutivas *ab initio* feitas com auxílio código USPEX [HANSEN, 2006], exibiu previsões de estruturas de célula variável. O método inclui relaxamentos de estruturas subjacentes e tem por base a teoria do funcional da densidade associada a aproximação do gradiente generalizado em conjunto com o código computacional VASP. Dentre seus resultados identificamos algumas estruturas de potássio e suas razões c/a: $I4_1/amd$ ($c/a = 3,744$), $Cmca$ ($c/a = 0,993$) e $dhcp$ ($c/a = 3,282$). Nossos cálculos indicam uma pequena diferença percentual com esses resultados, porém não excede 3%.

5.2.3 Transformação de fase estrutural induzida por pressão do potássio

As fases *pós-fcc* do metal alcalino K foram identificadas por meio do aumento gradativo de pressão sobre o sistema. Segundo nossos cálculos, depois de 16 Gpa a referência fcc mostra-se a mais estável. Ela se mantém nessa condição até 25 GPa (156 $Bohr^3$) quando ocorre uma transição de fase estrutural (Fig. 7). A partir desse ponto predomina-se a fase $I4_1/amd$ já que um novo incremento de pressão é introduzido no sistema para descoberta de novas fases. Com o volume diminuindo gradativamente, nota-se que a estrutura tetragonal de corpo centrado mantém sua condição de estabilidade até o limite de 93 GPa. Com essa pressão, o volume da estrutura é reduzido para 90 $Bohr^3$ e uma nova fase surge, $Cmca$.

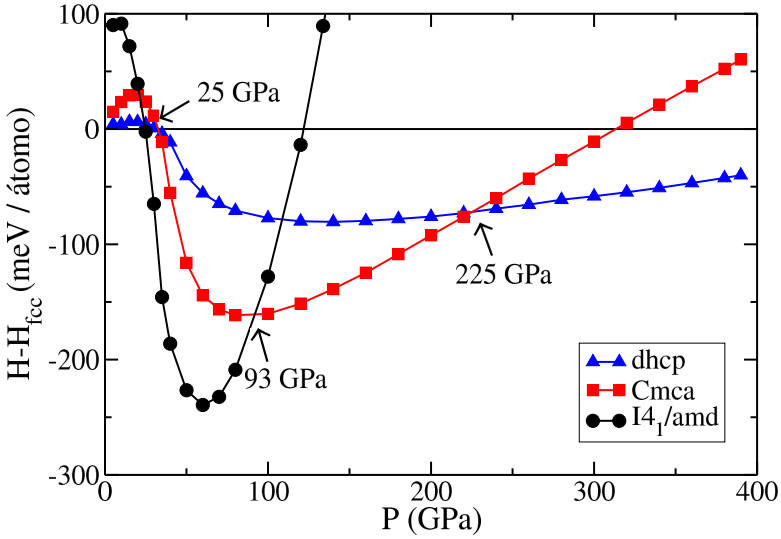


Figura 7 – Diferença de entalpia versus pressão do potássio na referência fcc.

O processo de compressão continua e a estrutura $Cmca$ permanece estável até $225\,GPa$. Agora o volume do material é extremamente pequeno, $68\,Bohr^3$, e uma nova transição de fase torna-se evidente. Observemos novamente a Fig. 7, ela mostra a fase $dhcp$ que perpetua a partir de $225\,GPa$. A sequência de transição a seguir resume o que está sendo observado:

$$bcc \xrightarrow{16\,GPa} fcc \xrightarrow{25\,GPa} I4_1/amd \xrightarrow{93\,GPa} Cmca \xrightarrow{225\,GPa} dhcp.$$

5.2.4 Propriedades eletrônicas - parte II

A determinação das estruturas cristalinas do potássio é resultado da investigação das transições de fases estruturais desse metal sob alta pressão (aqui intermediado pela DFT) e, portanto, permite o cálculo de suas propriedades eletrônicas em condições pré-estabelecidas. Algumas dezenas e até centenas de $GPas$ estão sendo aplicadas no metal com o propósito de descrever as seguintes propriedades: densidade de estados parcial, DOS total e estrutura de bandas. Assim, o material pode ser avaliado em toda sua forma estrutural: bcc (condições ambientes), fcc ($24\,GPa$), $I4_1/amd$ ($46\,GPa$), $Cmca$ ($100\,GPa$) e $dhcp$ ($380\,GPa$).

A Fig. 8 mostra a densidade eletrônica parcial de estados s, p, e d das estruturas do potássio submetido às pressões anteriormente especificadas. Nela temos a faixa de -4 a $6\,eV$ na qual é visível o domínio dos elétrons d na DOS de todas estruturas. As formas dos estados s e p para $Cmca$ à $100\,GPa$ são semelhantes (Fig. 8d), isso significa que existe uma forte hibridação entre elas. Outro fator interessante refere-se ao nível de

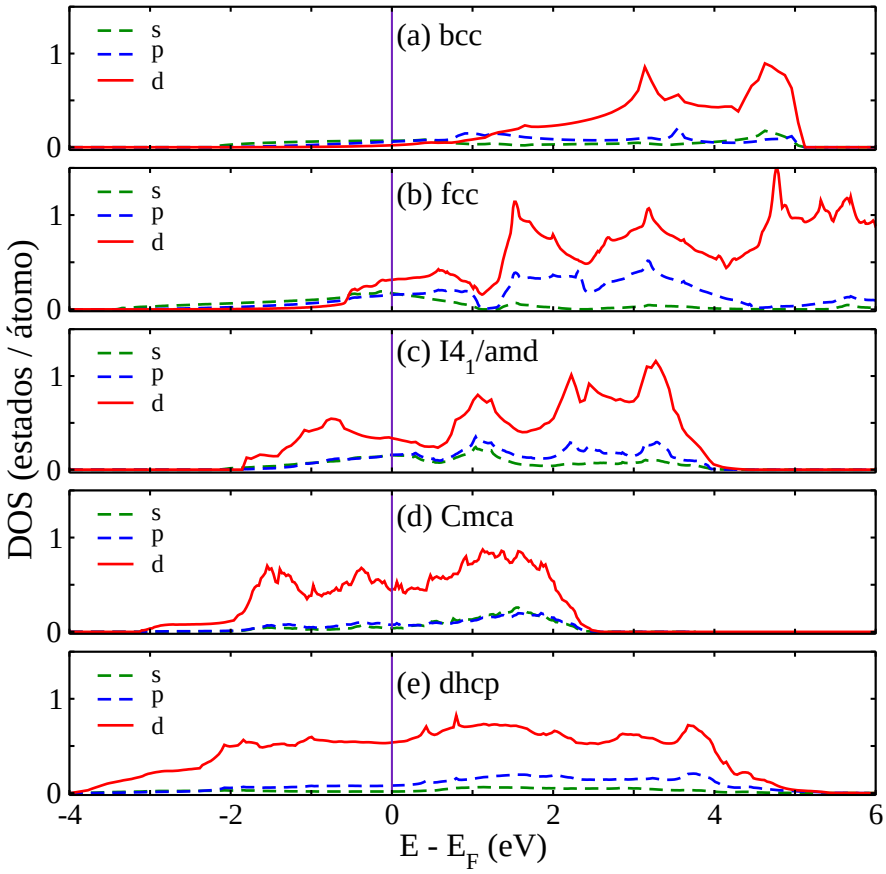


Figura 8 – Densidade eletrônica parcial de estados s, p, e d das fases bcc, fcc, $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$ para pressões: ambiente, 24, 46, 100 e 380 GPa respectivamente.

Fermi: ele encontra-se sobre uma região onde não há distinção entre banda de condução e banda de valência seja qual for o caso (Fig. 8). Então, um elétron localizado à esquerda do nível de fermi pode mover-se facilmente para a região à direita se um pequeno incremento de energia for fornecido ao sistema por um agente externo (a luz por exemplo), o que efetivamente caracteriza o sistema como metálico independente da pressão ao qual ele é submetido. No caso específico da compressão do potássio à 380 GPa cristalizando-se na fase $dhcp$ (Fig. 8e), o fato de haver a predominância do orbital d para a faixa especificada está em concordância com os resultados do trabalho de Oganov et al. [2008] e nos intiga ampliar as discussões explorando novos resultados.

Na Fig. 9, mostramos a estrutura de bandas do potássio em condições ambientes e sua densidade total de estados/átomo em função de $E - E_F$, onde E é a energia total e E_F, a energia de Fermi. A estrutura de cristal predominante nessas condições é a bcc. Observemos a sequência de pontos de alta simetria da estrutura bcc (Γ, H, N, Γ, e P) onde as letras referem-se a notação cristalográfica para os valores de $\vec{k}$. Evidentemente, o ponto Γ de coordenadas (0, 0, 0) e os demais pontos que determinam os limites da primeira zona de Brillouin carregam informações importantes. De fato, ao analisarmos por exemplo a

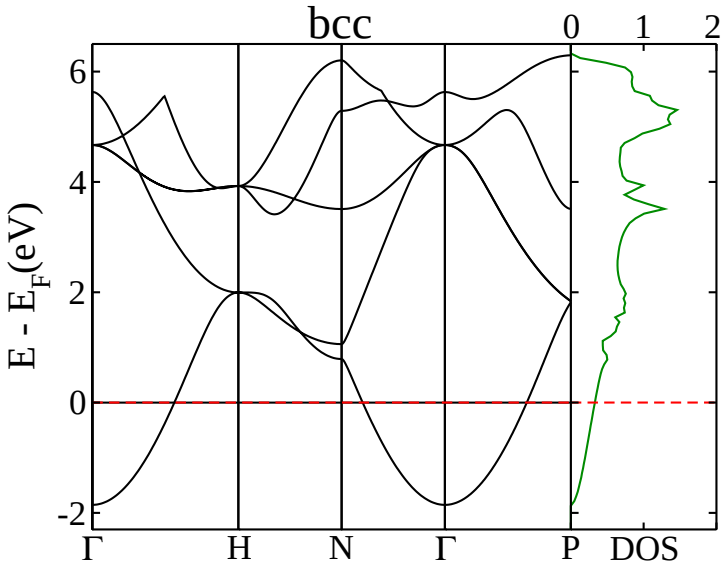


Figura 9 – Estrutura de bandas do potássio ao lado da densidade de estados/átomo versus $E - E_F$. As condições são ambientes e a fase *bcc* é mais a estável.

parábola de elétron livre em torno de Γ, vemos que ela traduz a conhecida função energia livre $E = \hbar^2 k^2/2m_e$, onde $\hbar$ representa a constante de Plank dividida 2π, e m_e é a massa do elétron. Esse resultado era esperado pois Γ é o ponto de mais alta simetria da zona de Brillouin. Também é fácil perceber que muitas bandas localizadas entre os pontos de alta simetria cruzam o nível de Fermi dando a indicação de que os elétrons podem passar de um estado para outro apenas por uma variação infinitesimal de energia. Isso justifica a posição do potássio entre os metais. Além disso, se observarmos a faixa de energia compreendida entre 5 e $6\,eV$, notamos uma acentuada concentração de bandas no espaço, logo, há maior probabilidade de encontrar um elétron naquela região. E quanto maior a concentração, maior será a densidade eletrônica, por isso o gráfico da DOS tem seu pico mais elevado na faixa de energia mencionada. Por outro lado, a faixa compreendida entre -2 e $0\,eV$ apresenta uma baixa concentração de bandas e provavelmente será bem mais difícil detectar a presença do elétron nessa última região.

A Fig. 10 exibe as demais estruturas de bandas do potássio ao lado da densidade total de estados/átomo em função de $E - E_F$. As estruturas fcc, $I4_1/amd$, $Cmca$ e *dhcp* são avaliadas mediante a aplicação das seguintes pressões: 24, 46, 100 e $380\,GPa$ respectivamente. Como anteriormente, o nível de Fermi (representado por linhas vermelhas pontilhadas) corta uma ou mais bandas de todas estruturas e não há formação de GAP de energia, portanto, em todos os casos, potássio sobre pressão continua exibindo um comportamento típico de metal. Um fato interessante sobre a estrutura de bandas de K diz respeito aos aspectos de simplicidade e complexidade das estruturas. Estruturas

simples como *bcc* e fcc que contém apenas 1 átomo na célula unitária apresentam poucas bandas de energia e a degenerescência é mínima. Por outro lado, estruturas contendo 4 átomos ($I4_1/amd$ e *dhcp*) ou mais (*Cmca* com 16 átomos) na célula unitária possuem uma configuração estrutural bem mais complexa. Note na Fig. 10 (b, c e d) que o número de bandas é grande principalmente para a estrutura *Cmca*. Isso acontece em virtude de uma maior interação entre elétrons de valência e condução que se torna cada vez mais intensa à medida que a pressão aumenta pois os átomos ficam mais próximos. Quanto maior for o número de átomos, maior será o número total de elétrons interagindo uns com os outros e consequentemente haverá mais bandas se formando no espaço entre esses átomos. Com relação aos estados degenerados, o maior índice também se confirma para a fase *Cmca* (tal como previsto) sendo mais frequente entre os pontos de alta simetria S e R.

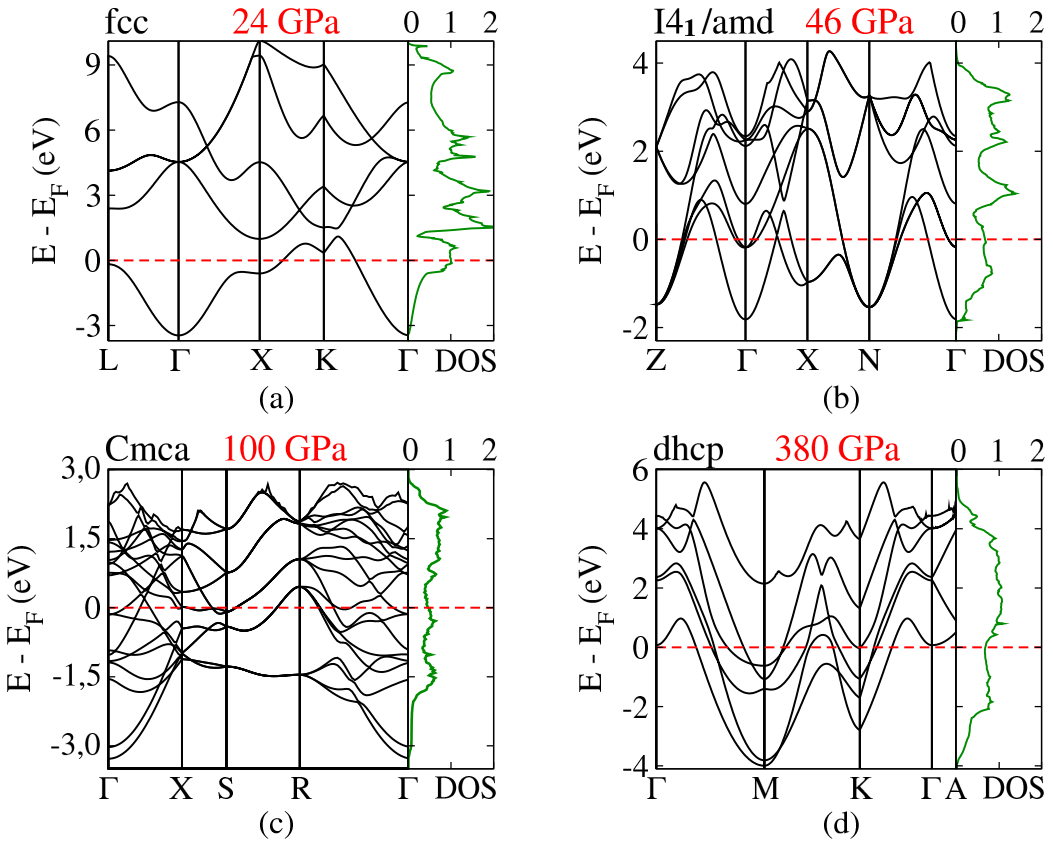


Figura 10 – Estrutura de bandas do potássio para as fases fcc, $I4_1/amd$, *Cmca* e *dhcp* ao lado da densidade de estados/átomo versus $E - E_F$.

5.3 Relação de dispersão de fônons do potássio sob pressão

5.3.1 Introdução

A relação de dispersão de fônons fornece informações importantes sobre muitas propriedades físicas de um material como por exemplo a densidade de estados e a velocidade do som. Além disso, modos de baixa frequência estão intimamente associados a ocorrência de transformações de fase estrutural por aumento de pressão [LI-WEI et al., 2011]. Entretanto, a caracterização de uma transformação de fase se dá no instante em que a estrutura em análise, previamente estável, começa a exibir frequências negativas em sua curva de dispersão de fônons ao longo dos pontos de alta simetria. Elas são conhecidas como frequências imaginárias e revela uma instabilidade estrutural que precisa ser avaliada.

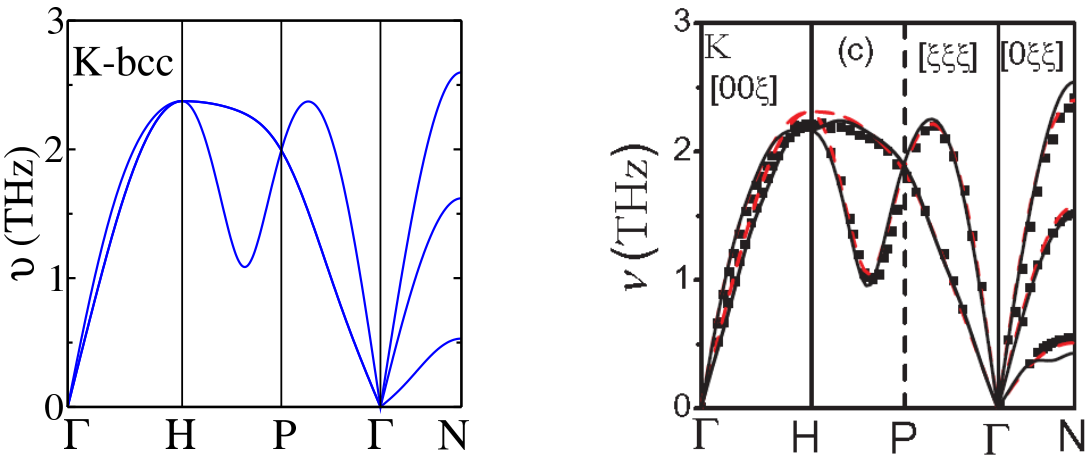
Para ampliar o estudo de transformações de fase estrutural do metal alcalino K, analisamos os efeitos dos fônons dentro do formalismo da DFPT. Aqui mantemos boa parte dos procedimentos computacionais adotados na seção anterior, porém, elegemos o pseudopotencial de norma conservada para descrever o potencial externo. Além disso, o cálculo da relação de dispersão de fônons do potássio sob alta pressão pôde ser concluído fazendo-se alterações pertinentes nas dimensões da malha de algumas estruturas desse metal. O intuito é otimizar o custo computacional sem prejudicar a credibilidade do cálculo. Isso tem sido alcançado após comprovação da eficiência desse pseudopotencial em medidas de dispersão de fônons mesmo assumindo malhas menores. Logo, as malhas ficaram assim definidas: $12 \times 12 \times 12$ (bcc e fcc), $8 \times 8 \times 8$ ($I4_1/amd$), $8 \times 8 \times 8$ ($dhcp$) e $4 \times 4 \times 4$ ($Cmca$). Além disso, utilizamos o *software* QUANTUM ESPRESSO para intermediar o processo que viabiliza o cálculo da relação de dispersão de fônons construindo uma super célula a partir da célula dada (geralmente pequena), assim é possível elevar representatividade da célula projetando uma melhora substancial na precisão do cálculo.

5.3.2 Resultados

As primeiras análises feitas aqui referem-se às condições ambientes (pressão nula e temperatura ambiente). A proposta inicial é obter uma curva de dispersão de fônons similar a(s) encontrada(s) na literatura realizando um estudo teórico com DFPT a fim de corroborar os resultados publicados. O passo seguinte é ampliar a discussão para além da estrutura *bcc* avaliando outras estruturas. Por fim, admitimos que o sistema esteja sob pressão e, a partir de então, prosseguirmos com os processos de cálculo, avaliação e interpretação dos novos resultados.

A Fig. 11a mostra nosso resultado para a relação de dispersão de fônons da estrutura *bcc* do potássio em condições ambientes com DFPT e pseudopotencial de norma conservada. A Fig. 11b [XIE et al., 2008] mostra as curvas teóricas de dispersão de fônons calculadas pelas abordagens DFPT (pseudopotencial GGA), o método de cálculo direto

de supercélulas SC e os dados experimentais de dispersão de nêutrons inelásticos para o metal alcalino K (*bcc*) em condições ambientes. Comparando as duas figuras, verificou-se que nossos cálculos estão em excelente acordo com os outros trabalhos, em especial com os dados experimentais exceto por poucos desvios. Note também que os presentes resultados estão em bom acordo com os de Frank et al. [1995]. O bom acordo geral de fônons entre os resultados atuais, os dados experimentais disponíveis e outros cálculos à pressão zero nos dá confiança para explorar o comportamento vibracional do potássio sob alta pressão.



(a) (b)

Figura 11 – Relação de dispersão de fônons do potássio em condições ambientes para a estrutura *bcc*: (a) este trabalho e (b) outros trabalhos: frequências de fônons calculadas teoricamente, juntamente com os dados experimentais (quadrado sólido). As linhas sólidas (em preto) e tracejadas (em vermelho) são resultados de cálculos DFPT e SC, respectivamente.

Reforçamos que segundo nosso trabalho, em condições ambientes, a estrutura *bcc* tem um volume de 428,68 $Bohr^3$.

Na sequência pode-se notar a presença de frequências imaginárias (frequências negativas) na curva de dispersão de fônons das demais estruturas do potássio em condições ambientes (Fig. 12). Isso é algo que corresponde a 100% das nossas expectativas e vem confirmar a instabilidade das estruturas fcc, $I4_1/amd$, $Cmca$ e *dhcp*. Esse resultado corrobora com o fato da estrutura *bcc* ser a mais estável à pressão nula e revela um dado importante a ser pontuado.

A partir deste momento, avaliamos os resultados da relação de dispersão de fônons do potássio em alta pressão. Para tanto, utilizamos a Tab.1 que mostra a relação entre pressão e volume para as cinco estruturas do potássio, cujos resultados foram obtidos com auxílio da equação de estados EOS - *Natural strain 4th-order*.

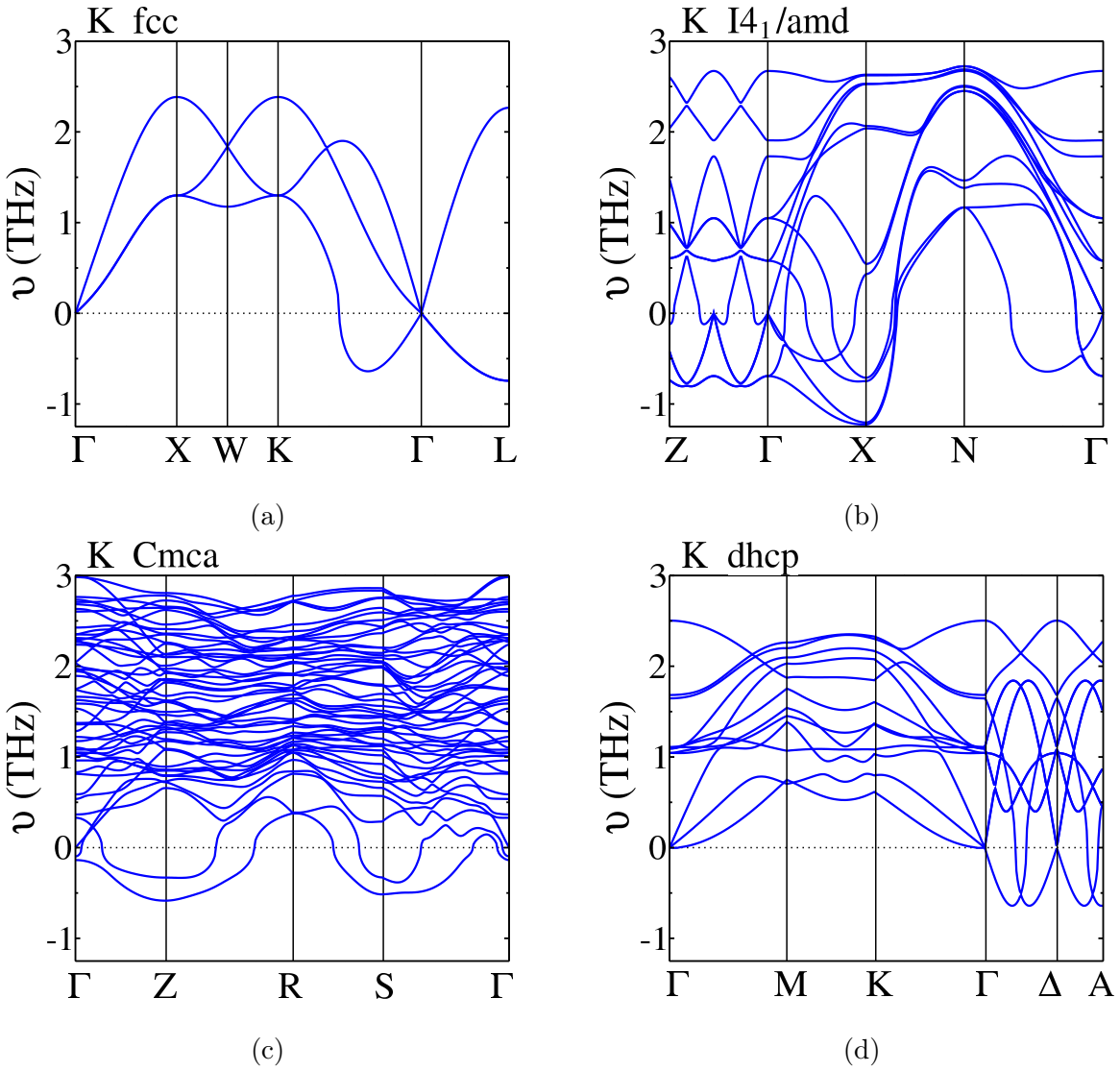


Figura 12 – Relação de dispersão de fônons do potássio em condições ambientes das estruturas fcc, $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$.

Pressão (GPa)	Volume por átomo ($Bohr^3$)				
	bcc	fcc	$I4_1/amd$	$Cmca$	$dhcp$
20	160,00	160,31	144,95	155,70	158,83
38	118,24	116,37	111,41	107,30	115,96
140	63,90	60,49	67,60	66,10	60,46
275	56,15	55,37	58,34	57,00	55,40

Tabela 1 – Relação entre pressão e volume das estruturas do potássio

A Fig. 13 mostra as curvas de dispersão de fônons do potássio à $20\,GPa$, das estruturas fcc, bcc, $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$. Note que as Figs. 13b, 13c e 13d determinam três estruturas instáveis por exibirem frequências imaginárias, e que em especial a $I4_1/amd$ K apresenta frequências negativas muito próximas de zero. A expectativa é que aumentando gradativamente a pressão ela atinja sua estabilidade dinâmica. Por outro lado, a $dhcp$ K (Fig. 13e) é dinamicamente estável mas sua entalpia H é superior a fase fcc, isto é, $\triangle H_K^{dhcp/fcc} = H_K^{dhcp} - H_K^{fcc} > 0$, onde $\triangle H_K^{dhcp/fcc}$ é a variação da entalpia entre as fases $dhcp$ e fcc do metal alcalino K (trazido como índice na notação). Isso significa que $dhcp$ K é termodinamicamente metaestável em relação a fase fcc. Assim, a estrutura fcc é estável teoricamente à pressão de $20\,GPa$, sobretudo porque a bcc K, anteriormente estável, encontra-se instável. Fato semelhante é discutido na Ref. [XIE et al., 2000].

Na Fig. 14, é visível a presença de frequências imaginárias na curva de dispersão de fônons das estruturas bcc (Fig. 14b), fcc (Fig. 14c) e $dhcp$ (Fig. 14e). Essa informação é interessante pois, termodinamicamente, sabíamos apenas que nenhuma dessas estruturas era a mais estável, mas agora confirmamos que elas instáveis à $38\,GPa$. Entretanto, nessas condições, a fase $Cmca$ K (Fig. 14d) não mostrou a mesma característica das anteriores, as frequências são positivas. Em contrapartida, no *quesito* entalpia ela supera a fase $I4_1/amd$ (a mais estável). Portanto a estrutura tetragonal de corpo centrado (Fig. 14a) tem maior probabilidade de ser encontrada na forma cristalina à pressão de $38\,GPa$.

As Figs. 15b e 15d mostram, respectivamente, as fases bcc e $I4_1/amd$ com frequências imaginárias na curva de dispersão de fônons do potássio à $140\,GPa$, portanto elas são instáveis. Por outro lado, fazendo uma análise do ponto de vista termodinâmico das diferenças de entalpia das fases estruturais fcc e $dhcp$ em relação a $Cmca$ temos: $\triangle H_K^{fcc/Cmca} > 0$ e também $\triangle H_K^{dhcp/Cmca} > 0$, portanto as fases fcc K e $dhcp$ K são metaestáveis em relação a fase $Cmca$ K. Embora as Figs. 15c e 15e revelem somente frequências positivas, por argumentos termodinâmicos podemos dizer que a estrutura $Cmca$ (Fig 15a) é a mais estável à $140\,GPa$.

Na Fig. 16, apresentamos as curvas de dispersão de fônons das cinco estruturas do potássio à $275\,GPa$. Nela nota-se também duas estruturas instáveis, bcc e $I4_1/amd$. As outras fases estruturais apresentam somente frequências positivas mas a $dhcp$ K tem a menor entalpia, portanto ela é a mais estável por argumentos termodinâmicos.

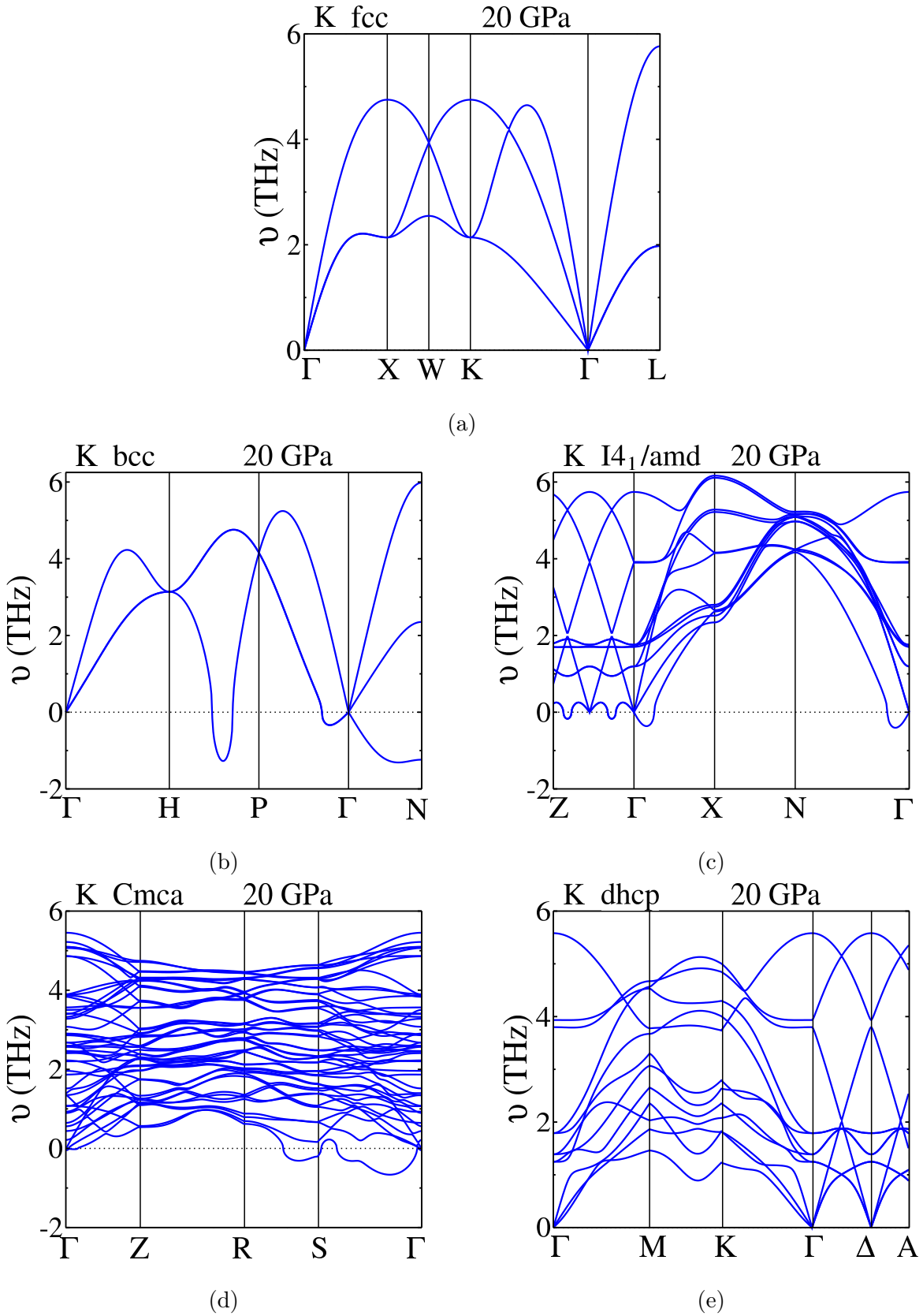


Figura 13 – Relação de dispersão de fônons do potássio sob pressão de 20 GPa para as estruturas fcc, bcc, $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$.

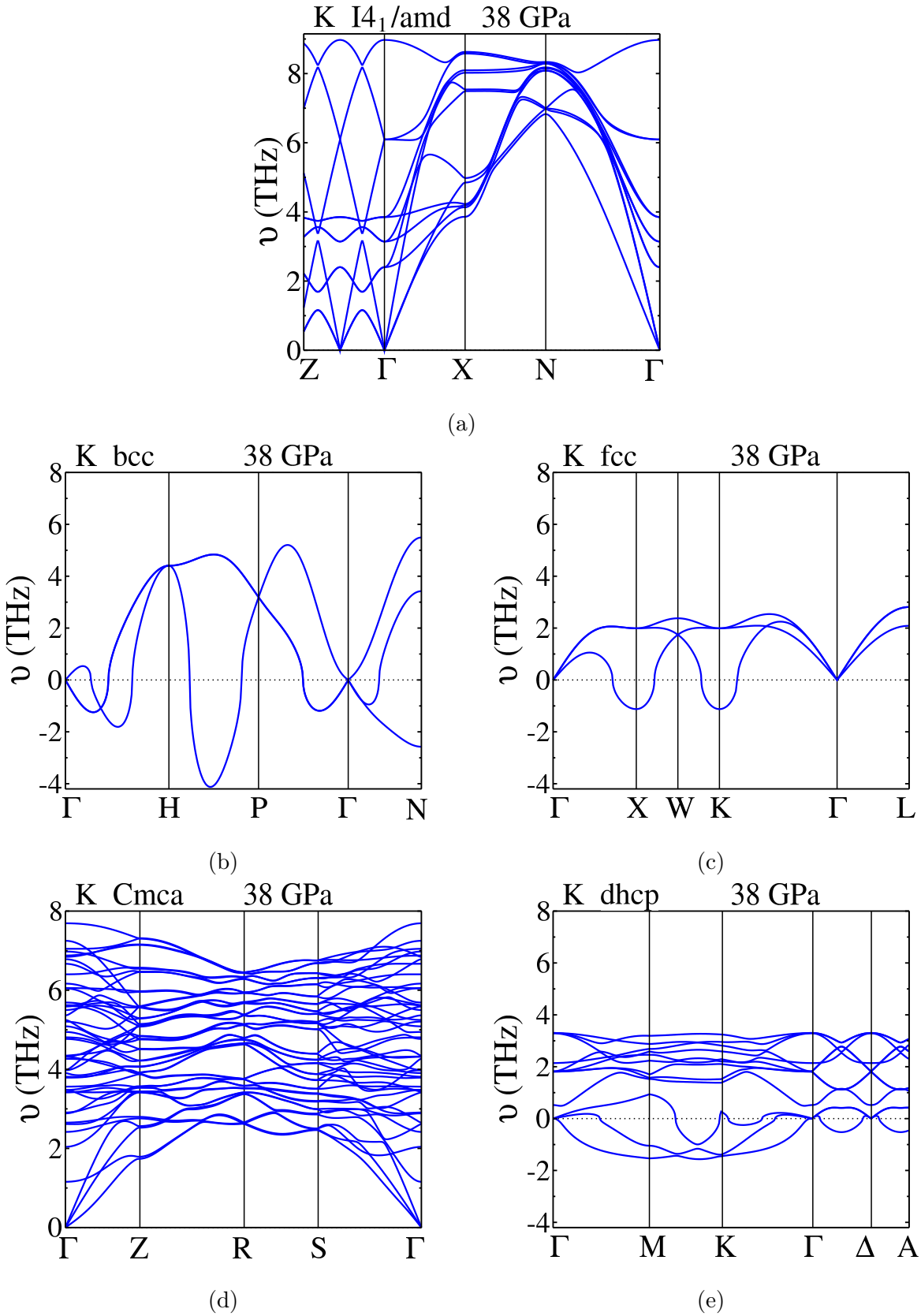


Figura 14 – Relação de dispersão de fônons do potássio sob pressão de 38 GPa para as estruturas $I4_1/amd$, bcc, fcc, $Cmca$ e $dhcp$.

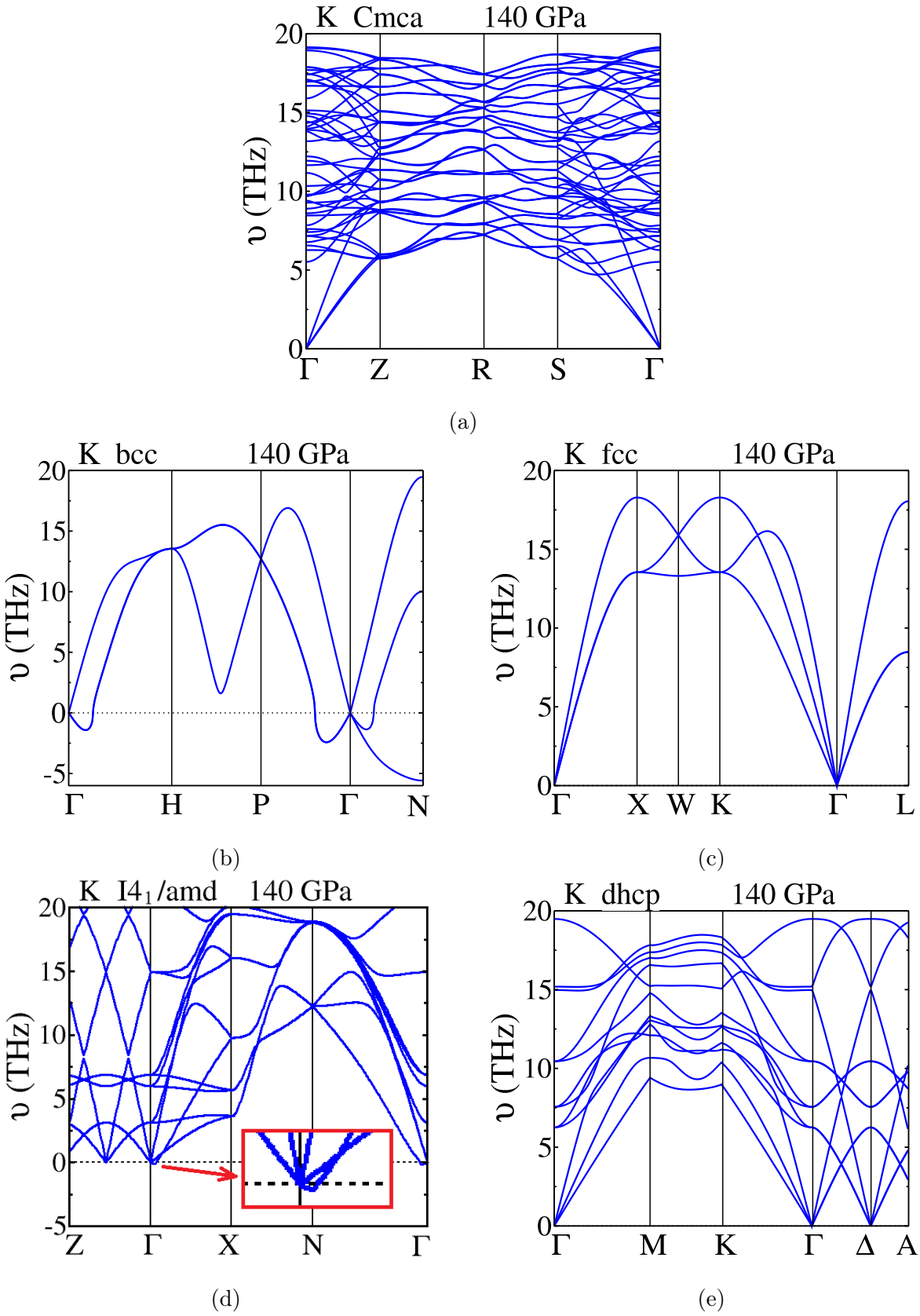


Figura 15 – Relação de dispersão de fônons do potássio sob pressão de 140 GPa para as estruturas $Cmca$, bcc, fcc, $I4_1/amd$, e $dhcp$.

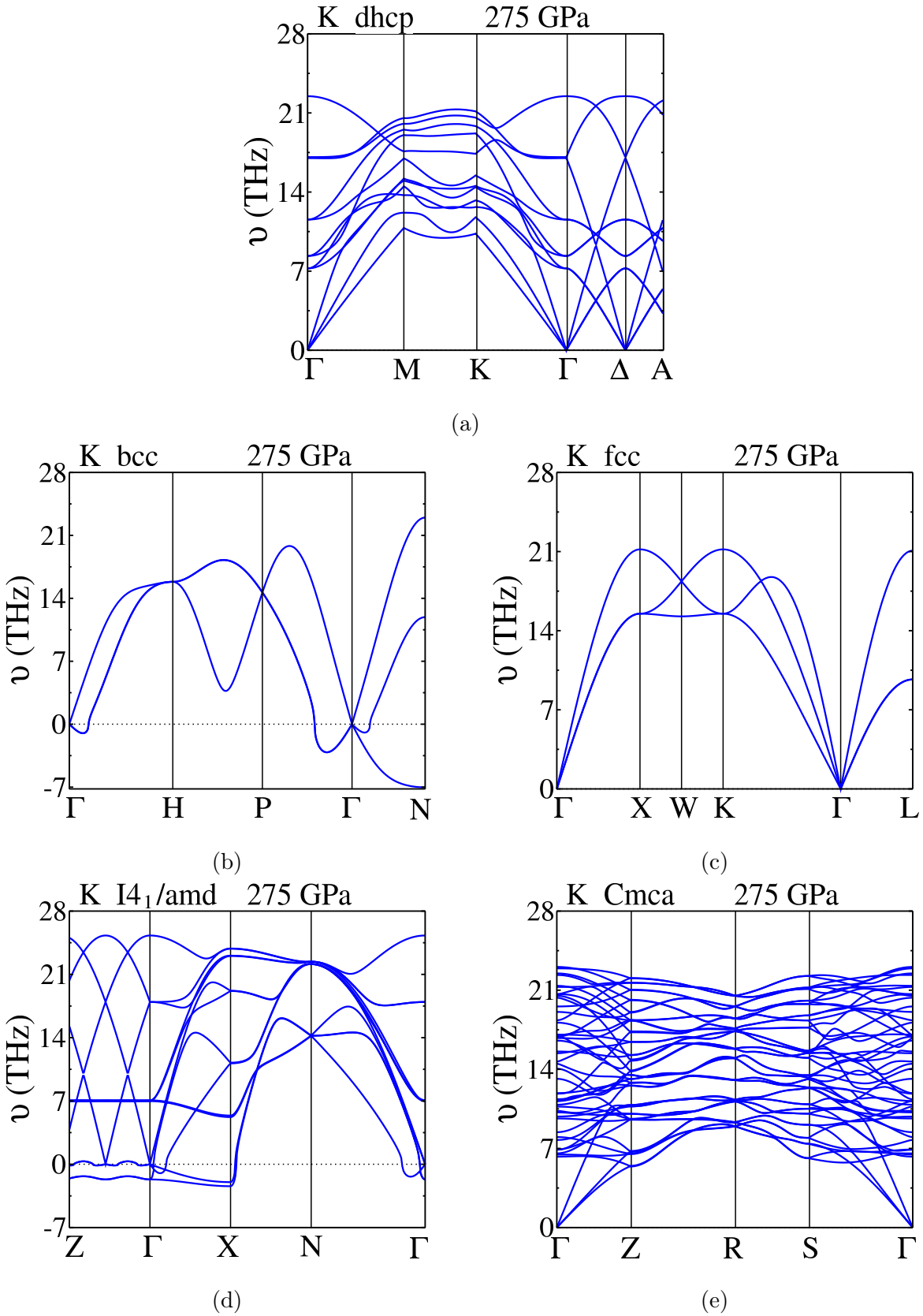


Figura 16 – Relação de dispersão de fônons do potássio sob pressão de 275 GPa para as estruturas $dhcp$, bcc, fcc, $I4_1/amd$ e $Cmca$.

CAPÍTULO 6

TRANSFORMAÇÕES ESTRUTURAIS E DISPERSÃO DE FÔNONS DO RUBÍDIO

Neste capítulo, calculamos os parâmetros de rede de equilíbrio das estruturas do rubídio com DFT para descrever algumas propriedades físicas. A principal delas, a energia, é usada para determinar a estrutura mais estável. Assim, a transformação de fase estrutural do rubídio sob alta pressão pode ser identificada mediante análise gráfica da diferença de energia por átomo de cada estrutura, para um dado volume, em relação a àquela tomada como referência ao longo de todo o volume estimado. As formas estruturais avaliadas são: bcc, fcc, $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$. Por fim, discutimos a dispersão de fônons do material admitindo diversas situações de compressão para avaliar a estabilidade do sistema sob o ponto de vista dinâmico e, quando necessário, recorremos à análise termodinâmica.

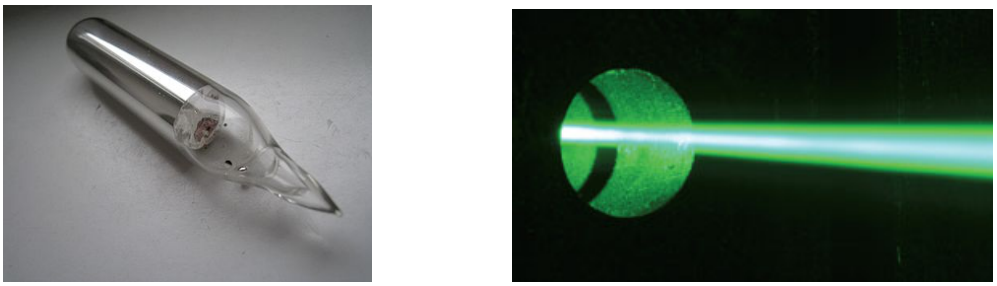
6.1 Análise estrutural do rubídio sob pressão

6.1.1 Introdução

Rubídio (Rb) é um metal alcalino leve, ligeiramente radioativo, seu número atômico é 37 e sua massa atômica é 85,5 u. Ele foi descoberto por Robert Bunsen e Gustav Kirchhoff em 1861, na Alemanha, e por vezes é utilizado como combustível espacial. No estado sólido apresenta-se como um metal macio, de coloração branco-prateada (Fig. 17a)[1]. Muito reativo, é o segundo elemento alcalino mais eletropositivo e pode ser encontrado no estado líquido à temperatura ambiente. Quando sofre combustão, produz uma chama de coloração violeta amarelada. Também já é possível obter um laser a partir do gás rubídio

[1] A Fig. 17a foi retirada do site https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/e9/Rubidiumsample.JPG/375px-ubidiumsample.JPG.

que, aprisionado em uma rede óptica, dá origem a um cristal fotônico (Fig. 17b)[2]. Cristais especiais produzidos a base de rubídio são usados em sistemas de telecomunicações de fibra óptica e equipamentos de visão noturna. Além disso, pode-se encontrar formas variantes do material na indústria vidreira, como por exemplo o carbonato de rubídio. Outra aplicação interessante é o preparo de soporíferos e sedativos e o tratamento de epilépticos, esses são os maiores benefícios alcançados na área da medicina a partir da manipulação de *Rb*.



(a) (b)

Figura 17 – (a) Amostra de Rubídio; (b) laser de rubídio.

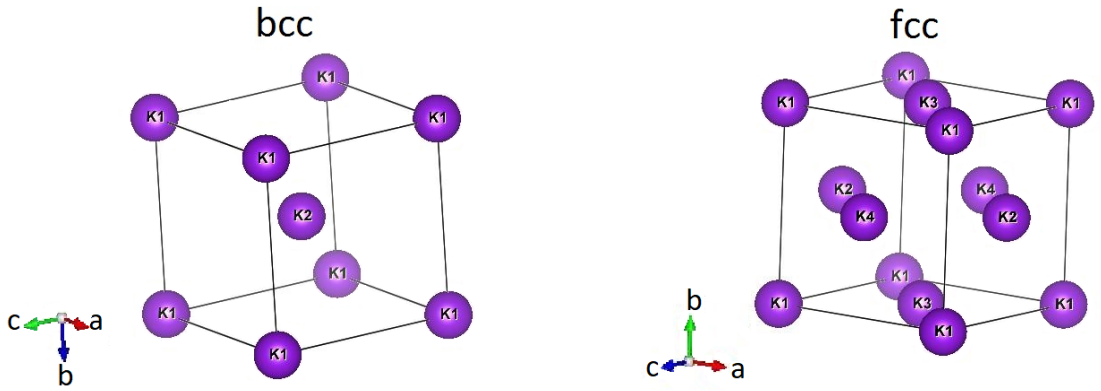
No que diz respeito à física de alta pressão, rubídio, assim como o potássio, desperta grande interesse em pesquisas [SLIWKO et al., 1996][XIE et al., 2008][DEGTYAREVA, 2014]. Em física de alta pressão, a preocupação é descobrir e compreender novas transformações em materiais. *Rb* está entre os metais alcalinos na qual as transformações de fase estrutural pós $-fcc$ são mais complexas, isso se deve ao significativo envolvimento dos elétrons d. Com o aumento gradativo de pressão, verifica-se que depois da fcc Rb surgem estruturas complexas tais como $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$ [OGANOV et al., 2008]. A forma de cada uma delas é mostrada na subseção seguinte.

6.1.2 Arranjos atômicos do Rb

Os arranjos atômicos das cinco estruturas do rubídio, similares as do potássio, encontram-se ilustrados aqui. Assim, pode-se tomar conhecimento da disposição dos átomos em cada célula e também do número de átomos que a compõe. A Fig 18 mostra as células unitárias das estruturas simples bcc e fcc, a Fig. 19 ilustra a célula primitiva da estrutura $dhcp$ e a célula unitária da estrutura $I4_1/amd$, e a Fig. 20 trás a representação da célula unitária da estrutura $Cmca$. As respectivas quantidades de átomos por célula dessas estruturas são: 2, 4, 4, 4 e 16, porém, neste trabalho, a rede das estruturas simples foi reproduzida a partir da célula primitiva.

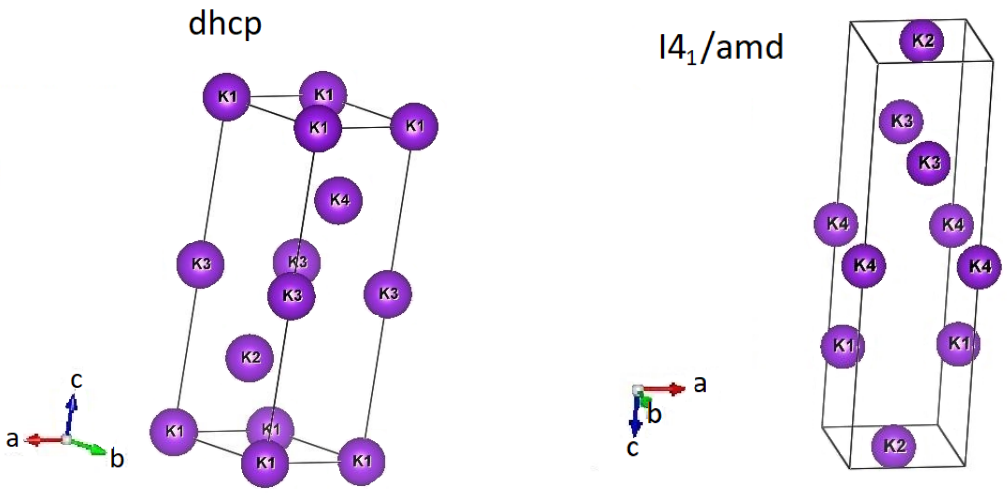
As estruturas também são exploradas ao longo dos pontos de alta simetria cujas coordenadas encontram-se especificadas no trabalho de Setyawan e Curtarolo [2010], logo podem ser consultadas facilmente.

[2] A Fig. 17b foi retirada do site http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/ 2012/03/014 -015_Tecnociencia_192-2.jpg?4f2883.



(a) (b)

Figura 18 – (a) Estrutura bcc; (b) estrutura fcc.



(a) (b)

Figura 19 – (a) Estrutura *dhcp*; (b) estrutura $I4_1/amd$.

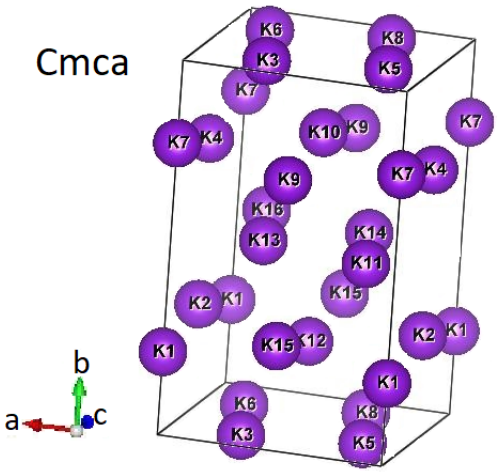


Figura 20 – Estrutura Cmca.

6.1.3 Parâmetros de rede de equilíbrio e transformação de fase estrutural do rubídio

Calcular parâmetros de rede de equilíbrio ou determinar transformações de fase estrutural de metais sob pressão usando DFT, são tarefas que requerem o uso de um código computacional eficiente. Diante disso, operamos com o *software* QUANTUM ESPRESSO (tão eficaz quanto o VASP) para calcular a energia total do rubídio desde as condições ambientes até altas pressões.

Como no Cap. 5, otimizamos cada estrutura determinando o número de pontos k e a energia de corte do material (para o rubídio temos $600\,eV$) baseando-se na condição de energia mínima. Com isso, determinamos uma coleção de pares ordenados (E, V) para uma dada estrutura aplicando a teoria do funcional da densidade e, com o auxílio da EOS - *Natural strain 4th-order*, determinamos o parâmetro de rede de equilíbrio $a_0 = 5,519$ Å para a estrutura *bcc* do rubídio. Esse valor difere aproximadamente 1% da medida experimental $a_0 = 5,700$Å [CANNON, 1974], o que é perfeitamente expressivo. Também calculamos as seguintes razões para o rubídio: $c/a = 3,641$ $(I4_1/amd)$, $c/a = 1,006$ $(Cmca)$ e $c/a = 3,264$ $(dhcp)$.

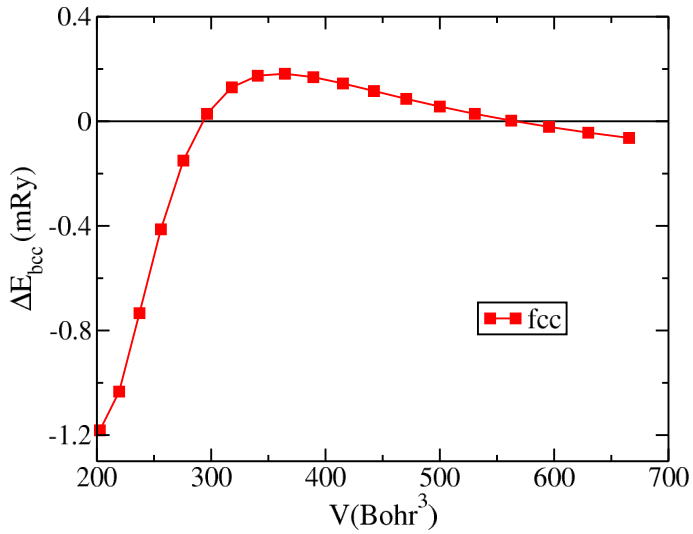


Figura 21 – Diferença de energia total por átomo versus volume do Rb tomando *bcc* como referência. A transição de fase ocorre à pressão de $6,3\,GPa$ $(V = 290\,Bohr^3)$.

A Fig. 21 mostra a diferença de energia entre as estruturas *bcc* e fcc do rubídio num dado volume, assumindo a referência *bcc*. A transformação de fase $bcc \longrightarrow fcc$ com DFT ocorre em $6,3\,GPa$ e o valor experimental é $7,0\,GPa$ [DEGTYAREVA, 2013].

Na Fig. 22 mostramos a diferença de energia de cada estrutura pós - fcc do rubídio em relação a referência fcc, num dado volume. As análises são feitas a partir de $6,3\,GPa$, momento em que a fcc Rb é tida como a estrutura mais estável teoricamente. Ela permanece nessa condição até $19\,GPa$ ($V = 209\,Bohr^3$) quando a estrutura $I4_1/amd$ tem sua estabilidade confirmada. Com o volume diminuindo gradativamente, em $48\,GPa$ ($117\,Bohr^3$) a estrutura $Cmca$ torna-se a mais estável por ter a menor energia e só perde essa condição em $88\,GPa$ ($82\ Bohr^3$). A partir daí, a estrutura *dhcp* assume a forma cristalina e assim permanece. Para sintetizar as informações obtidas a partir do gráfico, temos a seguinte sequência de transformação de fase do rubídio sob alta pressão obtida com auxílio da equação de estados *Natural Strain 4th-order*.

$$fcc \xrightarrow{19\,GPa} I4_1/amd \xrightarrow{48\,GPa} Cmca \xrightarrow{88\,GPa} dhcp.$$

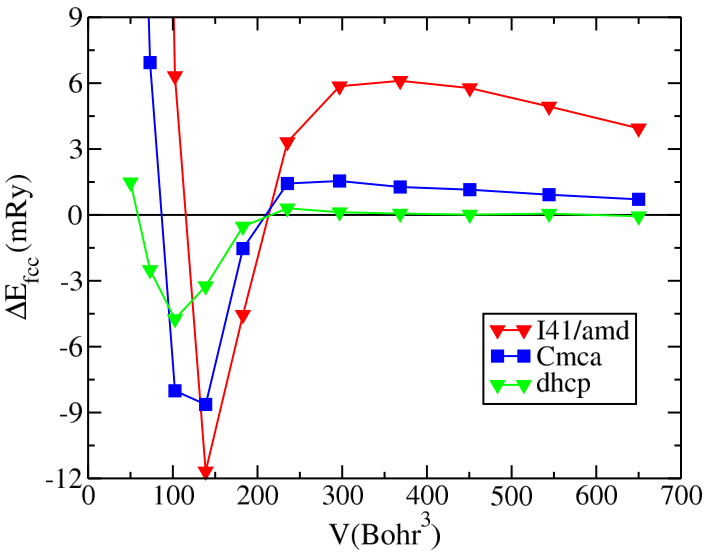


Figura 22 – Diferença de energia total por átomo versus volume do Rb tomando a fase fcc como referência.

De acordo com a sequência experimental de transformação de fase estrutural do Rb, tem-se [DEGTYAREVA, 2013]:

$$fcc \xrightarrow{20\,GPa} I4_1/amd \xrightarrow{48\,GPa} Cmca.$$

Nota-se que nossos dados estão em ótimo acordo com os dados obtidos experimentalmente, tanto quantitativamente como qualitativamente. Além disso, conseguimos prever uma transformação de fase estrutural $Cmca \longrightarrow dhcp$ à pressão de $88\,GPa$ e isso é um grande avanço dentro do estudo de alta pressão do metal alcalino Rb. Portanto, há uma contribuição substancial do nosso trabalho para a ciência.

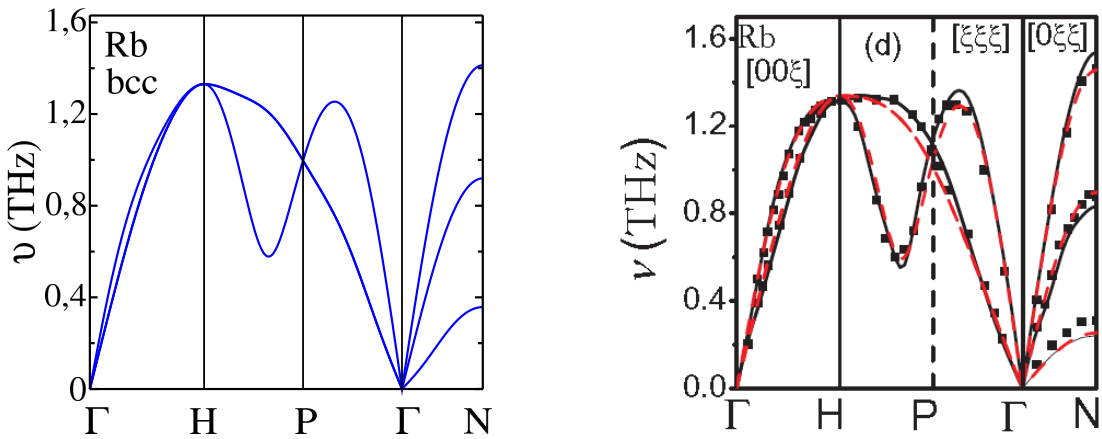
6.2 Relação de dispersão de fônons do Rubídio

Nesta seção, os cálculos de dinâmica de rede são realizados aplicando-se o método de resposta linear dentro da teoria da perturbação funcional da densidade (DFPT). O cálculo da resposta linear é executado pelo código QUANTUM-ESPRESSO com a utilização do pseudopotencial ultrasoft. Tendo em vista a relevância do estudo de análises de fônons [XIE et al., 2008], exploramos as estruturas do rubídio em condições ambientes e depois calculamos a relação de dispersão de fônons desse metal sob alta pressão.

6.2.1 Resultados para condições ambientes

A busca por corroborar resultados que estão publicados na literatura é uma prática comum entre os pesquisadores teóricos da física. Assim sendo, a relação dispersão de fônons da estrutura *bcc* do rubídio, à pressão nula, é discutida aqui considerando-se o volume de equilíbrio por átomo de Rb, $V_0 = 567,32\,Bohr^3$, obtido com pseudopotencial ultrasoft mediante a aplicação da DFT.

Na Fig. 23a divulgamos nosso resultado do espectro de fônons da estrutura *bcc Rb* à pressão nula e temperatura ambiente. A Fig. 23b [XIE et al., 2008] mostra as curvas teóricas de dispersão de fônons calculadas pelas abordagens DFPT (pseudopotencial GGA), o método de cálculo direto de supercélulas SC e os dados experimentais de dispersão de nêutrons inelásticos para o Rubídio (*bcc*) em condições ambientes. Note que há boa concordância entre nossos resultados e os demais, portanto, seguimos avaliando o comportamento vibracional das outras estruturas nas mesmas condições.



(a) (b)

Figura 23 – Relação de dispersão de fônons da estrutura *bcc* do rubídio em condições ambientes: (a) este trabalho e (b) outros trabalhos: frequências de fônons calculadas com DFPT (linhas sólidas pretas), SC (linhas tracejadas vermelhas) e dados experimentais (quadrado sólido).

A relação de dispersão de fônons das demais estruturas do rubídio, em condições ambientes, é ilustrada na Fig. 24. Nota-se que as estruturas $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$ apresentam frequências imaginárias mostrando que as mesmas são instáveis nessas condições. Por outro lado, a fcc Rb dá indicação de ser metaestável em relação a bcc Rb. Isso é comprovado quando analisamos a entalpia: $\triangle H_{Rb}^{fcc/bcc} = H_{Rb}^{fcc} - H_{Rb}^{bcc} > 0$, onde $\triangle H_{Rb}^{fcc/bcc}$ é a variação da entalpia entre as fases fcc e bcc do Rb. Esses resultados confirmam a estrutura bcc como a mais estável à pressão nula.

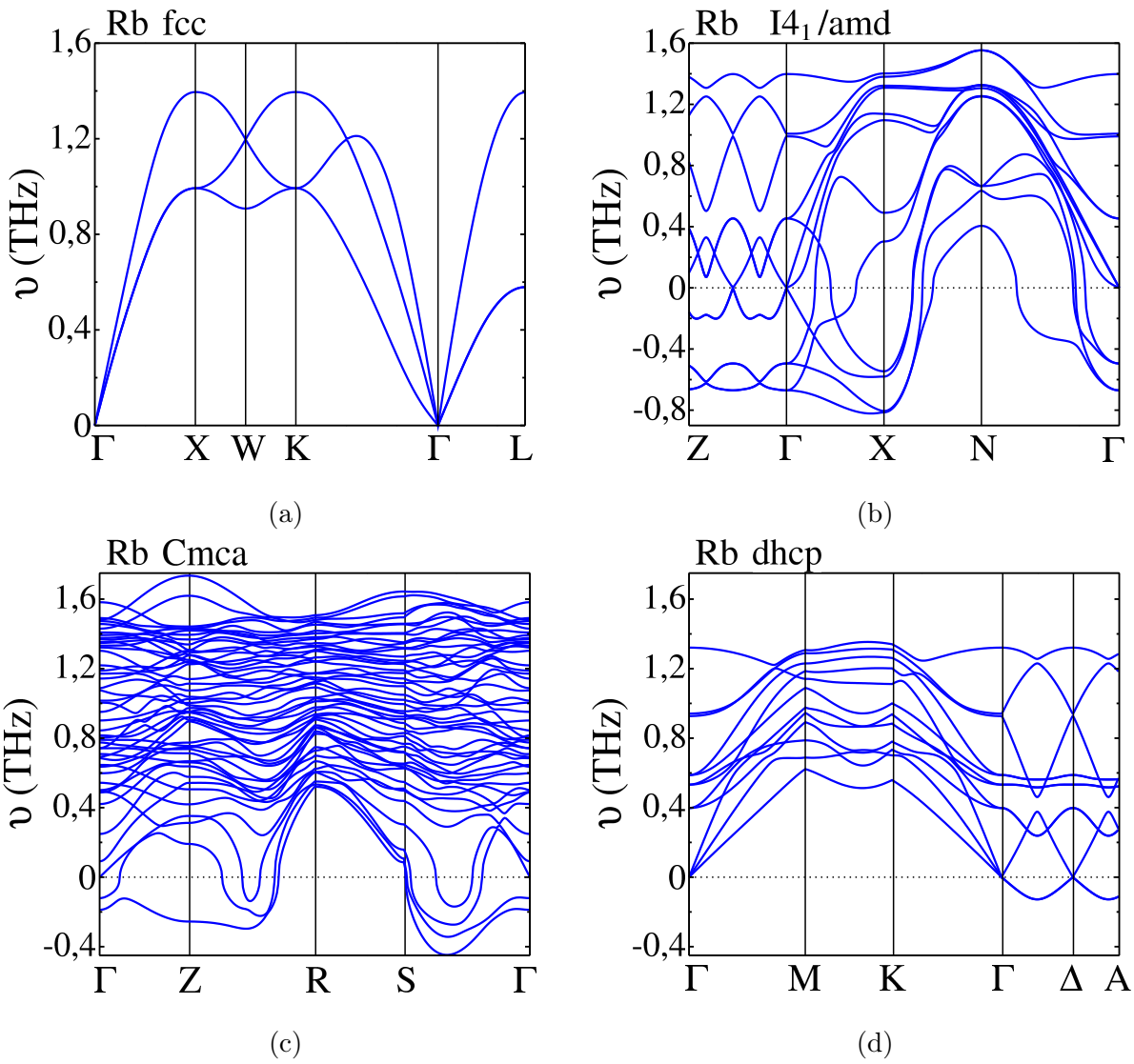


Figura 24 – Relação de dispersão de fônons do rubídio em condições ambientes das estruturas fcc, $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$.

6.2.2 Resultados para altas pressões

A Tab.2 especifica a relação entre pressão e volume das estruturas do rubídio. Os resultados foram obtidos com auxílio da equação de estados EOS - *Natural strain 4th-order* e são importantes para entender o quanto o volume sofre redução quando pretende-se

determinar o comportamento vibracional do material até pressões próximas de $100\,GPa$. Pode-se perceber, por exemplo, que o volume da estrutura *bcc* Rb à $95\,GPa$ chega a aproximadamente 15% de V_0. Do ponto de vista experimental, isso deve exigir amplos esforços mas não é algo impraticável, haja vista que já é possível operar com equipamentos capazes de exercer pressões superiores a essa magnitude [DUBROVINSKAIA et al., 2016].

Pressão (GPa)	Volume por átomo ($Bohr^3$)				
	bcc	*fcc*	$I4_1/amd$	*Cmca*	*dhcp*
14	207,94	208,13	204,23	204,72	207,39
40	128,89	129,00	130,65	125,50	126,60
60	104,98	105,11	109,79	102,18	102,34
95	82,22	82,38	89,79	80,19	79,29

Tabela 2 – Relação entre pressão e volume das estruturas do rubídio

A Fig. 25 ilustra a relação de dispersão de fônons das estruturas do rubídio à $14\,GPa$. Observando as Figs. 25b e 25c, nota-se que as estruturas *bcc* e $I4_1/amd$ são instáveis devido a presença de frequências imaginárias. Embora as fases *Cmca* Rb (Fig. 25d) e *dhcp* Rb (Fig. 25e) sejam dinamicamente estáveis, elas superam a fase *fcc* Rb por terem maiores entalpias, isso determina a estabilidade da estrutura *fcc* em $14\,GPa$.

A Fig. 26 mostra, em sequência, a relação de dispersão de fônons das estruturas do rubídio, $I4_1/amd$, *bcc*, *fcc*, *Cmca* e *dhcp*, em $40\,GPa$. Verifica-se que das cinco estruturas estudadas, duas são instáveis dinamicamente, *bcc* (Fig. 26b) e *dhcp* (Fig. 26e). Por outro lado, têm-se três estruturas que só apresentam frequências de fônons positivas (Fig. 26a, Fig. 26c e Fig. 26d) e necessitam ser avaliadas segundo o ponto de vista termodinâmico. Nesse contexto, verificamos que a $I4_1/amd$ Rb detém a menor entalpia e, portanto, tem maior probabilidade de ser encontrada na forma cristalina à $40\,GPa$.

As Figs. 27b e 27d revelam, sequencialmente, frequências imaginárias na curva de dispersão de fônons das estruturas *bcc* e $I4_1/amd$ do rubídio à $60\,GPa$, logo, elas são instáveis. Com relação as demais estruturas, cujas frequências de fônons mantêm-se positivas (Fig. 27a, Fig. 27c e Fig. 27e), a análise da diferença de entalpia das fases *fcc* e *dhcp* em relação a *Cmca* atesta os seguintes resultados: $\triangle H_{Rb}^{fcc/Cmca} > 0$ e $\triangle H_{Rb}^{dhcp/Cmca} > 0$. Portanto, as fases *fcc* Rb e *dhcp* Rb são metaestáveis em relação a fase *Cmca* Rb. Isso prova que a estrutura *Cmca* é a mais estável à $60\,GPa$.

Na Fig. 28, ilustramos a curva de dispersão de fônons de cada estrutura do rubídio à $95\,GPa$. Podemos perceber que apenas duas delas são instáveis dinamicamente, *bcc* e $I4_1/amd$. As outras, que contêm somente frequências positivas, são avaliadas a partir de argumentos termodinâmicos. A *dhcp* Rb tem a menor entalpia, portanto, teoricamente, ela é mais propícia de ser encontrada na forma cristalina à $95\,GPa$.

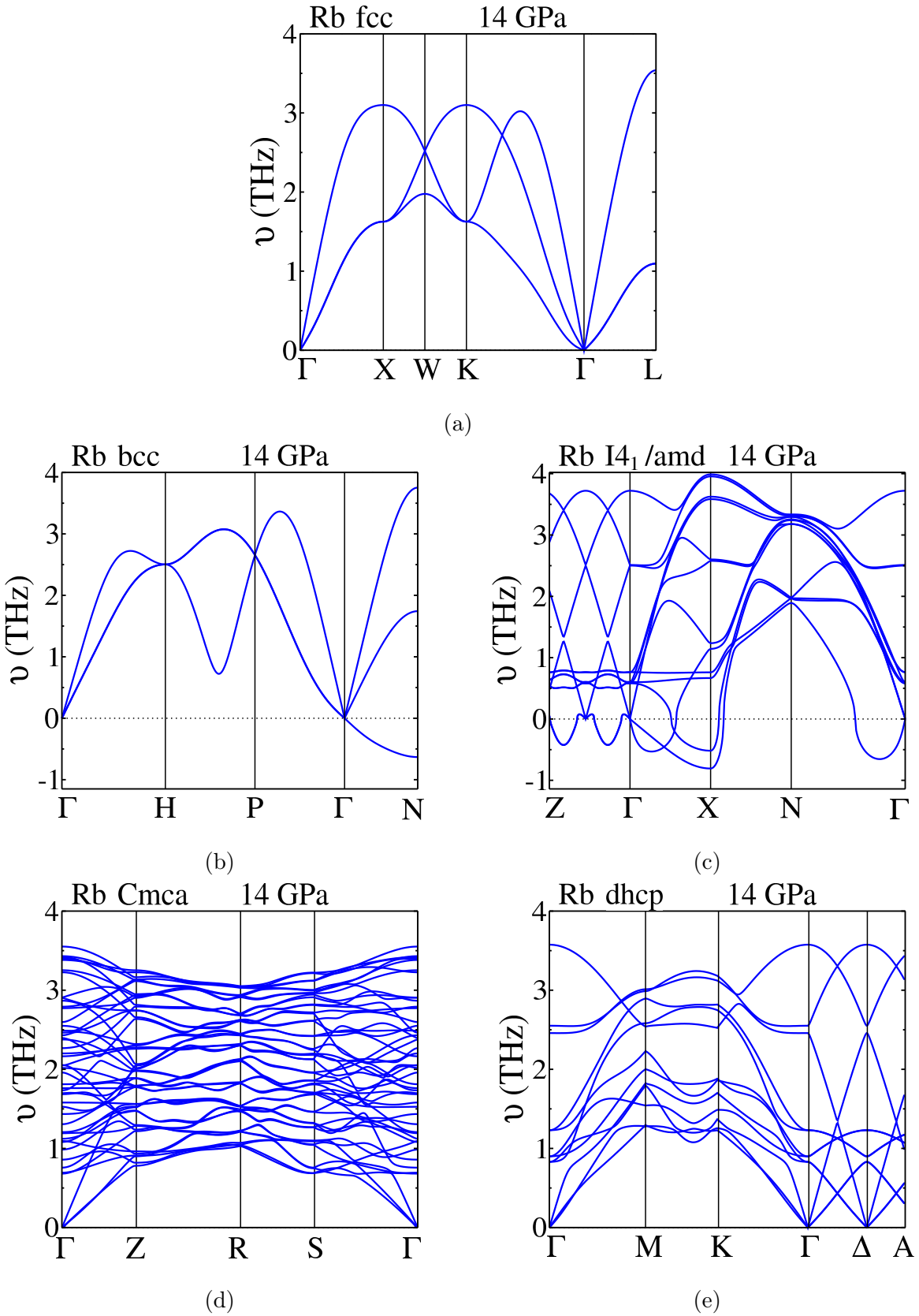


Figura 25 – Relação de dispersão de fônons do rubídio sob pressão de 14 GPa para as estruturas fcc, bcc, $I4_1/amd$, $Cmca$ e $dhcp$.

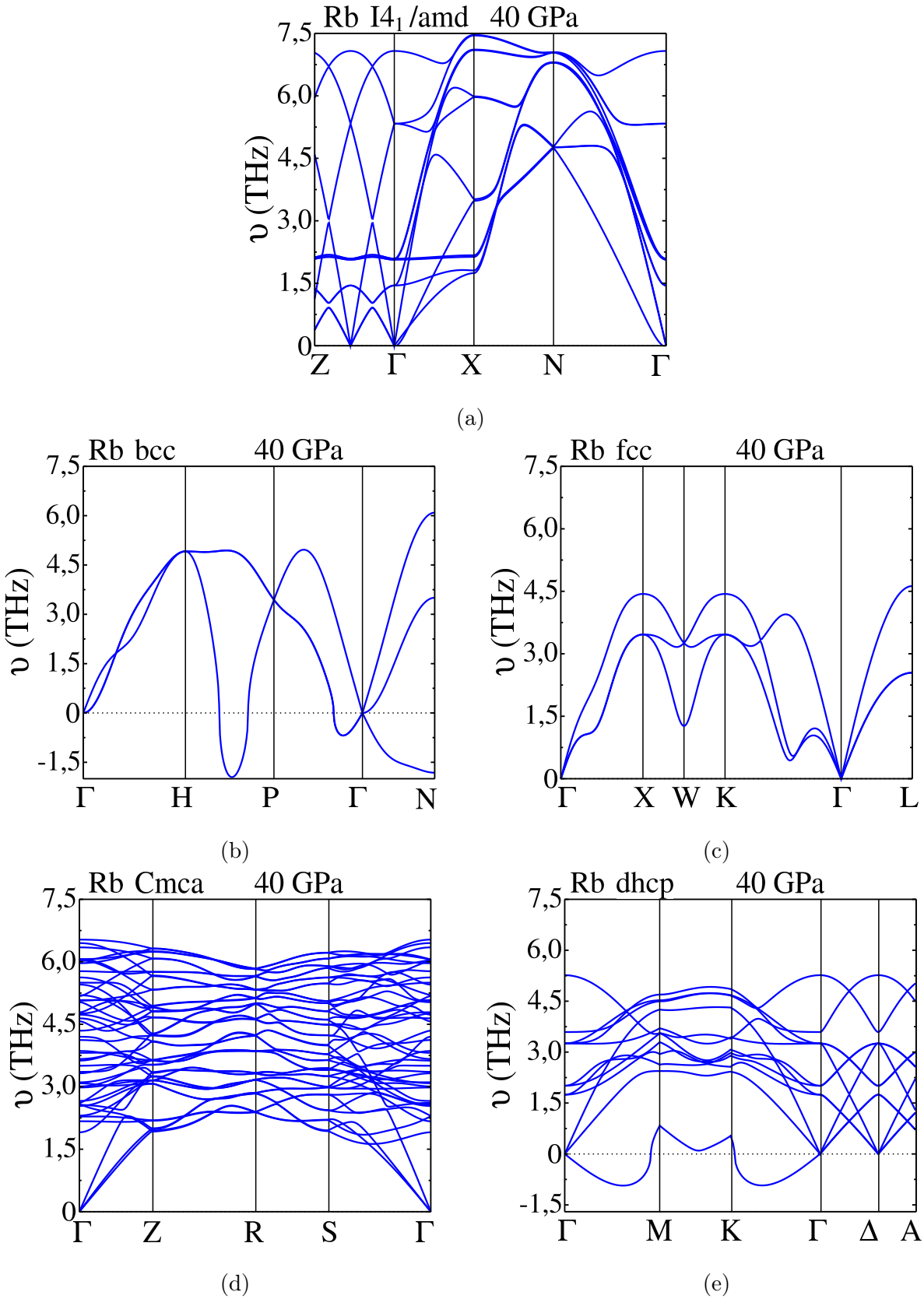


Figura 26 – Relação de dispersão de fônons do rubídio sob pressão de 40 GPa para as estruturas $I4_1/amd$, bcc, fcc, $Cmca$ e $dhcp$.

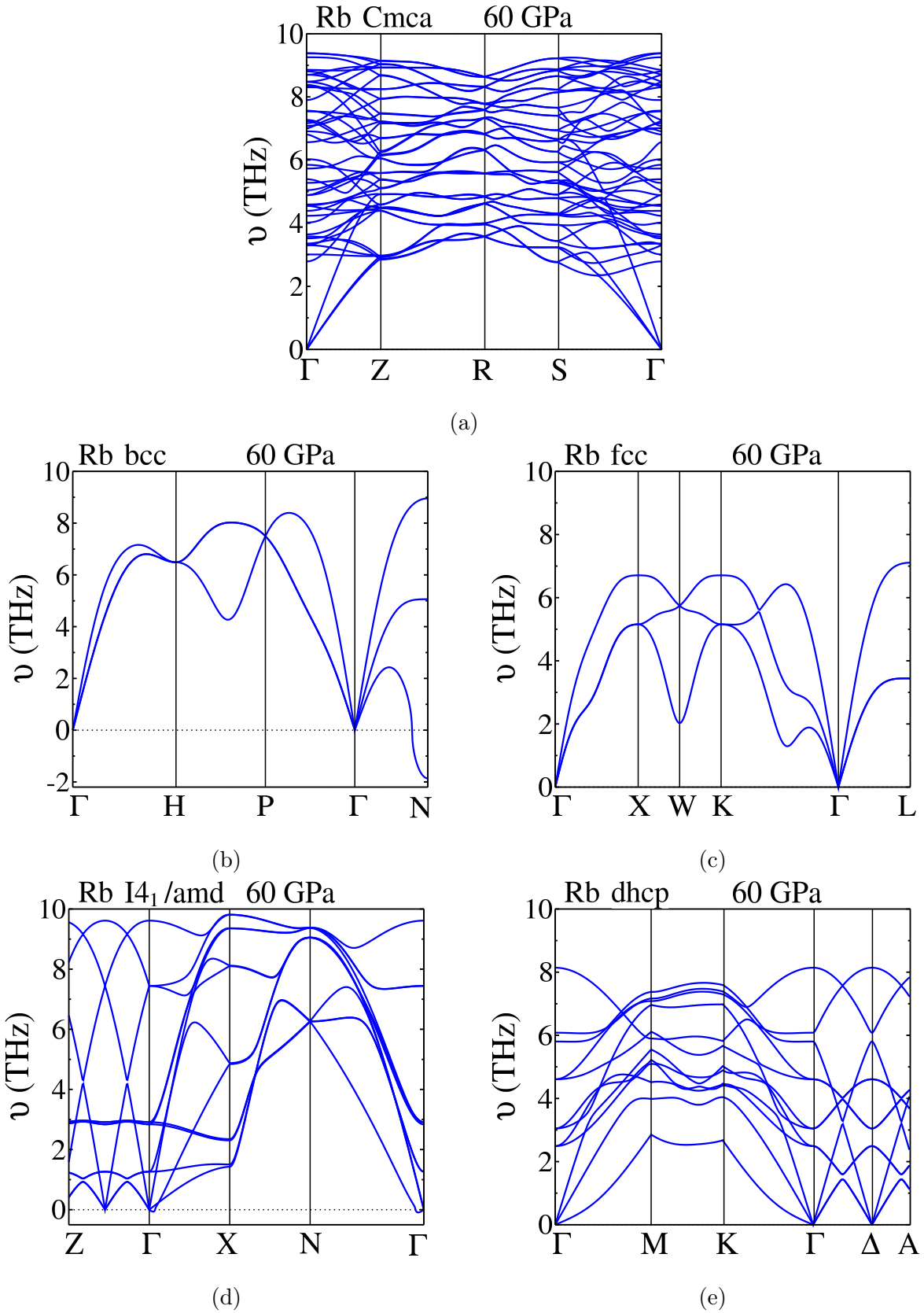


Figura 27 – Relação de dispersão de fônons do rubídio sob pressão de 60 GPa para as estruturas $Cmca$, bcc, fcc, $I4_1/amd$, e $dhcp$.

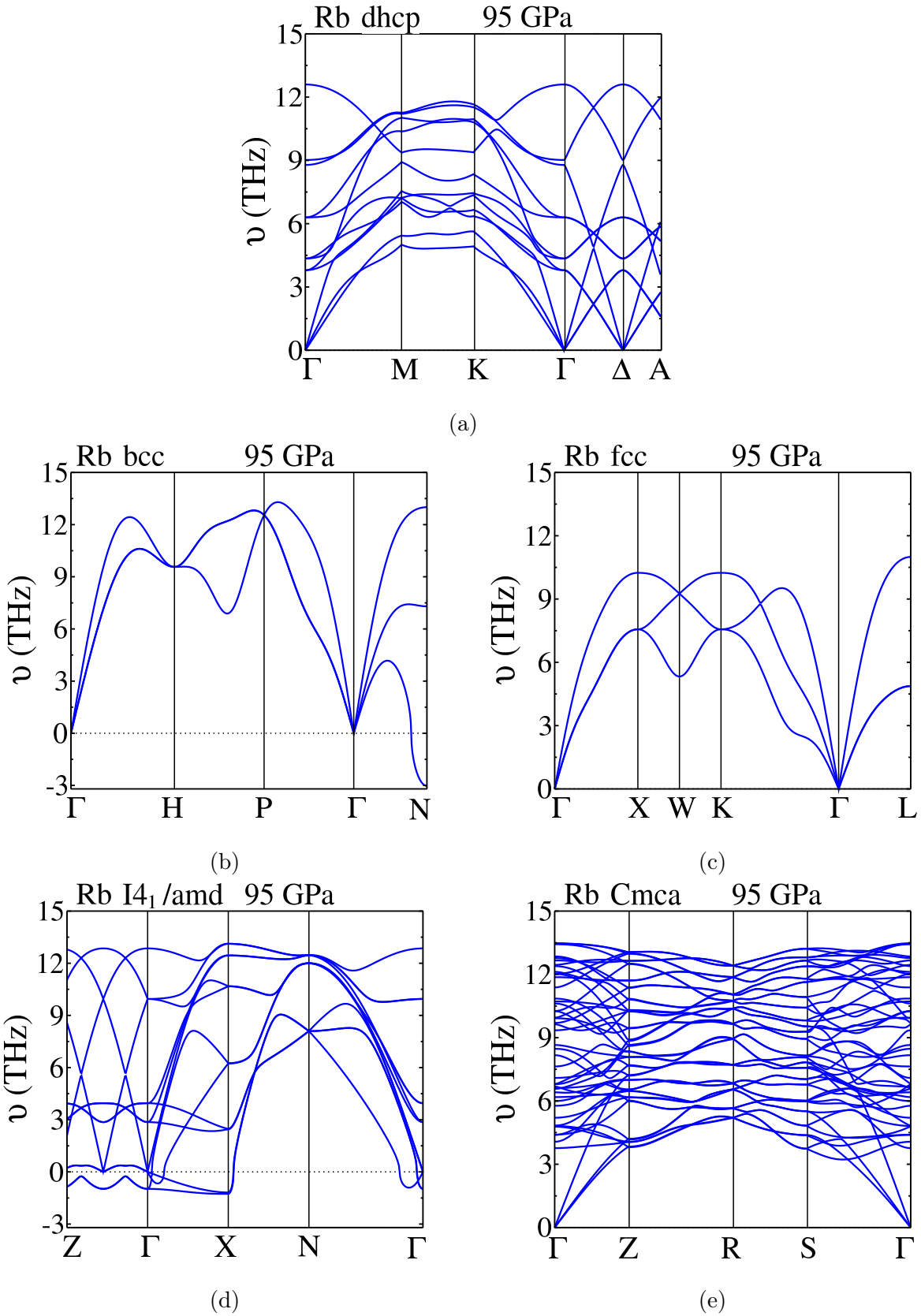


Figura 28 – Relação de dispersão de fônons do rubídio sob pressão de 95 GPa para as estruturas $dhcp$, bcc, fcc, $I4_1/amd$ e $Cmca$.

CAPÍTULO 7

TRANSFORMAÇÕES ESTRUTURAIS E DISPERSÃO DE FÔNONS DO OURO

7.1 Análise estrutural e eletrônica do ouro

7.1.1 Introdução

O elemento químico Au (ouro), de número atômico 79 e massa atômica igual a 197 u, pertence à classe dos metais de transição; seu nome originou-se do termo latino *aurum* que significa brilhante e sua localização na tabela periódica é determinada pelo grupo 11 e período 6. Na sua forma mais pura, o ouro apresenta-se como um metal ligeiramente amarelo-avermelhado e, além de brilhante, é macio, denso, maleável e dúctil. Além de ser uma ótima fonte de investimento comercial e de grande utilidade industrial, Au é conhecido como o mais nobre de todos os metais [1] [HAMMER; NORSKOV, 1995] [DUBROVINSKY et al., 2007], logo, desperta nosso interesse em compreender suas propriedades eletrônicas e estruturais em condições ambientes e alta pressão. Na ciência de alta pressão, fatores como sua inércia química, estabilidade da estrutura cristalina, grande compressibilidade isotérmica e eficiente propriedades de espalhamento de raios – x [ISHIKAWA et al., 2013] justificam o olhar mais atento para esse metal de modo a estimular à produção de novas tecnologias a partir de uma melhor compreensão de suas propriedades físicas.

A maioria dos elementos metálicos cristalizam nos arranjos de cristais simples, tais como cúbico de corpo centrado (bcc), cúbico de face centrada (fcc) ou hexagonal compacta (hcp), sobretudo em condições ambientes [DEGTYAREVA, 1970]. Nessas condições, o ouro cristaliza-se na fase estrutural fcc e sua alta estabilidade é mantida até pelo menos $182\,GPa$

[1] Os metais nobres são resistentes à corrosão e à oxidação no ar úmido (ao contrário da maioria dos metais comuns). Entre os metais quimicamente nobres estão: rutênio (Ru), Ródio (Rh), paládio (Pd), prata (Ag), ósmio (Os), irídio (Ir), platina (Pt) e ouro (Au).

[ISHIKAWA et al., 2013], razão pela qual tem atraído muito interesse dos pesquisadores. Consequentemente, a busca por fases pós-fcc tem sido realizada por meio de muitas experiências de choque e com células de bigornas de diamante, além de cálculos *ab initio*. Aqui, admitimos o uso da DFT para verificar essas transformações mostrando que é possível obter o ouro cristalizando-se na fase estrutural *dhcp* por compressão.

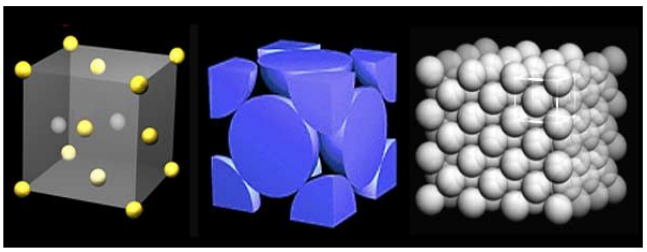


Figura 29 – Estrutura fcc - cúbica de face centrada.

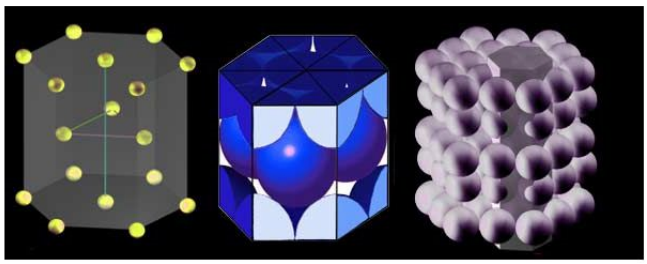
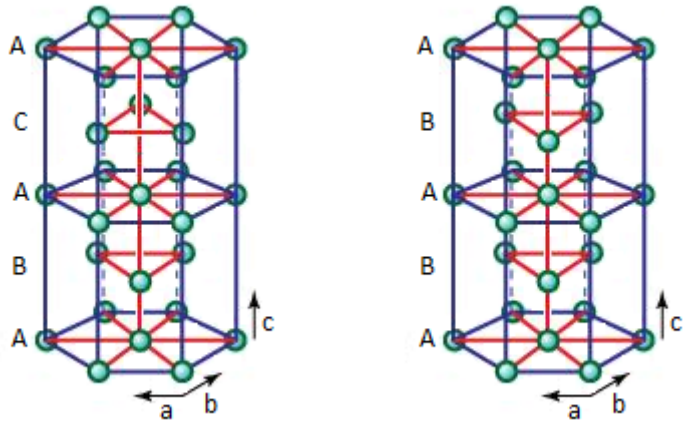


Figura 30 – Estrutura *hcp* - hexagonal compacta.



(a) (b)

Figura 31 – Ilustração que mostra a diferença entre as células unitárias das estruturas (a) *dhcp* - hexagonal compacta dupla e (b) *hcp* - hexagonal compacta.

Aqui ilustramos as formas estruturais do ouro: fcc na Fig. 29 (quatro átomos por célula unitária), *hcp* na Fig. 30 [2] (seis átomos por célula unitária) e, por último, a *dhcp* ao

[2] As figura foram retiradas do site https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/metallic_structures.htm

lado da *hcp*, na Fig. 58, [3] para facilitar a percepção da diferença entre as duas estruturas observando o posicionamento dos átomos da segunda camada (de cima para baixo) nas duas figuras, ou seja, as respectivas camadas C e B. Um detalhe: a Fig. 31a contém apenas uma célula unitária enquanto a Fig. 58b possui duas células unitárias idênticas dispostas uma sobre a outra.

7.1.2 Propriedades eletrônicas das estruturas fcc e hcp do ouro

Iniciamos o processo de investigação do ouro avaliando o parâmetro de rede de equilíbrio (a_0) da estrutura fcc usando DFT. A Fig. 32 mostra nosso resultado, $a_0 = 4,17$ Å, que difere da medida experimental $a_0 = 4,08$ Å em cerca de 1%, confirmando a eficácia dessa técnica.

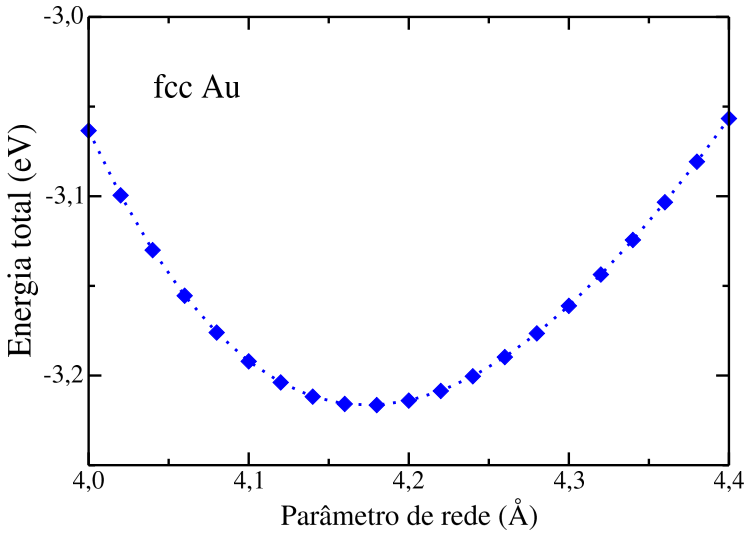


Figura 32 – Energia total por átomo em função do parâmetro de rede da estrutura fcc Au usando DFT. O parâmetro de rede de equilíbrio calculado é $a_0 = 4,17$ Å.

Na etapa seguinte, determinamos o parâmetro $a_0 = 4,16$ Å para a estrutura *hcp* e $a_0 = 4,42$ Å para a estrutura *dhcp* do ouro. Também fizemos várias simulações para determinar a relação c/a da estrutura *hcp* Au, entretanto, mostramos na Fig. 33 as curvas que apresentaram as menores energias entre todas. Podemos observar que, com a teoria do funcional da densidade, essa estrutura possui a razão de equilíbrio $[c/a]_0 = 1,675$ visto que o número de pontos k deriva de malhas $15 \times 15 \times 13$. Um processo semelhante foi realizado para a estrutura *dhcp* Au na qual concluímos que a razão de equilíbrio da mesma vale $[c/a]_0 = 3,325$.

[3] Figura retirada e adaptada do site https://www.britannica.com/science/rare-earth-element/Processing-ores

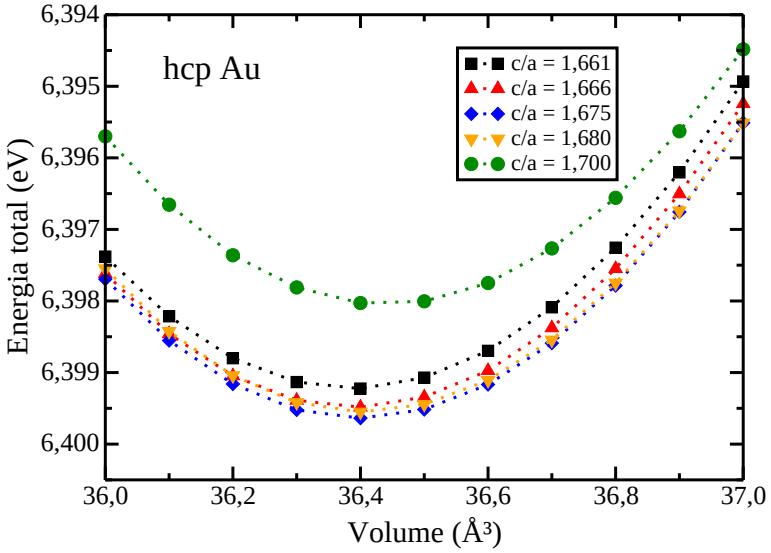


Figura 33 – Energia total por átomo versus volume da estrutura *hcp* Au, para um dado valor c/a usando DFT. A razão de equilíbrio $[c/a]_0 = 1,675$ foi calculada para essa estrutura.

A Fig. 34 mostra a densidade de estados (DOS) versus $E - E_F$ das estruturas fcc e *hcp* do ouro, em condições ambientes. Note que, nos dois casos, o nível de Fermi (linha vermelha pontilhada) encontra-se sobre uma região na qual os estados estão ocupados (banda de condução), isso confirma sua posição entre os metais.

A Fig. 35 mostra a estrutura de bandas do ouro numa rede fcc em condições ambientes. Note que o metal apresenta um maior número de bandas na região aproximada de -7 até $-1,5\,eV$, assim será mais fácil encontrar o elétron nessa faixa. Além disso, como previsto, o nível de Fermi [4] está dentro de pelo menos uma banda. Também observa-se que o ponto de mais alta simetria traduz a conhecida função energia livre $E = \hbar^2 k^2/2m_e$ (parábola com vértice em Γ), onde $\hbar$ representa a constante de Plank dividida 2π, e m_e é a massa do elétron.

A Fig. 36 mostra a estrutura de bandas do ouro numa rede *hcp* em condições ambientes. As características metálicas também se fazem presentes e percebe-se a mesma faixa de -7 até $1,5\,eV$ com uma maior concentração de bandas, isso vai de encontro com a informação descrita na densidade de estados da estrutura. Enfim, existe poucas variações de energia entre as estruturas fcc e *hcp*. Se isso tiver relação com a existência de fases metaestáveis nesse metal, será um ponto a ser investigado.

[4] A Energia de Fermi é a energia do nível ocupado mais energético em um sistema quântico fermiônico à temperatura correspondente ao zero absoluto.

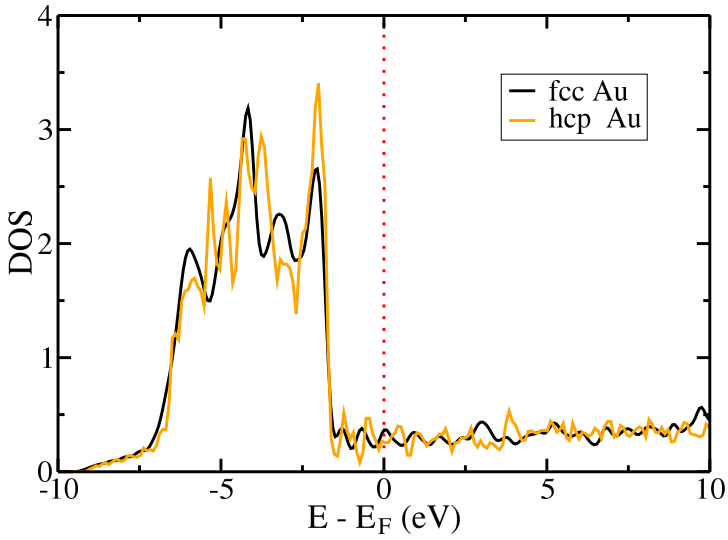


Figura 34 – DOS versus $E - E_F$ das estruturas fcc (curva preta) e hcp (curva laranja) do ouro em condições ambientes. Onde E é a energia total do sistema, e E_F é a energia de Fermi.

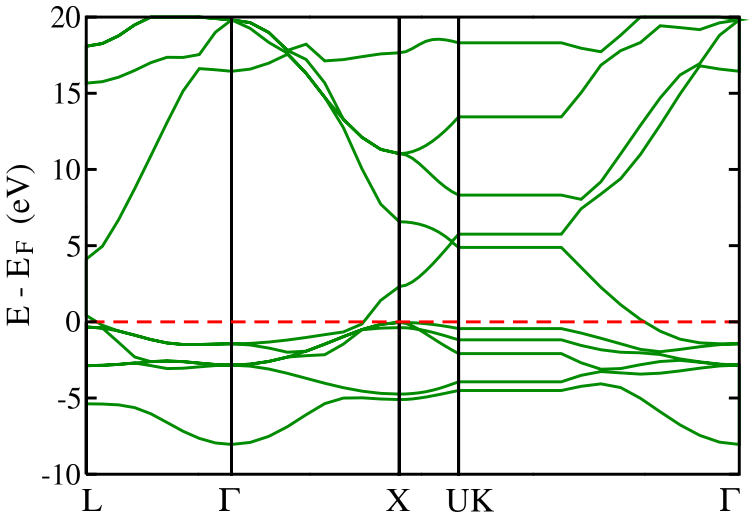


Figura 35 – Estrutura de bandas da estrutura fcc Au em condições ambientes.

7.2 Transição de fase induzida por pressão do ouro

Estudos de transformação de fase estrutural do ouro sob pressão vêm sendo alvo de pesquisas há várias décadas [BATANI et al., 2000][DEWAELE et al., 2004]. Como mencionado anteriormente, experimentos comprovaram que a estabilidade da fase sólida do ouro numa estrutura fcc é mantida até pressões próximas de $180\,GPa$. Todavia, trabalhos

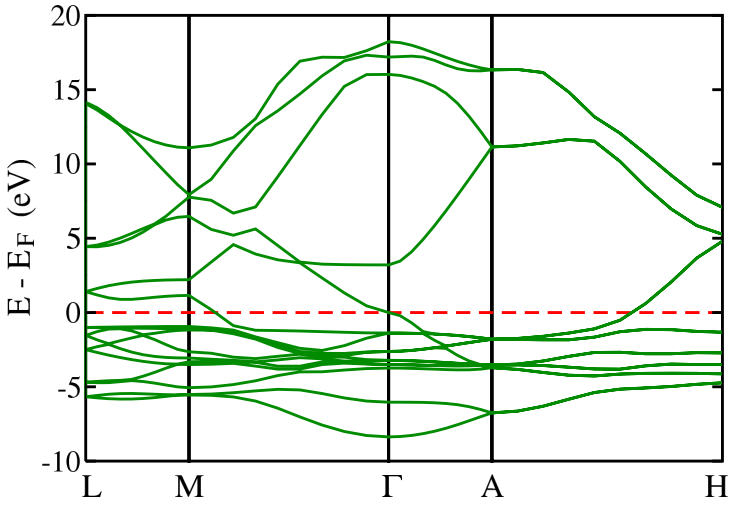


Figura 36 – Estrutura de bandas da estrutura *hcp* Au em condições ambientes.

envolvendo células de bigornas de diamante (DAC) atestaram que essa estabilidade seria rompida em $240\,GPa$ de forma que o ouro passaria a exibir o perfil de uma estrutura compacta (*hcp*) [DUBROVINSKY et al., 2007]. Isso ocorreu um ano depois da pesquisa de Dubrovinsky et al. [2006] presumir a possibilidade da existência de fases pós-fcc ao redor $250\,GPa$ embora ela não tivesse sido completamente determinada. Entretanto, a estrutura hexagonal compacta dupla (*dhcp*) é, energeticamente, reconhecida como a melhor candidata à fase pós-fcc mediante cálculos *ab initio* enquanto os padrões experimentais XRD elegem *hcp* como a fase pós-fcc mais provável. Além disso, a entalpia da *hcp* é mais alta em aproximadamente $0,2\ meV/átomo$ do que a *dhcp* mesmo em $500\,GPa$, e a partir da extrapolação das duas curvas de entalpia, espera-se que a fase *hcp* seja estável somente acima de $800\,GPa$ [ISHIKAWA et al., 2013]. Também já foi prescrito por meio de cálculos *ab initio* que esse metal, sob efeitos relativísticos, deva assumir o comportamento da estrutura *hcp* a partir de $265\,GPa$ [DUBROVINSKY et al., 2006]. Enfim, informações sobre as estruturas cristalinas do ouro em condições de alta pressão são controversas, logo, estudos adicionais ainda são necessários para resolver a questão acima completamente. Diante desses fatos, insistimos em investigar as transições de fase do ouro sob pressão aplicando o método dos pseudopotenciais e, em seguida, abordamos o comportamento das vibrações cristalinas.

A Fig. 37 mostra a diferença de energia interpolada $\triangle E_{fcc}$ (por átomo) versus volume, das fases *hcp* e *dhcp* em relação a referência fcc do ouro sob compressão, em condições não-relativísticas, usando o código computacional VASP com DFT. Nota-se a existência de dois pontos importantes que determinam as transições de fase: o ponto P_1 define a transição de fase estrutural $fcc \longrightarrow dhcp$ do ouro em $580\,GPa$ $(63,5\,Bohr^3)$ e o

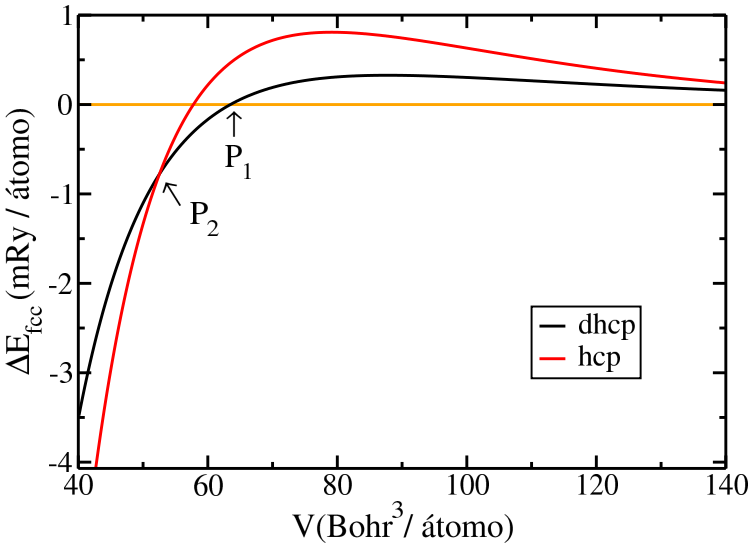


Figura 37 – Diferença de energia por átomo versus volume, das fases *hcp* e *dhcp* em relação a referência fcc do ouro sob compressão, a partir de dados interpolados em condições não-relativísticas. A energia de corte é $600\,eV$, o pseudopotencial usado é $GGA - PBE$ e número de pontos k corresponde a uma rede de dimensões $41 \times 41 \times 41$.

ponto P_2, a transição $dhcp \longrightarrow hcp$ em $1280\,GPa$ $(52,5\,Bohr^3)$. Assim,

$$fcc \overset{580\,GPa}{\longrightarrow} dhcp \overset{1280\,GPa}{\longrightarrow} hcp.$$

Também avaliamos as transformações de fase do ouro de um outro ponto de vista: a Fig. 38 mostra a diferença de energia $\triangle E_{fcc}$ (por átomo) versus volume, das fases *hcp* e *dhcp* em relação a referência fcc do ouro sob compressão , em condições relativísticas, usando o código computacional QUANTUM ESPRESSO com DFT. A sequência de transformação de fase estrutural a seguir ilustra aos nossos resultados:

$$fcc \overset{480\,GPa}{\longrightarrow} dhcp \overset{725\,GPa}{\longrightarrow} hcp.$$

A pesquisa de Ishikawa et al. [2013] também fez previsões sobre as transformações de fase do ouro em alta pressão usando o método dos pseudopotenciais: cálculos com USPP indicam a estabilidade da fase *dhcp* em $670\,GPa$ e da *hcp* em $1110\,GPa$, enquanto cálculos com PAW sugerem a estabilidade da fase *dhcp* em $540\,GPa$ e da *hcp* em $930\,GPa$. Portanto, fica evidente, por análise desses e dos nossos resultados, que as primeiras fases do ouro sob pressão ocorre à pressões altíssimas se comparadas aos metais alcalinos.

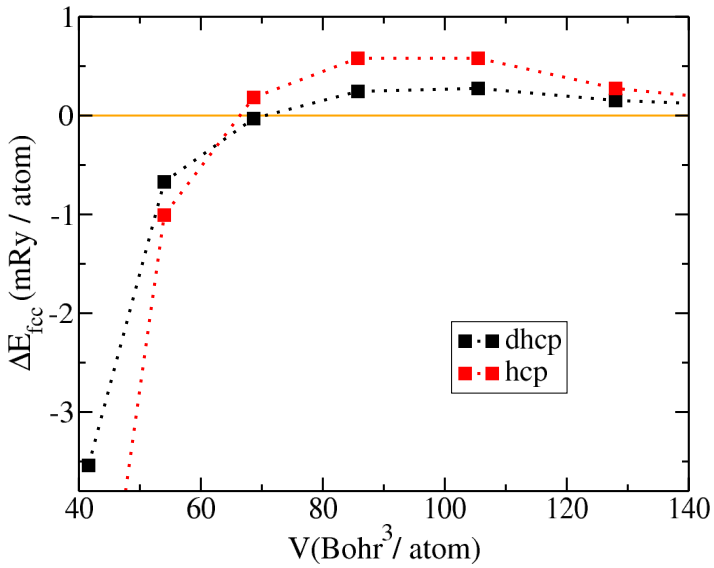


Figura 38 – Diferença de energia por átomo versus volume, das fases *hcp* e *dhcp* em relação a referência fcc do ouro sob compressão, em condições relativísticas. A energia de corte é $600\,eV$, o pseudopotencial usado é $Au_ONCV_PBE - 1.0$ e número de pontos k corresponde a uma rede de dimensões $12 \times 12 \times 12$.

7.3 Dispersão de fônons do ouro: resultados

A Fig. 39 mostra relação de dispersão de fônons da estrutura fcc Au em condições ambientes (à èsquerda) e a densidade de estados de fônons atômicos (à direita). A relação de dispersão está em concordância com o que está descrito na literatura [SHENG; KRAMER, 2011], então resolvemos ampliar o estudo admitindo novos valores de pressão.

Simulações evolutivas sugerem que além da fase estável (menor entalpia) existem duas fases metaestáveis para o ouro independente da pressão aplicada. Então ilustramos, em particular, o espectro de fônons das estruturas fcc, *hcp* e *dhcp* em $500\,GPa$ usando o pseudopotencial $Au_ONCV_PBE - 1.0$.

A Fig. 40 mostra o espectro de fônons da fase *dhcp* Au e, à direita, a densidade de estados de fônons atômicos (VDOS) em $500\,GPa$. Note que o ouro exibe seu caráter metálico. Isso é evidente tanto na análise do espectro de fônons quanto da VDOS pois não há GAP. Nas Figs. 41 e 42 mostramos, respectivamente, o espectro de fônons das fases fcc Au e *hcp* Au em $500\,GPa$, acompanhado da VDOS. Por argumentos termodinâmicos, a fase *dhcp* Au tem a menor entalpia em relação as outras fases, portanto tem maior probabilidade de ser encontrada na forma cristalina em $500\,GPa$.

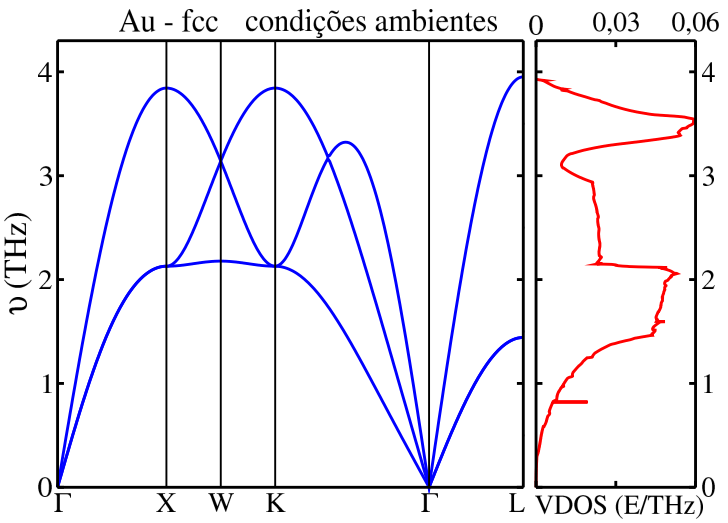


Figura 39 – Espectro de fônons da fase fcc Au em condições ambientes. A densidade de estados de fônons atômicos é ilustrada à direita e o número de pontos k corresponde a uma rede de dimensões $12 \times 12 \times 12$.

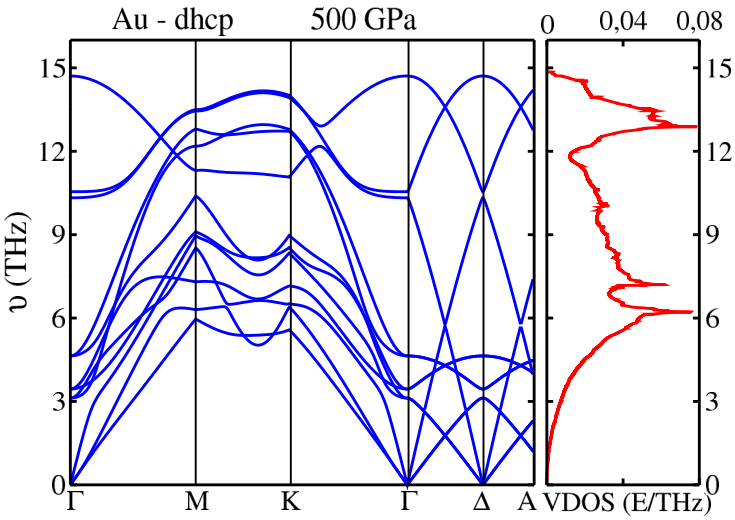


Figura 40 – Espectro de fônons da fase *dhcp* Au para $500\,GPa$. A densidade de estados de fônons atômicos é ilustrada à direita e o número de pontos k corresponde a uma rede de dimensões $8 \times 8 \times 8$.

Embora não esteja ilustrado aqui, construímos espectros de fônons e densidade de estados de fônons atômicos das três estruturas do ouro até pelo menos $500\,GPa$. Notamos que elas são praticamente idênticas para uma mesma estrutura. A única diferença visível está na faixa de frequência: a fcc, por exemplo, em condições ambientes, tem sua faixa variando de zero a valores próximos de $4\,THz$, e em $500\,GPa$ variando de zero a $15\,THz$

(ver Fig. 41). Esse comportamento foi observado nas outras estruturas indicando que por argumentos dinâmicos não é possível eleger a estrutura mais estável seja qual for a pressão exercida sobre esse metal.

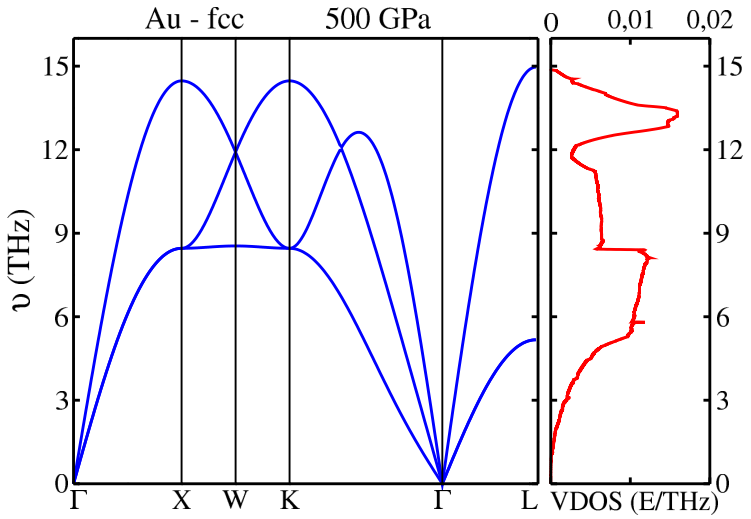


Figura 41 – Espectro de fônons da fase fcc Au para 500 GPa. A densidade de estados de fônons atômicos é ilustrada à direita e o número de pontos k corresponde a uma rede de dimensões $12 \times 12 \times 12$.

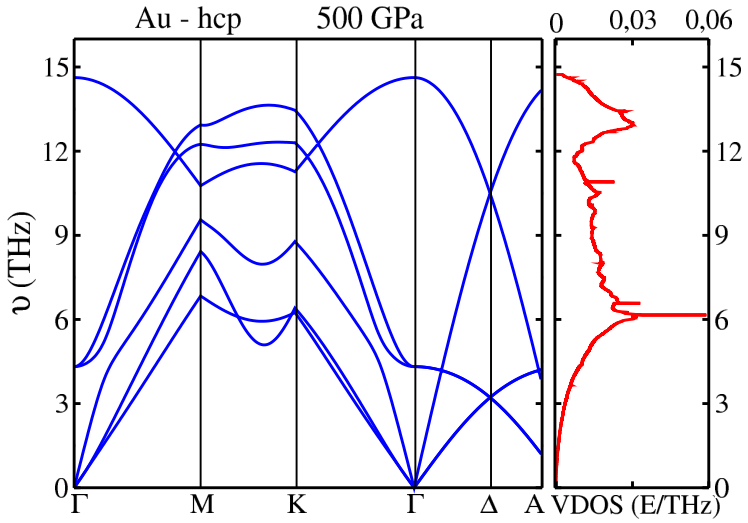


Figura 42 – Espectro de fônons da fase hcp Au para 500 GPa. A densidade de estados de fônons atômicos é ilustrada à direita e o número de pontos k corresponde a uma rede de dimensões $8 \times 8 \times 8$.

CAPÍTULO 8

TOPOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE FERMI DE METAIS SOB ALTA PRESSÃO

8.1 Superfície de Fermi do potássio sob alta pressão

8.1.1 Introdução

A superfície de Fermi (SF) é uma representação geométrica abstrata no espaço recíproco de uma rede cristalina que surge em virtude do princípio de exclusão de Pauli, o qual estabelece que deve existir no máximo um elétron por estado quântico. A forma de SF é derivada da periodicidade e simetria da rede, e também da ocupação de bandas de energia eletrônica. As características geométricas das superfícies de Fermi, tais como a forma, a curvatura, e em corte transversal de área, estão relacionadas com as propriedades físicas de metais. De fato, análises rigorosas de SF são a chave para estimar propriedades térmicas, elétricas, magnéticas, ópticas e supercondutoras em sistemas metálicos. Teorias e métodos de primeiros princípios têm ajudado desvendar os mistérios por trás da topologia de SF. A DFT, útil para estimar as energias da faixa ocupada, é particularmente usada na construção da superfície isoenergética de Fermi. Nesta seção, abordamos a SF de K com DFT, em condições ambientes, comparando sua topologia com dados experimentais e ampliamos os cálculos obtendo SF à medida que o sistema sofre compressão.

8.1.2 Resultados e conclusões - SF do potássio

A Fig. 43 mostra a superfície de fermi da estrutura *bcc* K em condições ambientes, $20\,GPa$, $38\,GPa$, $140\,GPa$ e $275\,GPa$. Temos em mãos a sequência de transição de fase estrutural do potássio sob pressão: $bcc \xrightarrow{16\,GPa} fcc \xrightarrow{25\,GPa} I4_1/amd \xrightarrow{93\,GPa} Cmca \xrightarrow{225\,GPa} dhcp$, obtida nesta tese, e queremos saber como se comporta a SF das estruturas do metal em

cada intervalo de fase dessa sequência de transformação. Note que em condições ambientes (Fig. 43a) a superfície de Fermi do potássio apresenta topologia próxima a de uma esfera com algumas ondulações em sua superfície. Dados experimentais também comprovam essas mesmas características topológicas, Overhauser [1978] argumentou que a superfície de Fermi do potássio é uma esfera distorcida em forma de limão. Contudo, num sistema em alta pressão, a superfície de Fermi torna-se menos simétrica e mais fragmentada.

A estabilidade da estrutura cristalina dos metais depende da interação entre a zona Brillouin e a superfície de Fermi [DEGTYAREVA, 2006]. Essa interação aumenta com a pressão e a anisotropia torna-se mais evidente. Na Fig. 43b, por exemplo, há pescoços em todas as faces da zona de Brillouin e notamos também a presença de folhas em dois vértices de cada face (vértices de uma única diagonal), temos portanto a razão pela qual *bcc* K é instável a $20\,GPa$ [SLIZOVSKIY et al., 2014]. O aparecimento de pescoços ao longo da direção ΓN de K por aumento de pressão também foi previsto por Xie et al. [2008], onde N fica localizado no centro de cada face de BZ, e Γ ocupa o centro da zona.

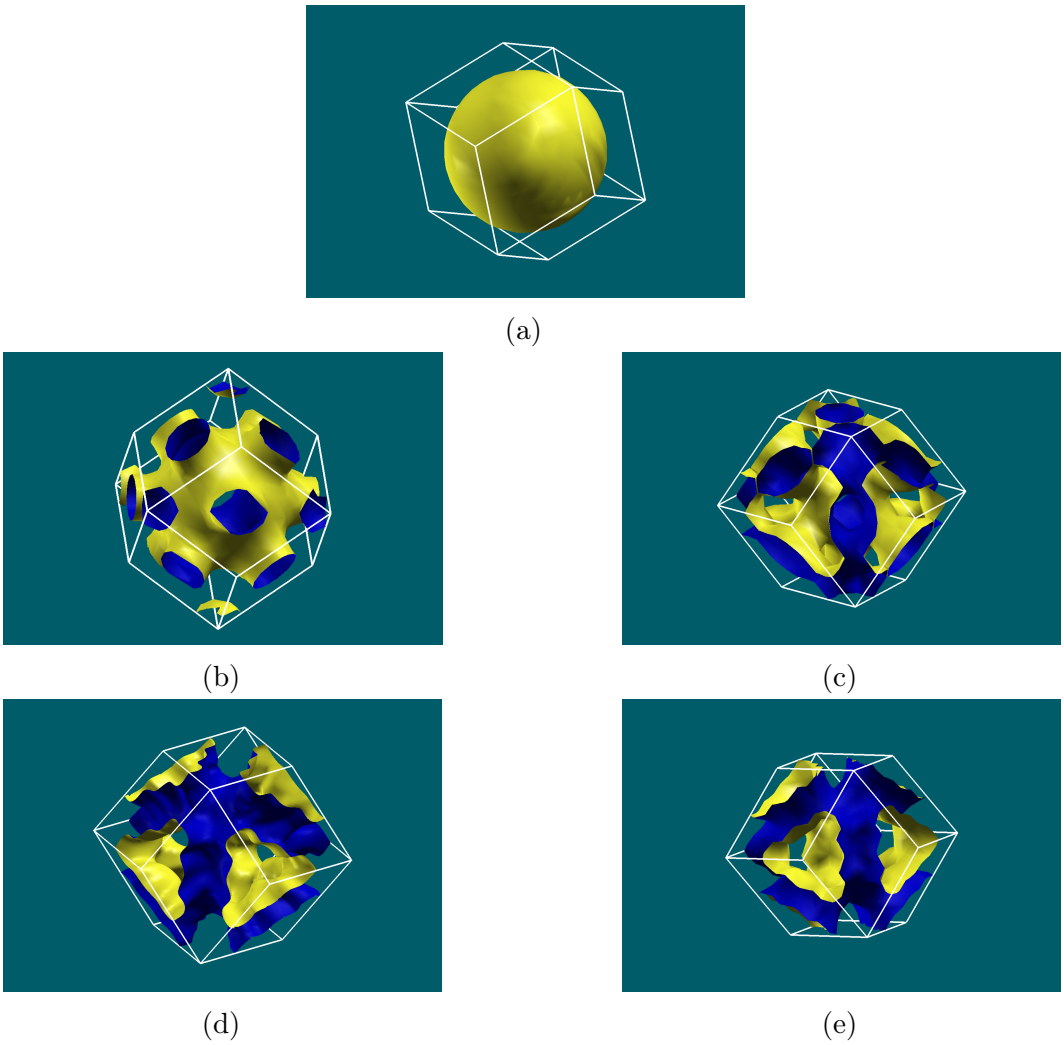


Figura 43 – Superfície de Fermi da estrutura *bcc* K: (a) condições ambientes; (b) 20 GPa; (c) 38 GPa; (d) 140 GPa; (e) 275 GPa.

Antes disso, Degtyareva [2003] havia sugerido que a interação entre a SF e o limite BZ poderia abrir um pseudogap ao longo da direção N e assim reduzir a energia global da estrutura de banda eletrônica, isso deu origem ao modelo Hume-Rothery. Assim sendo, foi proposto que a instabilidade da estrutura eletrônica com a pressão estaria relacionada às transições de fase estruturais observadas em *bcc* K, Li, Rb e Cs. Além disso, com o aumento da pressão, a SF que segue direção da zona de Brillouin pode atingir níveis que ultrapassem os limites da zona resultando na formação de grandes lacunas que vão de um vértice a outro seguidamente. Nas Figs. 43c, 43d e 43e, as superfícies de Fermi são desconstruídas ainda mais em relação a sua topologia ambiente. De fato, as lacunas em azul ganham corpo com a pressão, confirmando a instabilidade da estrutura *bcc* K.

Modelos não interagentes podem exibir transição de Lifshitz [1960] na qual a superfície de Fermi muda sua topologia pela variação de algum parâmetro externo, aqui usamos a pressão. Tal transição topológica pode transformar, por exemplo, uma SF esférica em toroidal (uma transição de "fechamento do pescoço") ou por mudanças no número de folhas que ela possui. Mudanças topológicas são facilmente observadas quando avaliamos

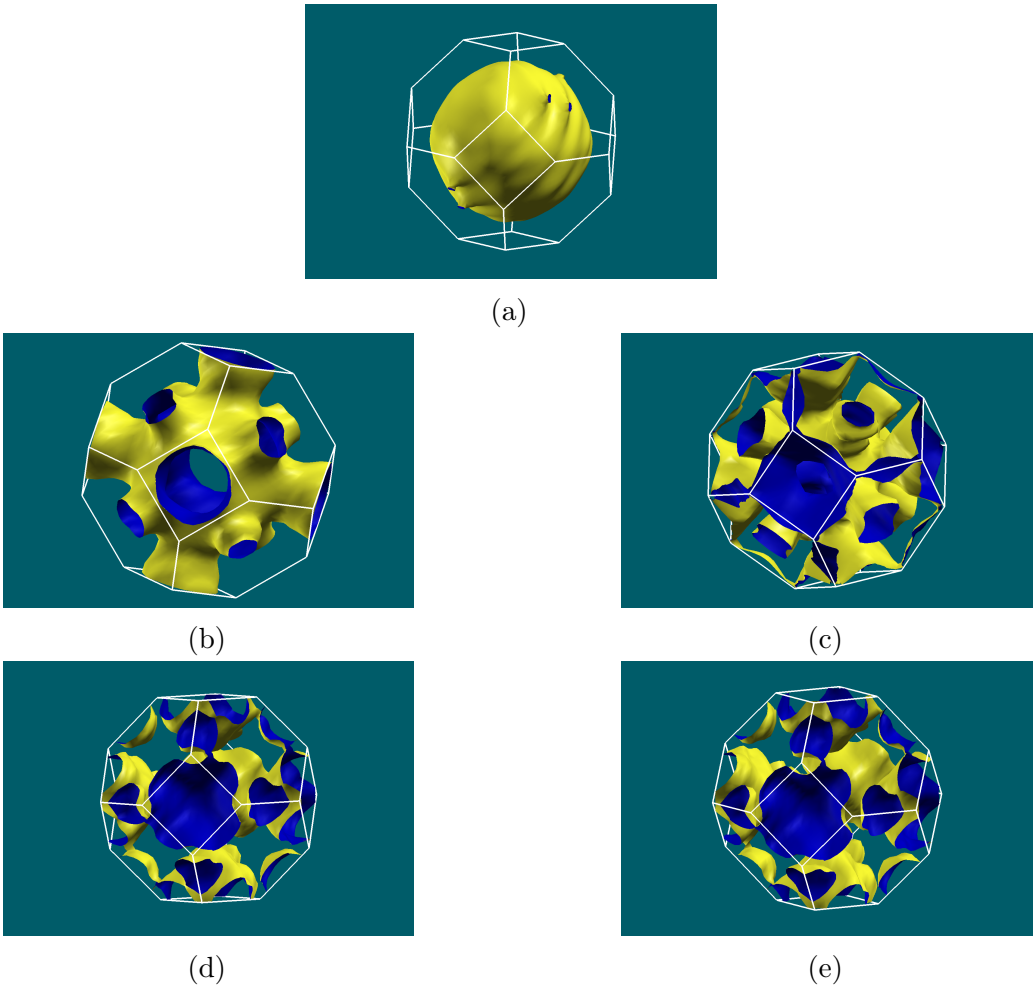


Figura 44 – Superfície de Fermi da estrutura fcc K: (a) condições ambientes; (b) 20 GPa; (c) 38 GPa; (d) 140 GPa; (e) 275 GPa.

as duas primeiras ilustrações da Figs. 44. Nitidamente, em condições ambientes (Fig. 44a), a SF de fcc K é aproximadamente esférica e apresenta dois pequenos orifícios em 50% do número de faces hexagonais de BZ, enquanto em $20\,GPa$ (Fig. 44b) há o surgimento de pescoços em todas as faces. Portanto, como previsto, a transição de fase $bcc \longrightarrow fcc$ mudou a topologia de SF. Além disso, nas Figs. 44c, 44d e 44e percebe-se o mesmo efeito ocorrido na estrutura bcc K (fragmentação de SF), assim, concluímos que nesses casos fcc K não apresenta estabilidade.

O aumento gradativo de pressão leva a instabilidade da fase fcc a partir de $25\,Gpa$. Ilustramos na Fig. 45 a SF da estrutura $I4_1/amd$ nas pressões indicadas. Em condições ambientes, sua topologia é um anel circundado por 4 imensas folhas idênticas que não se tocam (Fig. 45a). À medida que a pressão aumenta, vemos o fechamento das folhas (Fig. 45b) evoluindo para uma forma (Fig. 45c) similar a SF da segunda figura ilustrada na referência [SLIZOVSKIY et al., 2014]. Neste percurso houve uma transição de fase $fcc \longrightarrow I4_1/amd$, portanto, a SF ilustrada na Fig. 45c corrobora com a estabilidade da

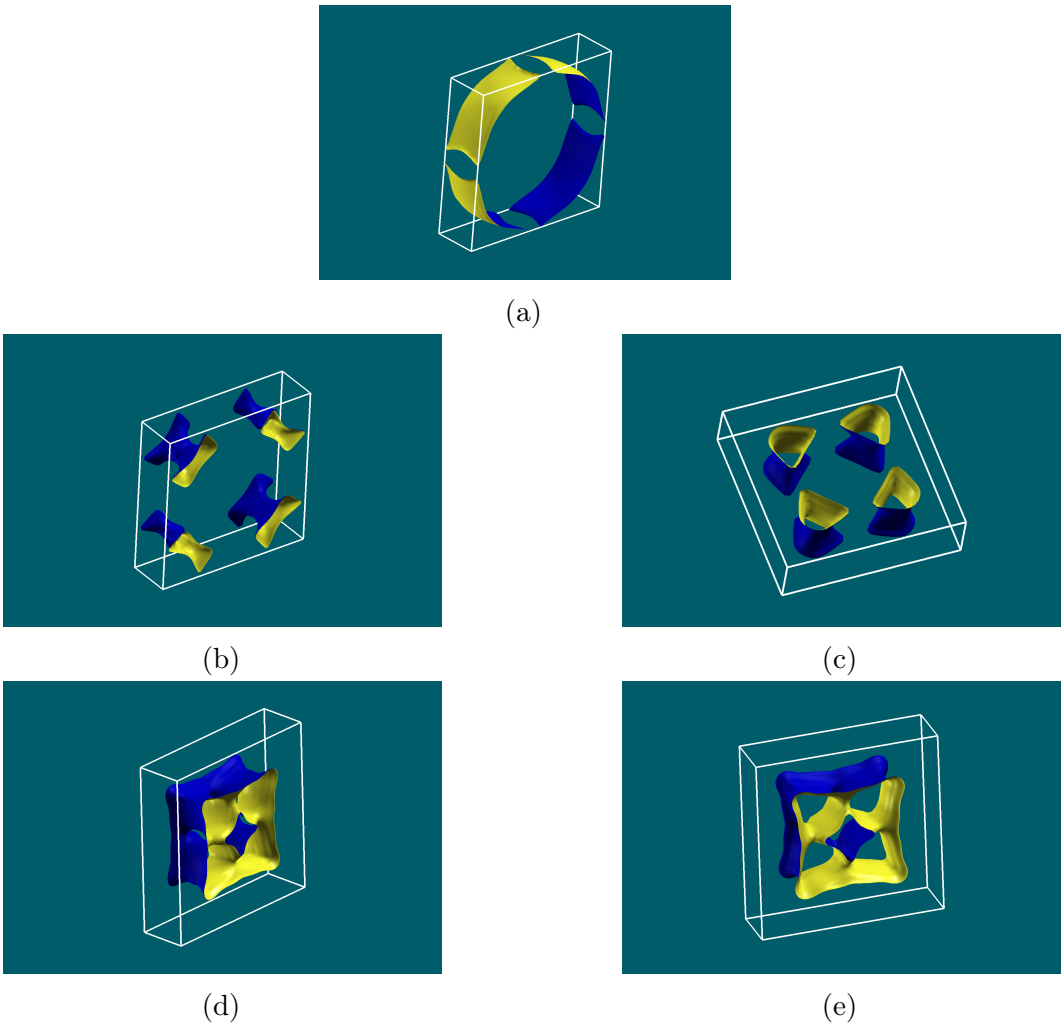
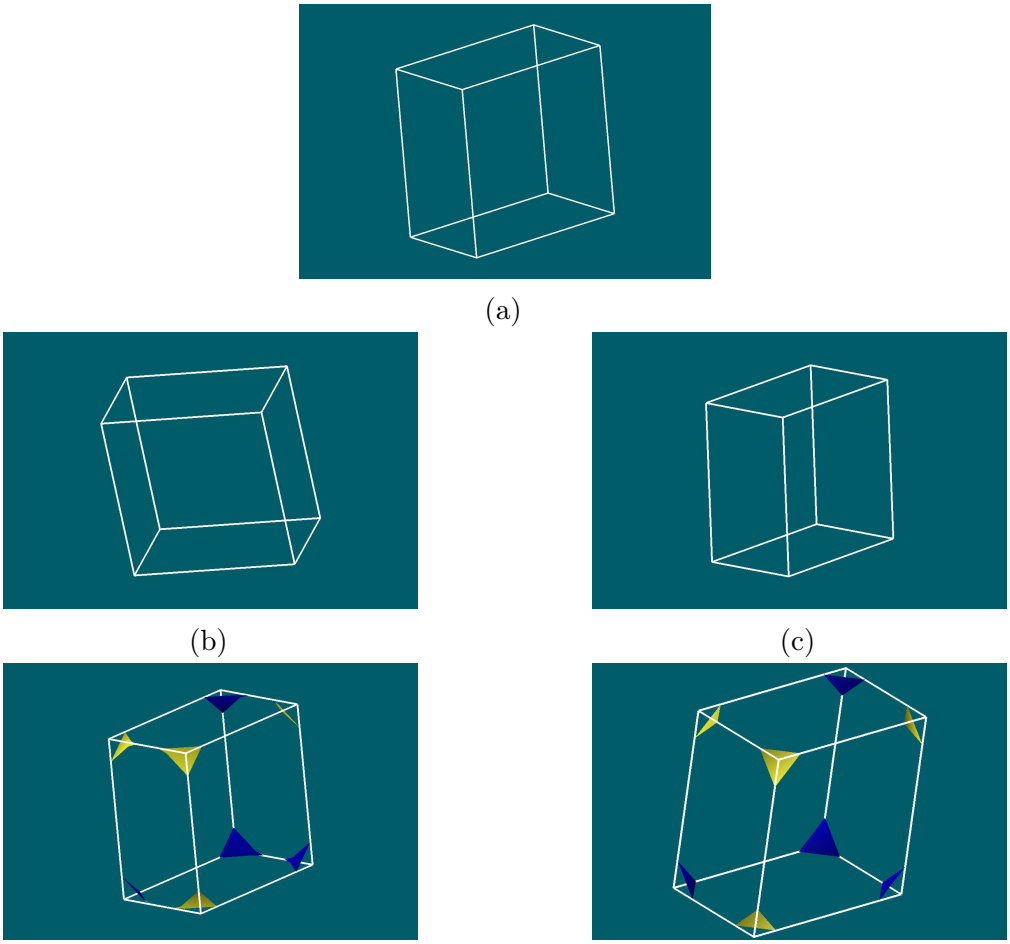


Figura 45 – Superfície de Fermi da estrutura $I4_1/amd$ K: (a) condições ambientes; (b) 20 GPa; (c) 38 GPa; (d) 140 GPa; (e) 275 GPa.

fase $I4_1/amd$ em $38\,GPa$. Se observarmos as Figs. 45d e 45e, onde as pressões são ainda maiores, vemos uma mudança topológica substancial na SF do potássio pois os tubos se unem mostrando os efeitos de outra transição de fase ocorrida em $93\,GPa$.

A ausência da superfície de Fermi nas Figs. 46a, 46b e 46c traduz a não estabilidade da fase $Cmca$ em condições ambientes, $20\,GPa$ e $38\,GPa$. Além disso, a presença de folhas na Fig. 46d concorda com a transição de fase estrutural $I4_1/amd \longrightarrow Cmca$ ocorrida em $95\,GPa$. A Fig. 45e, por retratar uma SF num estado metaestável ($275\,Gpa$), acaba reproduzindo a mesma topologia observada em $140\,GPa$.



(a) (b) (c) (d) (e)

Figura 46 – Superfície de Fermi da estrutura $Cmca$ K: (a) condições ambientes; (b) 20 GPa; (c) 38 GPa; (d) 140 GPa; (e) 275 GPa.

Prever transições de fase topológicas precisas para *dhcp K* não é trivial. De acordo com nossos cálculos com DFT para a fase *dhcp K* temos: *condições ambientes* $\Rightarrow$ *instável*, $20\,GPa \Rightarrow$*metaestável*, $38\,GPa \Rightarrow$*instável*, $140\,GPa \Rightarrow$*metaestável* e $275\,GPa \Rightarrow$*estável*. Em condições ambientes , a forma de anel da SF é instável, ver Fig. 47a. Por aumento gradativo de pressão, notamos o aparecimento de folhas (Fig. 47b) que cercam os menores lados dos retângulos em BZ indicando uma provável transição de fase, mas a fase torna-se apenas metaestável. Na Fig. 47c, onde a pressão é $38\,GPa$, a SF novamente muda seu

aspecto em relação a ilustração anterior ($20\,GPa$), pois há a formação de seis tubos paralelos que interligam as duas faces hexagonais de BZ e são equidistantes do ponto Γ. Admitindo uma nova transição de fase topológica, diríamos que a estrutura *dhcp* retomou seu estado meramente instável. A mudança topológica por compressão evoluindo desde a presença de tubos até a formação da Fig. 47d traz indícios de uma nova transição de fase, mas novamente a fase é apenas metaestável em $140\,GPa$. A estabilidade estrutural da fase *dhcp* só é confirmada em $225\,GPa$, logo, a Fig. 47e nos revela a SF da estrutura estável *dhcp* K em $275\,GPa$.

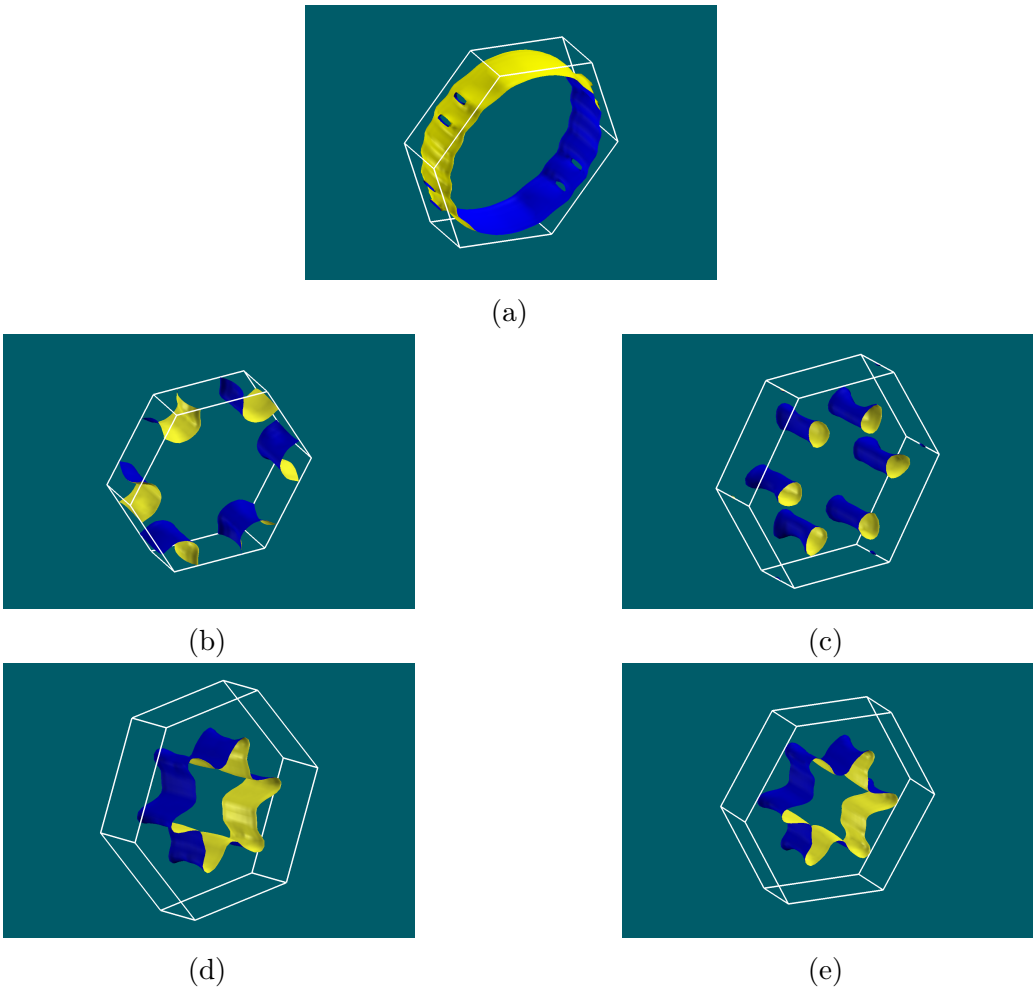


Figura 47 – Superfície de Fermi da estrutura *dhcp* K: (a) condições ambientes; (b) 20 GPa; (c) 38 GPa; (d) 140 GPa; (e) 275 GPa.

8.2 Superfície de Fermi do rubídio sob alta pressão

8.2.1 Introdução

Os elementos dos grupos IA (alcalinos) e IB (metais nobres) que possuem tipicamente um elétron tipo s na última camada exibem comportamento consideravelmente diferente sob compressão. A diferença baseia-se na natureza da banda d (banda superior) que em metais nobres é preenchida e em metais alcalinos é vazia. Enquanto nos metais nobres as configurações de elétrons com a banda d são atribuídas à sua baixa compressibilidade, nos metais alcalinos ocorre o inverso, ela é alta. Sob pressão, a banda d dos metais alcalinos baixa e se sobrepõe a banda externa s [DEGTYAREVA, 2014] caracterizando assim uma transição de fase. O metal alcalino Rb cristaliza-se na fase bcc em condições ambientes. Sua sequência de transformação de fase estrutural obtida com DFT é $bcc \xrightarrow{6{,}3\,GPa} fcc \xrightarrow{19\,GPa} I4_1/amd \xrightarrow{48\,GPa} Cmca \xrightarrow{88\,GPa} dhcp$. Assim como o potássio, pretendemos explorar a SF do rubídio em alta pressão em cada intervalo de fase. As pressões escolhidas são: ambientes, $14\,GPa$, $40\,GPa$, $60\,GPa$ e $95\,GPa$.

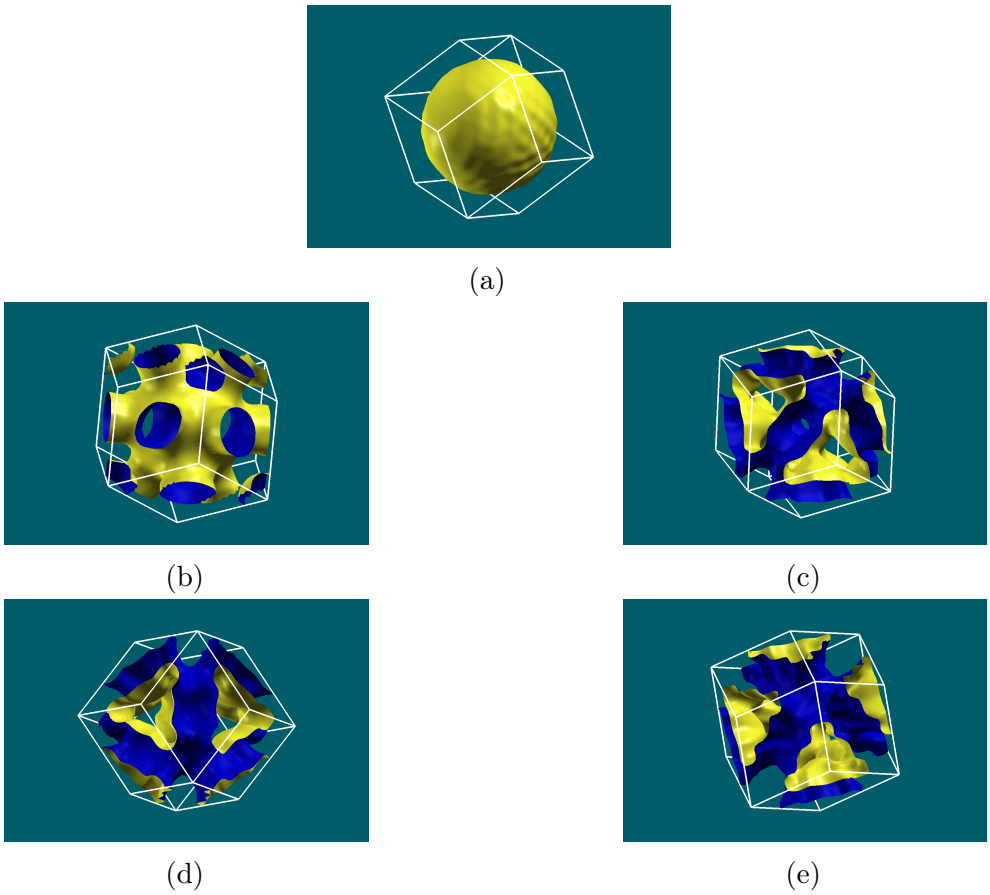


Figura 48 – Superfície de Fermi da estrutura bcc Rb: (a) condições ambientes; (b) 14 GPa; (c) 40 GPa; (d) 60 GPa; (e) 95 GPa.

8.2.2 Resultados e conclusões - SF do rubídio

Ao observar a topologia da SF do rubídio em condições ambientes, 14, 40, 60 e 95 GPa (Fig. 48), vemos a reprodução exata das mesmas características topológicas da SF do potássio em condições ambientes, 20, 38, 140 e 275 GPa (Fig. 43), respectivamente. Portanto, todos os comentários relativos a SF em *bcc* K são estendidas para SF em *bcc* Rb, respeitando a correspondente ordem das pressões aplicadas. Por exemplo, as conclusões a respeito da topologia da SF (*bcc* K) em 20 GPa são válidas para SF (*bcc* Rb) em 14 GPa .

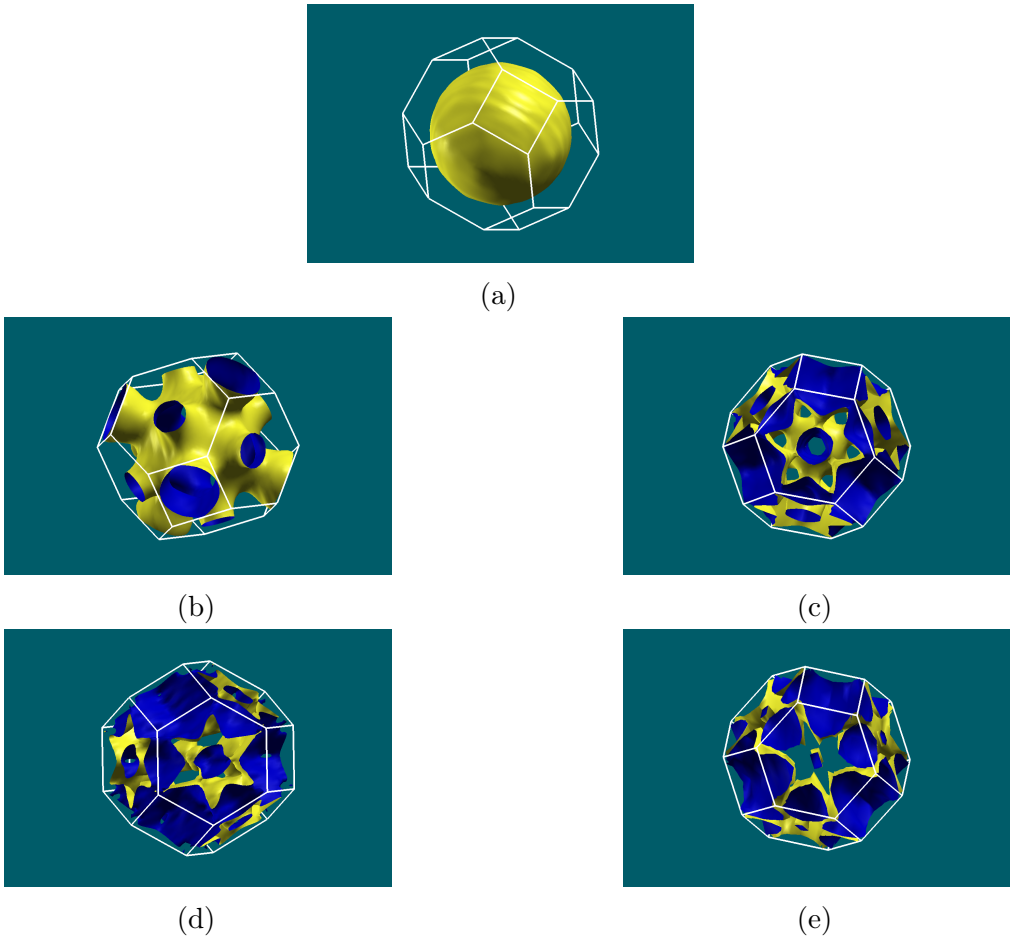


Figura 49 – Superfície de Fermi da estrutura fcc Rb: (a) condições ambientes; (b) 14 GPa; (c) 40 GPa; (d) 60 GPa; (e) 95 GPa.

A transição *bcc* $\longrightarrow$ fcc em metais alcalinos sob pressão pode ser resultado de uma contribuição adicional para a energia cristalina (a energia da estrutura da banda) através da interação entre a superfície e o aspecto dos pescoços da SF em direção aos planos BZ [XIE et al., 2008]. Adotando a estrutura fcc, os metais alcalinos tornam-se mais semelhantes aos elementos do grupo IB (Cu, Ag e Au) conhecidos como metais nobres, cuja estabilidade é mantida até pressões muito altas. Na Fig. 49 nota-se o reflexo da transição de fase do rubídio ocorrida em $6,3\,GPa$, pois a SF do rubídio que é esférica em condições ambientes (Fig. 49a), mostra-se totalmente diferente da SF em 14 GPa (Fig. 49b) inclusive pela presença de pescoços no centro das faces hexagonais de BZ. Por outro

lado, as ilustrações exóticas 49c, 49d e 49e traduzem a não estabilidade da fase fcc Rb a partir de $19\,GPa$.

A instabilidade da fase $I4_1/amd$ na Fig 50a (condições ambientes) e na Fig. 50b ($14\,GPa$) e o fato das quatro partes de SF estarem unidas discretamente em $40\,GPa$ (Fig. 50c) pode ser reflexo da transição de fase $fcc \longrightarrow I4_1/amd$ ocorrida em $19\,GPa$. Além disso, foi estabelecido que existe uma transição de fase estrutural $I4_1/amd \longrightarrow Cmca$ em $48\,Gpa$, talvez por isso a Fig. 50d ($60\,GPa$) tenha exibido uma forma peculiar que também aparece na Fig. 50e ($95\,GPa$) pois a fase tetragonal é instável nessas condições.

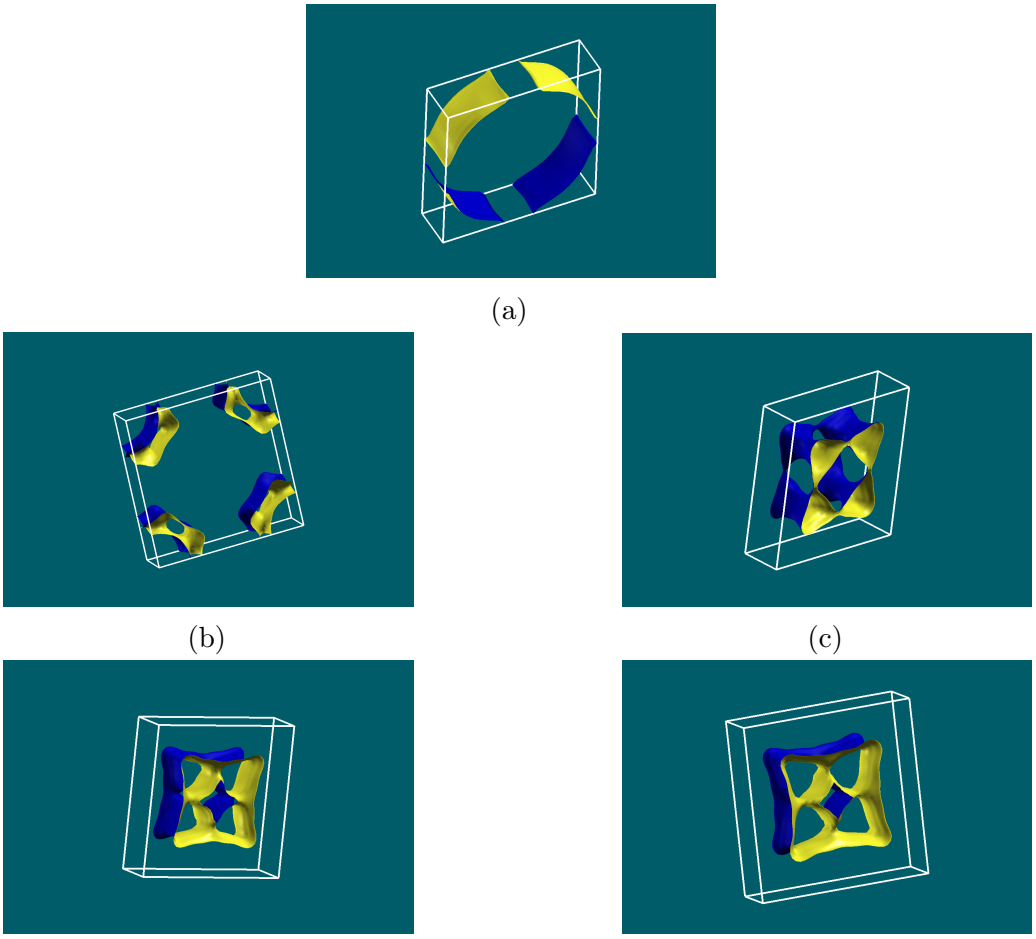


Figura 50 – Superfície de Fermi da estrutura $I4_1/amd$ Rb: (a) condições ambientes; (b) 14 GPa; (c) 40 GPa; (d) 60 GPa; (e) 95 GPa.

O comportamento da SF (estrutura $Cmca$) nas cinco condições de pressão atribuídas ao potássio (Fig. 46) se repete sequencialmente nas cinco condições atribuídas ao rubídio (Fig. 51), então toda informação da SF de $Cmca$ Rb pode ser extraída dos comentários referentes a SF de $Cmca$ K.

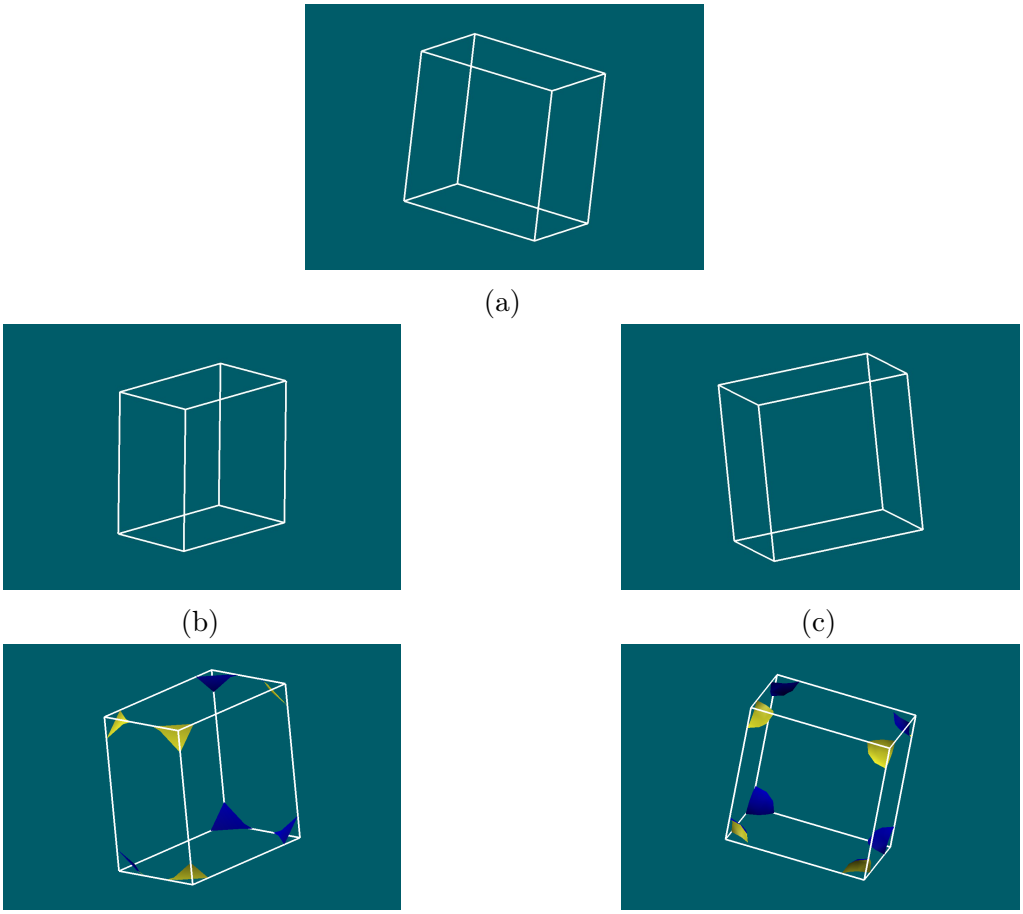


Figura 51 – Superfície de Fermi da estrutura *Cmca* Rb: (a) condições ambientes; (b) 14 GPa; (c) 40 GPa; (d) 60 GPa; (e) 95 GPa.

Notavelmente, a Fig. 52 mostra o quanto a SF da estrutura *dhcp Rb* é afetada pela pressão. Todas as SFs sofrem mudanças topológicas significativas que possam assinalar uma transição de fase. A SF da Fig. 52a (condições ambientes) evolui para SF da Fig. 52b (14 GPa) transitando do estado instável para o metaestável. Essa última, por acréscimo de pressão, tem suas folhas unidas formando a SF da Fig. 52c onde *dhcp* é instável. Nova mudança ocorre quando comparamos as Figs. 52c e 52d: o surgimento de um sólido em forma de barril localizado no centro da zona de Brilloin, perpendicular as duas faces hexagonais. Aqui isso significa transitar de um estado instável para o metaestável. Com a transição de fase $Cmca \longrightarrow dhcp$ preestabelecida para *Rb* em $88\,GPa$, a Fig. 52e é a representação exata da SF para a estrutura *dhcp* em $95\,GPa$. Isso justifica a alteração no número de barris no interior de BZ, os quais são muito menores em relação àquele da ilustração anterior em $60\,GPa$.

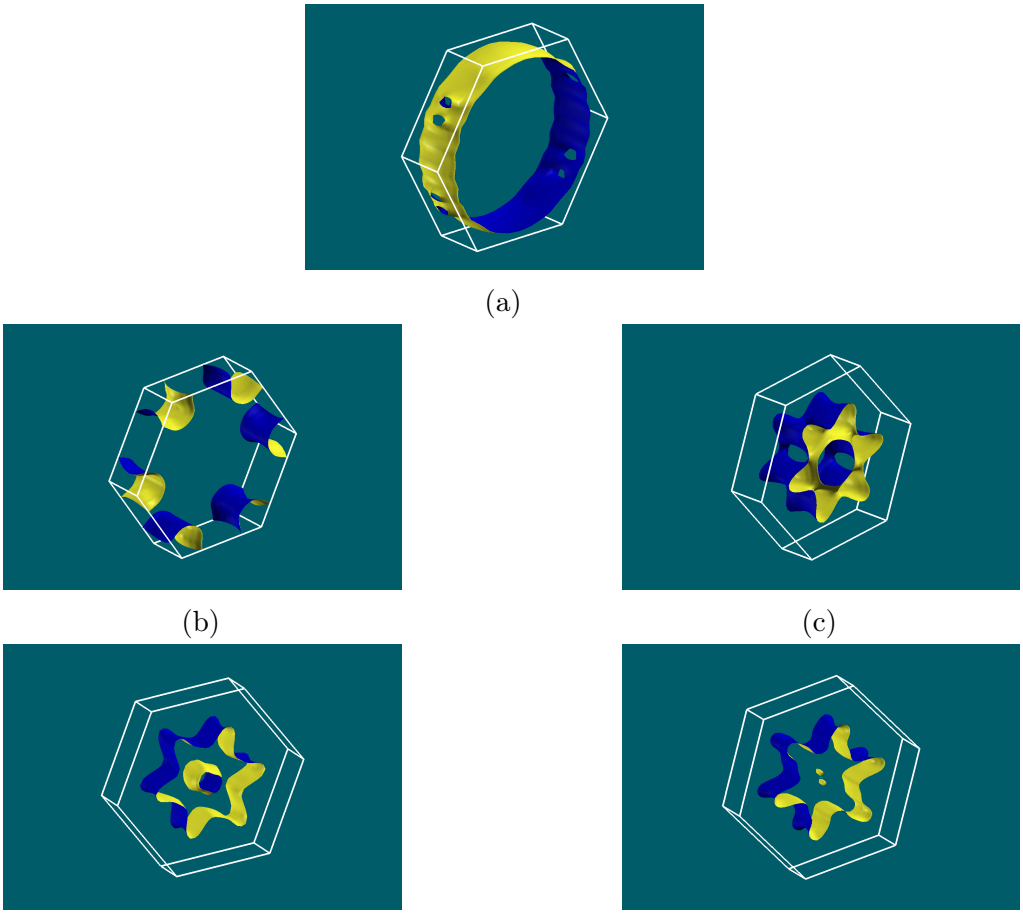


Figura 52 – Superfície de Fermi da estrutura *dhcp* Rb: (a) condições ambientes; (b) 14 GPa; (c) 40 GPa; (d) 60 GPa; (e) 95 GPa.

8.3 Superfície de Fermi do ouro sob alta pressão

8.3.1 Introdução

Mudanças topológicas na superfície de Fermi em metais sob alta pressão durante sua deformação contínua podem assinalar uma peculiar transição eletrônica [LIFSHITZ, 1960]. Neste caso, no ponto de transição, a densidade eletrônica perto da superfície limítrofe e a dinâmica do elétron podem produzir anomalias nas características eletrônicas do metal. A topologia dessas superfícies muda, por exemplo, de uma superfície aberta para uma superfície fechada por ruptura de um pescoço, ou uma nova divisão na região da superfície aparece. Isso também é tratado aqui.

Nesta seção investigamos a topologia da superfície de Fermi do ouro em alta pressão. As fases fcc, *hcp* e *dhcp* são avaliadas nas seguintes condições: ambientes, $200\,GPa$, $300\,GPa$ e $500\,GPa$. A sequência de transformação de fase estrutural do ouro com DFT é $fcc \longrightarrow dhcp \longrightarrow hcp$. Inicialmente analisamos a estrutura fcc nas pressões indicadas e,

no momento seguinte, exploramos as SFs das demais estruturas.

8.3.2 Resultados e conclusões - SF do ouro

A superfície de Fermi descreve como a energia varia com o momento dos elétrons de maior energia. Na Fig. 53 mostramos a superfície de Fermi da estrutura fcc Au nas condições indicadas. O contorno branco é a zona de Brillouin. Cada elétron com um momento que fica na superfície amarela tem a energia de Fermi. Note que, em condições ambientes, a SF do ouro exibe seus típicos pescoços no centro dos hexágonos de BZ e está em excelente acordo com dados experimentais. A estrutura fcc é estável em condições ambientes. À medida que centenas de gigapascais são aplicados no sistema, a SF torna-se menos esférica e há o aparecimento de um pequeno pescoço no ponto X, localizado no centro de cada face quadrada, que aumenta com a pressão. De acordo com essas observações, a transição de fase teria ocorrido numa pressão inferior a $200\,GPa$, o que efetivamente não estava previsto até então.

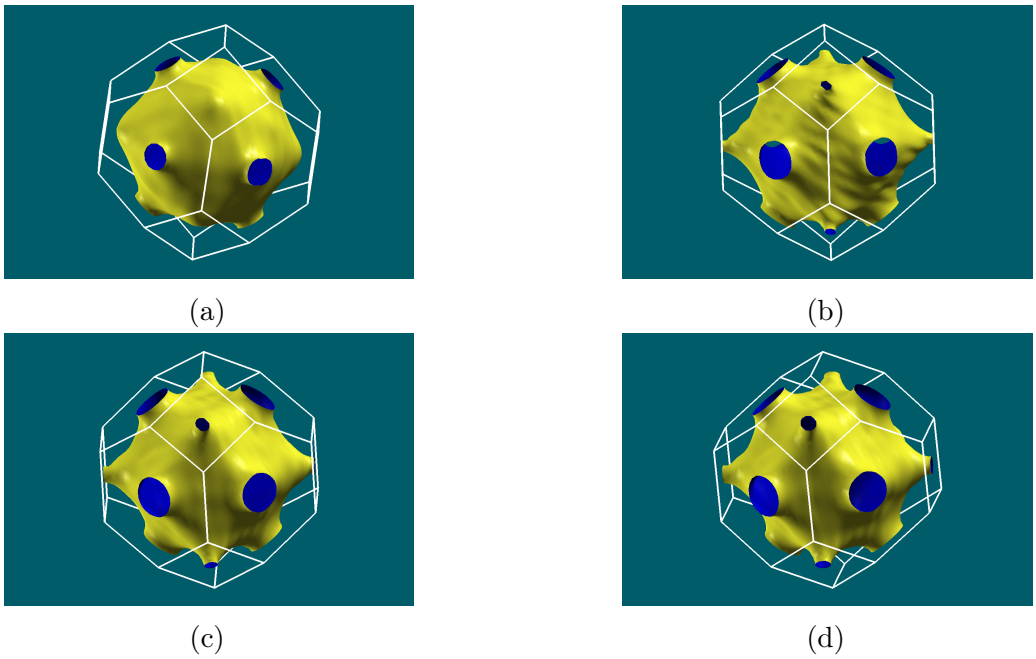


Figura 53 – Superfície de Fermi da estrutura fcc Au: (a) condições ambientes; (b) 200 GPa; (c) 300 GPa; (d) 500 GPa.

Tanto na Fig. 54 quanto na Fig. 55 vemos pouquíssima variação no aspecto topológico de SF nas pressões indicadas. Há apenas uma alteração no diâmetro dos furos das superfícies, que em condições ambientes é menor e vai aumentado lentamente mesmo para pressões altíssimas. Neste sentido, ilustramos o comportamento de cada SF reforçando que na relação de dispersão de fônons com DFT ocorreu algo parecido: a topologia das curvas de dispersão de fônons do ouro não foram afetadas significativamente com o aumento de pressão. Portanto, temos razões para confirmar a grande capacidade do ouro em resistir aos efeitos de alta pressão.

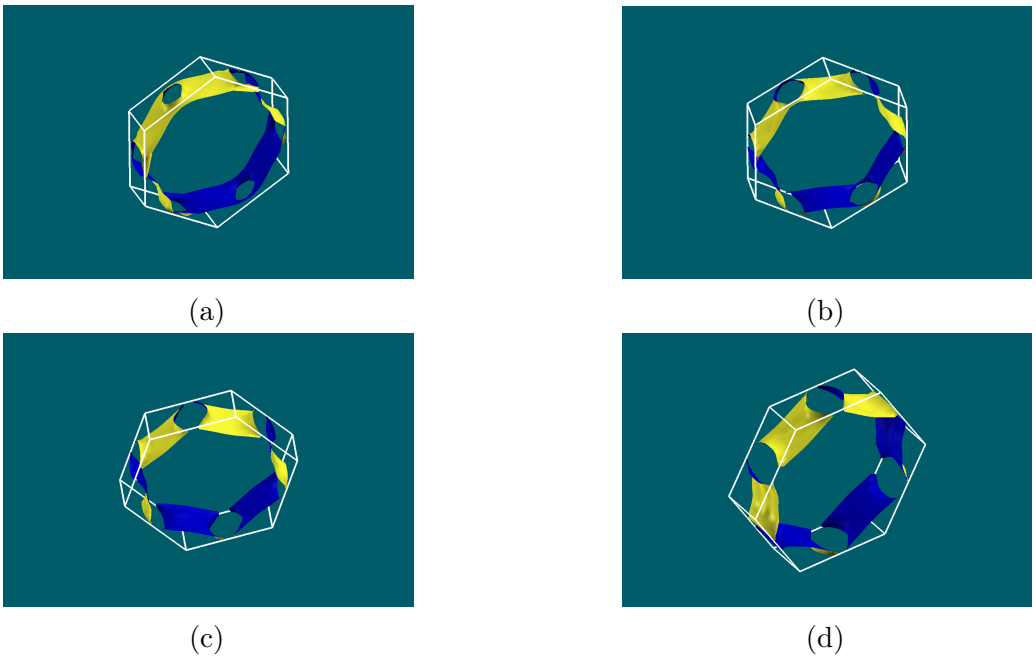


Figura 54 – Superfície de Fermi da estrutura *dhcp* Au: (a) condições ambientes; (b) 200 GPa; (c) 300 GPa; (d) 500 GPa.

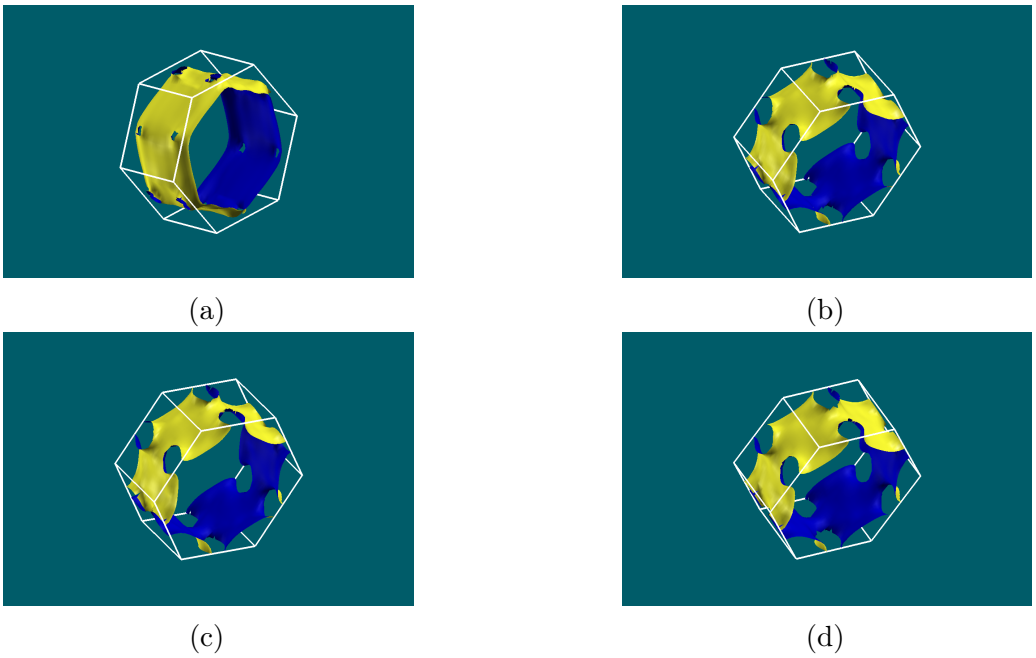


Figura 55 – Superfície de Fermi da estrutura *hcp* Au: (a) condições ambientes; (b) 200 GPa; (c) 300 GPa; (d) 500 GPa.

CAPÍTULO 9

ANÁLISE DOS RESULTADOS E NOVAS PERSPECTIVAS

9.1 Transição de fase estrutural

Nesta tese, utilizamos cálculos *ab initio* para determinar a energia total de sistemas metálicos. Assim, calculamos os parâmetros de rede das estruturas com auxílio da EOS *Natural strain 4th-order* que faz a interpolação dos dados obtidos com DFT. Em seguida, identificamos o estado de menor energia (o estado de maior estabilidade do sistema) para obter todas as propriedades físicas de interesse.

Primeiramente avaliamos o comportamento dos metais K, Rb e Au em condições ambientes. De acordo com a literatura, a estrutura cristalina do potássio e rubídio é *bcc*, e do ouro é fcc. Isso foi confirmado pela comprovação de que a entalpia da fase estável é a menor entre todas as fases. Num segundo momento, mostramos como os metais se comportam em alta pressão. A sequência de transformação de fase foi então estabelecida. No caso do metal nobre Au, embora haja muitas questões a serem discutidas, confirmamos a presença da fase *dhcp* na posição intermediária da sequência de transformação de fase do material.

De modo geral, as seguintes informações dão sustentação ao trabalho:

- Para todos os metais, os métodos *ab initio* com DFT forneceram parâmetros teóricos precisos quando comparados com outros trabalhos. Nossos resultados indicam uma diferença inferior a 1% em relação ao trabalho de Degtyareva [2014] que concede $a_0 = 5,321\,\text{Å}$ (*bcc*). Para fases complexas a diferença não excede 3%. Diante dos resultados a seguir, tudo é confirmado. Veja:

Nosso trabalho K: $c/a = 3,636$ $(I4_1/amd)$; $c/a = 1,006$ $(Cmca)$ e $c/a = 3,255$ $(dhcp)$; $a_0 = 5,280$ Å (bcc); $a_0 = 6,333$ Å (fcc)

Ref. Oganov et al. [2008] K: $c/a = 3,744$ $(I4_1/amd)$; $c/a = 0,993$ $(Cmca)$ e $c/a = 3,282$ $(dhcp)$
Novamente obtivemos resultados consistentes.

- A sequência de transformação estrutural do potássio sob alta pressão com DFT também está em concordância com a literatura. De acordo com dados experimentais o potássio sobre transição $bcc \longrightarrow fcc$ em $11,6\,GPa$ [DEGTYAREVA, 2014], aqui obtemos $16\,GPa$ que é um resultado satisfatório. A seguir temos nosso resultado sendo comparado com uma referência específica.

  Nosso trabalho

$$K: \quad bcc \xrightarrow{16\,GPa} fcc \xrightarrow{25\,GPa} I4_1/amd \xrightarrow{93\,GPa} Cmca \xrightarrow{225\,GPa} dhcp$$

  Ref. [OGANOV et al., 2008]

$$K: \quad I4_1/amd \xrightarrow{80\,GPa} Cmca \xrightarrow{250\,GPa} dhcp$$

  Note que na sequência de transição de fase $I4_1/amd \longrightarrow Cmca \longrightarrow dhcp$ as pressões em GPa estão próximas: 93 e 80; e na sequência 225 e 250. Temos motivos pra acreditar na importância dos nossos resultados.

- No caso do rubídio temos:

  Nosso trabalho

$$Rb: \quad bcc \xrightarrow{6,3\,GPa} fcc \xrightarrow{19\,GPa} I4_1/amd \xrightarrow{48\,GPa} Cmca \xrightarrow{88\,GPa} dhcp\,.$$

  Ref. [DEGTYAREVA, 2013]

$$Rb: \quad bcc \xrightarrow{7\,GPa} fcc \xrightarrow{20\,GPa} I4_1/amd \xrightarrow{48\,GPa} Cmca,$$

  Pela comparação de resultados obtivemos ótima precisão. Além disso, completamos o final da sequência de transformação estabelecendo $88\,GPa$ como a pressão necessária para que a transformação $Cmca \longrightarrow dhcp$ seja alcançada.

- Os três materiais investigados mantiveram o caráter metálico mesmo sob alta pressão. De fato, analisando a DOS e a estrutura de bandas de cada um, verificou-se que não há formação de GAP. Isso é um dado relevante uma vez que nem sempre os materiais sob pressão conseguem manter tal propriedade. Existem metais tais como Itérbio e estrôncio que também sofrem transformação de fase estrutural ao serem comprimidos, no entanto, suas características são alteradas de metal para semicondutor [MCWHAN et al., 1969].

Em geral, o uso do pseudopotencial GGA-PBE trouxe bons resultados para o estudo de transformação de fase estrutural. A perspectiva é utilizá-lo em novos materiais junto com DFT para estimar propriedades físicas inovadoras.

9.2 Relação de dispersão de fônons em metais

Espectros de fônons em metais (K, Rb e Au) foram obtidos em condições ambientes e alta pressão. Fizemos análises topológicas dos espectros das Figs. 11a (este trabalho) e 11b (Ref. [XIE et al., 2008]) na S Seç. 5.3.2. As informações dizem respeito a estrutura *bcc* do potássio em condições ambientes. Análises das curvas de dispersão de fônons mostraram ótima coesão entre os resultados. Isso nos instigou a ampliar as discussões para além da estrutura cristalina, nas mesmas condições, explorando outras estruturas. Por fim, admitimos altas pressões sendo aplicadas no sistema metálico para avaliar o comportamento das vibrações cristalinas. Todo esse procedimento foi estendido ao rubídio e ouro. A resposta obtida foi positiva diante dos seguintes apontamentos:

- A Tab. 3 indica o estado de cada estrutura do potássio sob pressão: ambiente, 20, 38, 140 e 275 GPa. As informações da tabela integram nossos resultados. Em condições ambientes, a estrutura *bcc* é estável, enquanto as demais estruturas encontram-se instáveis devido a manifestação de frequências imaginárias no espectro fônons. Por outro lado, a partir de 275 GPa, o potássio cristaliza na fase estrutural *dhcp*. Nesse caso, a estruturas *bcc* e $I4_1/amd$ são instáveis, mas as estruturas fcc e $Cmca$

Pressão (GPa)	Estado das estruturas do potássio para uma dada pressão				
	bcc	fcc	$I4_1/amd$	$Cmca$	*dhcp*
ambiente	estável	instável	instável	instável	instável
20	instável	estável	instável	instável	metaestável
38	instável	instável	estável	metaestável	instável
140	instável	metaestável	metaestável	estável	metaestável
275	instável	metaestável	instável	metaestável	estável

Tabela 3 – Relação entre pressão e volume das estruturas do potássio

são metaestáveis em relação a *dhcp* por apresentarem entalpias maiores. Outros resultados relacionados as demais pressões podem ser consultados na referida tabela.

- Para analisar o estado do rubídio é importante consultar a Tab. 4. Nota-se que, para cada pressão, foi possível obter a estrutura estável, as estruturas instáveis e as metaestáveis. Em $14\,GPa$, por exemplo, foram confirmadas a estrutura estável fcc, a estrutura metaestável *dhcp* (em relação a fcc) e as demais estruturas mostraram-se instáveis. Toda essa análise visa prever a forma cristalina do metal quando uma certa pressão é aplicada sobre ele, assim, é possível entender seu comportamento e suas características estruturais e eletrônicas nas diversas situações de compressão.

Pressão (GPa)	Estado das estruturas do rubídio para uma dada pressão				
	bcc	fcc	$I4_1/amd$	$Cmca$	$dhcp$
ambiente	estável	metaestável	instável	instável	instável
14	instável	estável	instável	instável	metaestável
40	instável	metaestável	estável	metaestável	instável
60	instável	metaestável	instável	estável	metaestável
95	instável	metaestável	instável	metaestável	estável

Tabela 4 – Relação entre pressão e volume das estruturas do potássio

- Em relação ao ouro, há um resultado interessante: todas as curvas de dispersão de fônons de uma dada estrutura apresentaram formas muito semelhantes até pelo menos $500\,GPa$. A diferença está apenas na faixa de frequência de cada uma, que é proporcional a pressão induzida no sistema. Isso também foi previsto no trabalho de Srivastava et al. [2014], o que mostra o quão eficiente é a técnica DFPT.

No Cap. 8 tratamos com exclusividade a superfície de Fermi dos três metais, portanto não discutiremos o assunto aqui.

De modo geral, este trabalho propiciou a oportunidade de usar a tecnologia em benefício da ciência. Recursos como os códigos computacionais VASP e QUANTUM ESPRESSO possibilitaram descrever o comportamento de metais tanto em condições ambientes como em alta pressão. Assim, é essencial projetar essas ações no sentido de compreender novas propriedades físicas que possam estimular a produção de materiais mais resistentes as condições extremas de pressão e/ou temperatura.

Nossa expectativa é ampliar os cálculos para outros metais e algumas ligas. Também desejamos explorar outras propriedades mais complexas como a supercondutividade. Outra proposta interessante é saber como transitar da relação de fônons para outras propriedades. Mas acima de tudo, pretendemos expandir todo o conhecimento adquirido, em instituições de ensino universitário, técnico e tecnológico do país, especialmente no Mato Grosso. Esse é nosso objetivo.

Apêndices

APÊNDICE A

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

A.1 Estrutura de bandas

Em cristais, geralmente há uma infinidade de soluções da equação de Schrödinger para um elétron se movendo em um potencial periódico, razão pela qual as energias e funções de onda são caracterizadas por um índice de banda n e um vetor de onda $\vec{k}$. As autoenergias, $E_n(\vec{k})$, traçadas em função de $\vec{k}$ determinam os níveis de energia permitidos para o elétron, esses níveis constituem a estrutura de banda do material. Em certos materiais, existem regiões de energias proibidas para o elétron denominadas lacunas de energia ou *bandgap* (E_G). Essas lacunas aparecem principalmente devido a presença de potenciais periódicos. Ao analisar a estrutura de banda, é possível classificar os materiais em três categorias: isolantes, semicondutores e metais. Tanto os isolantes quanto os semicondutores apresentam estas lacunas, porém, materiais isolantes possuem sua banda de valência completamente preenchida e separada da banda condução por um *bandgap* largo, $E_G \geq 4\,eV$. Por outro lado, se $E_G < 4\,eV$, o material é classificado como semicondutor. No caso dos metais, a banda de condução é parcialmente preenchida e nenhum *bandgap* pode existir entre as bandas de valência e condução, sendo assim, excitações eletrônicas são possíveis à temperatura zero.

Com o surgimento dos conceitos de rede recíproca e espaço $\vec{k}$, foi possível tratar a dinâmica dos elétrons inteiramente no espaço dos momentos. Consequentemente, as autofunções e autoenergias de $\vec{k}$ são funções periódicas na rede recíproca, isto é,

$$\Psi_{n,\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r}) = \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \tag{A.1}$$

$$E_{n,\vec{k}+\vec{K}} = E_{n\vec{k}}\,. \tag{A.2}$$

Aqui $\vec{K}$ é um vetor da rede recíproca e $\vec{k}$ encontra-se na primeira zona de Brillouin. Isto leva a descrição dos níveis de energia de um elétron num potencial periódico em termos de

uma família de funções contínuas $E_{n\vec{k}}$ (ou $E_n(\vec{k})$), cada uma com a periodicidade da rede recíproca [ASHCROFT; MERMIN, 1976].

A.2 Densidade de estados

A densidade de estados (DOS) descreve o número de estados de energia por unidade de volume com energia E. As unidades são $J^{-1}m^{-3}$ ou $eV^{-1}cm^{-3}$. Em geral, a DOS fornece informações sobre como os estados de energia são distribuídos em um determinado sólido, sendo tipicamente denotada por $g(E)$. A densidade de estados experimental de um material pode ser medida, por exemplo, usando espectroscopia de fotoelétrons ou espectroscopia de perda de energia de elétrons. Essas técnicas fazem uma sondagem na densidade de estados, vazios ou ocupados, em torno da energia de Fermi, caracterizando uma densidade local denotada por $LDOS$. Para o caso degenerado, a densidade dos níveis da *n-ésima* banda é definida por:

$$g_n(E) = \int_{ZB} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3}\, \delta(E - E_n(\vec{k})). \tag{A.3}$$

Aqui a integração é realizada sobre a zona de Brillouin e $E_n(\vec{k})$ denota a energia do elétron (ou fônon) [ASHCROFT; MERMIN, 1976].

A.3 Comportamento dos elétrons

A.3.1 Distribuição de Fermi-Dirac

A confirmação se há ou não estados ocupados numa dada região do espaço k em $T \geq 0$ vem da análise do produto $f(E)dE$ que define a probabilidade de encontrar estados ocupados com elétrons na faixa de energia $(E, E + dE)$ a uma temperatura T, onde

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_BT}} \tag{A.4}$$

é a distribuição de Fermi-Dirac. Nesta expressão k_B é a constante de Boltzmann e vale $1,38 \times 10^{-23}$ J/K. Note que, quando a temperatura T é infinitesimalmente próxima de zero, $f(E)$ pode ser expressa por um limite que traduz fisicamente a condição $T = 0$ K. Isto é,

$$f(E) = \lim_{T\to 0} \left[\frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_BT}} \right] . \tag{A.5}$$

Podemos avaliar $f(E)$ nos seguintes casos:

(1) Energia abaixo do nível de Fermi

Neste caso $E - E_F$ assume valores negativos, isto significa que $E - E_F = -|E - E_F|$,

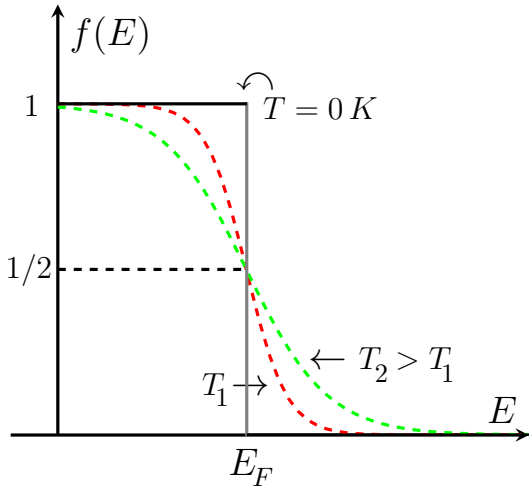


Figura 56 – Distribuição de Fermi-Dirac para várias temperaturas.

então a exponencial da Eq. A.5 torna-se $e^{-|E-E_F|/k_BT}$. Assim, o correspondente termo $1/e^{|E-E_F|/k_BT} \to 0$, visto que $e^{|E-E_F|/k_BT} \to \infty$ quando $T \to 0$. Deste modo temos

$$f(E) = \frac{1}{1+0} = 1.$$

O resultado igual a 1 caracteriza a presença do elétron, portanto, **para $E < E_F$ os estados estão ocupados em $T = 0$ K**.

(2) Energia acima do nível de Fermi

Neste caso $E - E_F$ é sempre positivo ($E - E_F = |E - E_F|$), logo a exponencial da Eq. A.5 evolui para $e^{|E-E_F|/k_BT} \to \infty$ quando $T \to 0$, isso implica em

$$f(E) = 0\ .$$

A probabilidade de detectar o elétron acima do nível de Fermi é nula pois $f(E)d(E) = 0$, então **para $E > E_F$ os estados estão desocupados em $T = 0$ K**.

(3) Energia igual do nível de Fermi

Quando a energia atinge o nível de Fermi ($E - E_F = 0$) temos $e^{(E-E_F)/k_BT} \to 1$, logo

$$f(E) = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2}\ .$$

Isso significa que o orbital está semi-preenchido, isto é, **o estado está parcialmente ocupado quando $E = E_F$**. Isso é válido não só em $T = 0$ K mas também para $T > 0$.

A Fig. 56 mostra o comportamento de $f(E)$ para $T \geq 0$. Note que $f(E)$ é descontínua em $T = 0$ quando $E = E_F$. Em $T > 0$ K a distribuição de Fermi-Dirac muda principalmente nas proximidades de E_F. Entretanto, a probabilidade dos estados com $E > E_F$ estarem ocupados deixa de ser nula devido à excitação térmica, contudo, seu valor cai quase exponencialmente quando $E \to E_F$. Por outro lado, com o aumento da temperatura, é mais provável detectar a presença do elétron pois $f(E)$ cresce exponencialmente. A probabilidade $f(E)$ de ocupação para $E > E_F$ corresponde a probabilidade

$1 - f(E)$ dos estados estarem vazios quando $E < E_F$. Em todos os casos, independente da temperatura, a função $f(E)$ é simétrica em relação a E_F.

A.3.2 Superfície de Fermi

A superfície de Fermi (SF) é a região do espaço recíproco de energia constante E_F que, em $T = 0\,K$, define a fronteira entre estados vazios e estados ocupados. No gás de elétrons livres de Sommerfeld essa superfície é esférica, assim sendo, a energia E do gás em função do vetor de onda ($\vec{k}$) é descrita pela expressão

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\,, \tag{A.6}$$

onde $\hbar$ é a constante de Plank dividida 2π, m é a massa do elétron e o vetor de onda só pode assumir valores discretos, em concordância com as condições de contorno de um cristal.

Em certos metais (chumbo, por exemplo) a superfície de Fermi difere muito de uma casca esférica Dugdale [2016]. Contudo, entender a dinâmica dos elétrons na SF esférica em $T = 0$ K abre horizontes para a compreensão de superfícies mais complexas. A maioria dos metais alcalinos tem SF semelhante a de uma esfera. A propósito, a importância da superfície de Fermi estende-se à influência que sua forma pode ter na capacidade dos elétrons de detectar perturbações, então é útil explorá-la.

Vamos considerar o modelo de um metal na qual os elétrons livres estão num poço de potencial infinito. A Eq. A.6 caracteriza a energia do elétron com vetor de onda $\vec{k}$ de componentes k_x, k_y e k_z , então:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)\,. \tag{A.7}$$

O modelo em questão parte do princípio que o cristal seja cúbico e tenha lado L, logo,

$$k_x = n_x \frac{2\pi}{L} \quad , \quad k_y = n_y \frac{2\pi}{L} \quad , \quad k_z = n_z \frac{2\pi}{L} \quad , \tag{A.8}$$

onde n_x, n_y e n_z assumem valores inteiros positivos ou negativos. Devido ao spin do elétron, cada conjunto de números quânticos (n_x, n_y, n_z) e, consequentemente, cada volume $(2\pi/L)^3$ no espaço k, terá **dois estados eletrônicos**. Aqui representamos a densidade de estados por $D(E)$, então, por definição $VD(E)dE$ é o número de estados com energia $E + dE$, onde $V = L^3$ é o volume do cristal. Como as superfícies de energia constante no espaço k são esféricas (raio k), o número de estados na faixa de energia $(E, E + dE)$ é obtido multiplicando o volume compreendido entre as esferas de raio k_E e k_{E+dE} pelo número de estados por unidade de volume do espaço k, ou seja,

$$VD(E)dE = \frac{2}{(2\pi/L)^3}\left(\frac{4\pi k_{E+dE}^3}{3} - \frac{4\pi k_E^3}{3}\right)\,. \tag{A.9}$$

Se tomarmos $k_{E+dE} - k_E = dk$ tal que $dk \to 0$ temos:

$$VD(E)dE = 2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \left[4\pi\left(\frac{k_E^3 + 3k_E^2 dk + 3k_E dk^2 + dk^3}{3}\right) - \frac{4\pi k_E^3}{3}\right] . \tag{A.10}$$

Na Eq. A.10 a contribuição da expressão $(3k_E dk^2 + dk^3)$ é desprezível, logo:

$$VD(E)dE = \frac{L^3}{\pi^2} k_E^2 dk \ , \tag{A.11}$$

onde k_E é o módulo do vetor de onda correspondente a energia E. Por outro lado, se diferenciarmos A.6, teremos:

$$dE = \frac{\hbar^2 k}{m} dk$$

$$k\, dE = \frac{\hbar^2 k^2}{m} dk$$

$$\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} dE = \frac{\hbar^2 k^2}{m} dk \ .$$

Como definimos $k = k_E$, escrevemos:

$$k_E^2 dk = \frac{1}{2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} dE \ ,$$

que substituindo na Eq. A.11, resulta em

$$VD(E)dE = \frac{L^3}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} dE \ . \tag{A.12}$$

Como $V = L^3$, comparamos os dois membros da equação anterior e concluímos que

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} \ . \tag{A.13}$$

Este resultado estabelece que ao isolarmos E obtemos uma expressão do tipo $E = \alpha[D(E)]^2$, onde a constante que multiplica $D(E)$ vale

$$\alpha = \left[\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\right]^{-1} ,$$

portanto, a energia tem o caráter parabólico em relação a densidade de estados, é o que mostra o gráfico da Fig. 57. Note que a energia encontra-se representada no eixo vertical para facilitar a visualização do preenchimento dos estados de menor energia. Em $T = 0$ K, todos os estados com energia menor que o nível de Fermi estão preenchidos. Seja N o número de elétrons na banda, por unidade de volume, então E_F pode ser obtida mediante a seguinte condição:

$$\int_0^{E_F} D(E)dE = N \ . \tag{A.14}$$

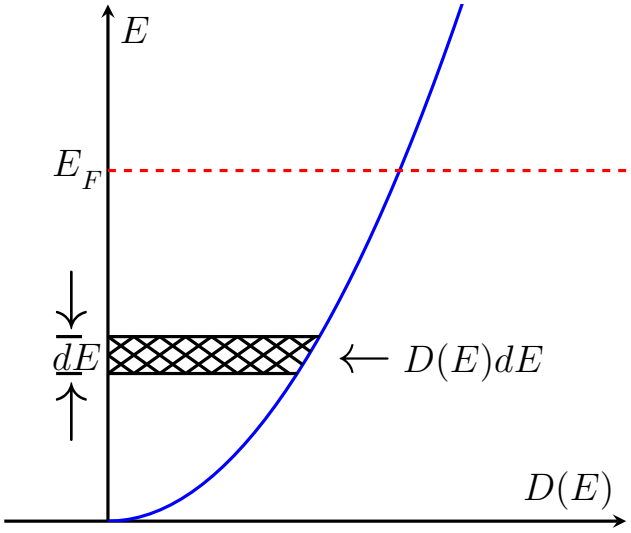


Figura 57 – Densidade de estados eletrônicos $D(E)$ em uma banda de energia parabólica.

A equação A.13, que descreve o comportamento de $D(E)$, ao ser introduzida em A.14 nos fornece o nível de Fermi para uma banda parabólica com N elétrons em $T = 0$ K, então:

$$\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^{E_F} E^{1/2}dE = N \ ,$$

$$E_F = (3\pi N)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2m} \ . \tag{A.15}$$

Portanto, a energia de Fermi é invariante em $T = 0$ K pois depende apenas de constantes (N, $\hbar$ e m).

Em $T = 0$ K, todos estados com energia $E \leq E_F$ estão ocupados e são caracterizados pelo vetor de onda k tal que $k \leq k_F$. Neste caso,

$$k_F^2 = \frac{2mE_F}{\hbar^2} \ , \tag{A.16}$$

(a) (b)

Figura 58 – (a) Superfície de Fermi para um sistema de elétrons livres (b) Superfície de Fermi e primeira zona de Brillouin ouro fcc em condições ambientes.

onde k_F é o vetor de onda de Fermi. A Fig. 58a mostra a superfície de Fermi de uma banda parabólica exclusiva para elétrons livres, e a Fig. 58b traz a superfície de Fermi do ouro fcc em condições ambientes. As duas são bastantes distintas entre si, de fato, geralmente os cristais apresentam superfícies de Fermi bem mais complicadas que a esférica.

REFERÊNCIAS

ANGEL, R. J.; ALVARO, M.; GONZALEZ-PLATAS, J. Eosfit7c and a fortran module (library) for equation of state calculations. Z. Kristallographie - Crystalline Materials, Nov 2014. Disponível em: <http://www.rossangel.com/Download/2014_Angel_etal_EosFit7.pdf>. Citado na página 37.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. 1. ed. Holt, Rinehart and Winston, 1976. (Solid State Physics). ISBN 0030839939,9780030839931. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=C69434EBB3C1C87F72689843B470DF6A>. Citado na página 95.

BARONI, S. et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 73, p. 515–562, Jul 2001. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.73.515>. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 34.

BATANI, D. et al. Equation of state data for gold in the pressure range <10 tpa. v. 61, p. 9287–9294, 03 2000. Citado na página 70.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. der Phys. (4)*, Johann Ambrosius Barth, Leipzig, v. 84, p. 457–484, 1927. ISSN 0003-3804. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 31.

CANNON, J. F. Behavior of the elements at high pressures. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, American Institute of Physics, v. 3, 1974. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1063/1.3253148>. Citado na página 57.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, p. 566–569, 1980. Citado na página 13.

DEGTYAREVA, O. Simple metals at high pressures. p. 261–280, 01 1970. Citado na página 66.

DEGTYAREVA, O. Crystal structure of simple metals at high pressures. *High Pressure Research*, Taylor and Francis Group, v. 30, 2010. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1080/08957959.2010.508877>. Citado na página 39.

DEGTYAREVA, V. Electronic origin of the orthorhombic cmca structure in compressed elements and binary alloys. v. 3, 05 2013. Citado 3 vezes nas páginas 57, 58 e 90.

DEGTYAREVA, V. F. Brillouin zone concept and crystal structures of sp metals under high pressure. *High Pressure Research*, Taylor versus Francis, v. 23, n. 3, p. 253–257, 2003. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/0895795032000102441>. Citado na página 78.

DEGTYAREVA, V. F. Simple metals at high pressures: the fermi sphere–brillouin zone interaction model. *Physics-Uspekhi*, v. 49, n. 4, p. 369, 2006. Disponível em: <http://stacks.iop.org/1063-7869/49/i=4/a=R03>. Citado na página 77.

DEGTYAREVA, V. F. Potassium under pressure: Electronic origin of complex structures. *Solid State Sciences*, Elsevier Science, v. 36, 10 2014. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1016/j.solidstatesciences.2014.07.008>. Citado 6 vezes nas páginas 39, 40, 55, 82, 89 e 90.

DEGTYAREVA, V. F.; SMIRNOVA, I. S. *BRIZ*: a visualization program for brillouin zone – fermi sphere configuration. *Acta Crystallographica Section A*, v. 62, n. a1, p. s256, Dec 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0108767306094888>. Citado na página 40.

DEWAELE, A.; LOUBEYRE, P.; MEZOUAR, M. Equations of state of six metals above 94 GPa. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 70, p. 094112, Sep 2004. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.094112>. Citado na página 70.

DREIZLER, R. M.; GROSS, E. K. U. *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN 9783642861055. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=t6PvCAAAQBAJ>. Citado na página 14.

DUBROVINSKAIA, N. et al. Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond. *Science Advances*, v. 2, 07 2016. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1126/sciadv.1600341>. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 61.

DUBROVINSKY, L. et al. Relativistic effects driven structural phase transition in gold at high pressure. *Nature*, 2006. Citado na página 71.

DUBROVINSKY, L. et al. Noblest of all metals is structurally unstable at high pressure. v. 98, p. 045503, 02 2007. Citado 2 vezes nas páginas 66 e 71.

DUGDALE, S. B. Life on the edge: a beginner's guide to the fermi surface. *Physica Scripta*, v. 91, n. 5, p. 053009, 2016. Disponível em: <http://stacks.iop.org/1402-4896/91/i=5/a=053009>. Citado na página 97.

FRANK, W.; ELSÄSSER, C.; FÄHNLE, M. Ab initio. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 74, p. 1791–1794, Mar 1995. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.1791>. Citado na página 47.

HAMANN, D. R. h_2o hydrogen bonding in density-functional theory. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 55, p. R10157–R10160, Apr 1997. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.R10157>. Citado na página 14.

HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 43, p. 1494–1497, Nov 1979. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.43.1494>. Citado na página 22.

HAMMER, B.; NORSKOV, J. K. Why gold is the noblest of all the metals. v. 376, p. 238–240, 07 1995. Citado na página 66.

HANFLAND, M. et al. New high-pressure phases of lithium. *Nature*, v. 408, p. 174–178, 2000. Citado na página 2.

HANSEN, C. W. G. A. R. O. N. Uspex—evolutionary crystal structure prediction. *Computer Physics Communications*, Elsevier Science, v. 175, 2006. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1016/j.cpc.2006.07.020>. Citado na página 41.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, v. 136, p. B864–B871, 1964. Citado na página 7.

HUMMEL, R. E. *Electronic Properties of Materials*. 3rd. ed. Springer, 2000. 3–4 p. ISBN 038795144X,9780387951447. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=44A03C47AC3A2B1C93561DEF078FB3B1>. Citado na página 40.

ISHIKAWA, T. et al. Pressure-induced stacking sequence variations in gold from first principles. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 214110, Dec 2013. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.214110>. Citado 4 vezes nas páginas 66, 67, 71 e 72.

KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 48, p. 1425–1428, May 1982. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.48.1425>. Citado na página 22.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 13.

LI-WEI, S. et al. Phonon and elastic instabilities in zincblende tln under hydrostatic pressure from first principles calculations. *Chinese Physics Letters*, v. 28, n. 10, p. 100503, 2011. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0256-307X/28/i=10/a=100503>. Citado na página 46.

LIFSHITZ, I. M. Anomalies of electron characteristics of a metal in the hogh pressure region. *Sov. Phys. JETP*, v. 11, n. 5, p. 1569, 1960. Citado 2 vezes nas páginas 78 e 86.

MARTIN, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. University of Illinois at Urbana: Cambridge University Press, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 26.

MCMAHON, M. I.; NELMES, R. J. High-pressure structures and phase transformations in elemental metals. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 35, 2006. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1039/b517777b>. Citado na página 39.

MCWHAN, D. B.; RICE, T. M.; SCHMIDT, P. H. Metal-semiconductor transition in ytterbium and strontium at high pressure. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 177, p. 1063–1071, Jan 1969. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.177.1063>. Citado na página 91.

MURTHY, V. R.; WESTRENEN, W. van; FEI, Y. Experimental evidence that potassium is a substantial radioactive heat source in planetary cores. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 423, 2003. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1038/nature01560>. Citado na página 39.

NEATON, J. B.; ASHCROFT, N. W. Pairing in dense lithium. *Nature*, v. 400, p. 141–144, 1999. Citado na página 2.

NELMES, R.; MCMAHON, M. Chapter 3 structural transitions in the group iv, iii-v, and ii-vi semiconductors under pressure. In: SUSKI, T.; PAUL, W. (Ed.). Elsevier, 1998, (Semiconductors and Semimetals, v. 54). p. 145 – 246. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0080878408602318>. Citado na página 1.

NISHIDA, S. *Solar cell and production process therefor.* Google Patents, 1997. EP Patent App. EP19,950,104,139. Disponível em: <https://www.google.ch/patents/EP0675551A3?cl=pt-BR>. Citado na página 39.

OGANOV, A. R.; MA, Y.; XIE, Y. High-pressure structures of lithium, potassium, and rubidium predicted by an ab initio evolutionary algorithm. *Physical Review B*, The American Physical Society, v. 78, 7 2008. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1103/PhysRevB.78.014102>. Citado 6 vezes nas páginas 2, 39, 41, 43, 55 e 90.

OVERHAUSER, A. M. Charge-density waves and isotropic metals. *Adv. Phys.*, v. 27, p. 343, 1978. Citado na página 77.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. Citado na página 14.

PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 116, p. 287–294, Oct 1959. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.116.287>. Citado na página 19.

PICKETT, W. E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, v. 9, p. 115–197, abr. 1989. Citado na página 22.

SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, v. 49, n. 2, p. 299 – 312, 2010. ISSN 0927-0256. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025610002697>. Citado na página 55.

SHENG, H.; KRAMER, M. Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen fcc metals. *Physical Review B*, The American Physical Society, v. 83, 2011.

Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1103/physrevb.83.134118>. Citado na página 73.

SHINDE, S. et al. Theoretical study of the transverse acoustic phonons of gasb at high pressure. *Pramana*, Springer-Verlag, v. 63, 08 2004. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1007/bf02705010>. Citado na página 2.

SLIWKO, V. L. et al. The fcc - bcc structural transition: I. a band theoretical study for li, k, rb, ca, sr, and the transition metals ti and v. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 8, n. 7, p. 799, 1996. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0953-8984/8/i=7/a=006>. Citado na página 55.

SLIZOVSKIY, S. et al. Effect of paramagnetic fluctuations on a fermi-surface topological transition in two dimensions. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 90, p. 165110, Oct 2014. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.165110>. Citado 2 vezes nas páginas 77 e 79.

SRIVASTAVA, D.; WAGHMARE, U. V.; SARKAR, S. K. Evidence of scaling in the high pressure phonon dispersion relations of some elemental solids. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 141, 07 2014. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1063/1.4890998>. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 92.

STERNHEIMER, R. M. Electronic polarizabilities of ions from the hartree-fock wave functions. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 96, p. 951–968, Nov 1954. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.96.951>. Citado na página 33.

STRUZHKIN, V. V. et al. Superconductivity in dense lithium. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 298, n. 5596, p. 1213–1215, 2002. ISSN 0036-8075. Disponível em: <http://science.sciencemag.org/content/298/5596/1213>. Citado na página 2.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 43, p. 1993–2006, Jan 1991. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.1993>. Citado na página 22.

UDOD, I. A. et al. Formation of carbyne in the interaction of polyacetylene with potassium under high quasi-hydrostatic pressure. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 3, p. 413–416, 1993. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/JM9930300413>. Citado na página 39.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 41, p. 7892–7895, Apr 1990. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.7892>. Citado na página 23.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos*. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004. 262–273 p. (Simulação computacional). ISBN 85-88325-16-0. Citado na página 23.

WEIR, C.; BLOCK, S.; PIERMARINI, G. Single crystal x-ray diffraction at high pressures. *National Bureau of Standard*, v. 69C, n. 4, 1965. Disponível em:

<http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/69C/jresv69Cn4p275_A1b.pdf>. Citado na página 1.

XIE, J. et al. Phonon instabilities in high-pressure bcc-fcc and the isostructural fcc-fcc phase transitions of cs. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 62, p. 3624–3629, Aug 2000. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.3624>. Citado na página 49.

XIE, Y. et al. Origin of bcc to fcc phase transition under pressure in alkali metals. *New Journal of Physics*, v. 10, n. 6, p. 063022, 2008. Disponível em: <http://stacks.iop.org/1367-2630/10/i=6/a=063022>. Citado 6 vezes nas páginas 46, 55, 59, 77, 83 e 91.

ZHANG, X. J.; CHEN, C. L.; FENG, F. L. High-pressure phonon dispersion of copper by using the modified analytic embedded atom method. *Chinese Physics B*, v. 22, 09 2013. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1088/1674-1056/22/9/096301>. Citado na página 3.