

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÁSTICAS DO COMPOSTO CaCO_3 UTILIZANDO CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS.

Denilson Nunes de Sousa Lima¹, Subênia Karine de Medeiros (Orientadora)²

Resumo: O Carbonato de Cálcio (CaCO_3) na fase calcita é um composto inorgânico que exibe uma ampla variedade de aplicações, como exemplo, podendo ser empregado na composição de aglomerantes e obtenção de blocos na indústria da construção civil. Com a evolução das ferramentas computacionais tornou-se possível a análise das propriedades de átomos, moléculas e consequentemente de sólidos. O presente trabalho fez uso de cálculos de primeiros princípios baseado no formalismo DFT (Teoria do Funcional da Densidade) como um caminho para analisar as propriedades estruturais e elásticas da estrutura da calcita, com o objetivo de comparar os resultados computacionais obtidos com valores experimentais presentes na literatura. Os valores obtidos para os parâmetros de rede, com os funcionais de aproximação LDA e GGA, apresentam uma boa conformidade quando comparados com os resultados experimentais estabelecidos, não diferindo mais do que 3,87% desses. Foi evidenciado através dos cálculos das propriedades elásticas, que o composto analisado apresenta a característica de ser mecanicamente estável quando submetido a ações externas, o que justifica o seu emprego em materiais que exigem uma certa resistência. O software CASTEP (*Cambridge Sequential Total Energy Package*) que utiliza a técnica de modelagem por meio de um conjunto de bases de ondas planas, foi empregado para a realizações dos cálculos computacionais.

Palavras-chave: Carbonato de Cálcio; DFT; CASTEP;

1. INTRODUÇÃO

O Carbonato de Cálcio (CaCO_3) é um material inorgânico significativamente viável no comércio, empregado principalmente na indústria por possuir um baixo custo. Dependendo de como se encontra organizado na natureza, pode ser designado por calcita, aragonita ou vaterita. Quando o composto apresenta estrutura romboédrica ou trigonal tem-se a calcita, mineral principal constituinte dos calcários e mármore que apresentam significativa dureza. O calcário é uma rocha sedimentar que exibe uma ampla variedade de aplicações, sendo empregada para obtenção de blocos na indústria da construção civil e na composição de alguns aglomerantes clássicos.

Recentemente, com o progresso mediante ao emprego de ferramentas computacionais foi possível a análise de diversos materiais, concebendo referências positivas para a área de ciência e engenharia dos materiais. Em virtude das novas possibilidades, a busca pelo conhecimento em modelagem de estruturas, bem como de suas propriedades e aplicações tomando como embasamento os conceitos de física e química de elementos no estado sólido, tornou-se cada vez mais parte do universo da pesquisa em diversas instituições pelo mundo.

Com a finalidade de analisar a estrutura de materiais variados, os cálculos de primeiros princípios, também conhecido como cálculos *ab-initio*, constituíram a ferramenta mais dominante para a descrição de sistemas nanoestruturados. Os primeiros princípios são o estabelecimento de fundamentos ligados à mecânica quântica que junto com a simulação computacional ajudam na interpretação das propriedades de átomos, moléculas e sólidos. Baseado nesse formalismo é possível a obtenção de resultados significativos das propriedades desses materiais, que nos permite a comparação com outros resultados experimentais presentes na literatura.

A metodologia dos cálculos, é orientada por um método bastante utilizado pela química computacional e física do estado sólido no qual é chamada Teoria do Funcional da Densidade de sigla em inglês DFT. Tal método é fundamentado na densidade eletrônica que segundo os preceitos da mecânica quântica, consiste em uma função que contém toda a informação da função de onda de um sistema de múltiplos elétrons. De acordo com Morgon e Custodio (1994), a grande utilidade da metodologia do funcional da densidade está no ganho de velocidade e memória computacional, o que torna o processo de investigação mais otimizado [1]. O artifício implementado pelo método foi considerado como uma possível solução para o problema de vários corpos sob o ângulo da mecânica quântica.

Nessa perspectiva, o presente trabalho tem como foco a análise das propriedades estruturais e elásticas por meio da aplicação de cálculos de primeiros princípios, fundamentada na Teoria do Funcional da Densidade, do composto calcita, constituída por carbonato de cálcio natural onde cada átomo de carbono é o ponto central de um triângulo equilátero e cada vértice é envolvido pelo átomo de oxigênio que pode se cristalizar nos sistemas trigonal ou romboédrico (Fu et al. 2017) [2]. As propriedades elásticas verificadas, são relativas às tensões aplicadas nos materiais. Essas medidas são correlacionadas à critérios macroscópicos que também são medidas em materiais

poli cristalinos (SOUFEN et al., 2012) [3].

A ideia em princípio é comparar os resultados computacionais obtidos, com valores empíricos existentes na literatura, de modo a se constatar a eficácia de aproximações que foram utilizadas na investigação mediante o uso de um software que realiza cálculos de propriedades de cristais e moléculas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A mecânica quântica surgiu como uma forma de tentar explicar a constituição do macromundo tendo para isto que investigar a complexidade do micromundo. Graças ao desenvolvimento dos computadores, novas possibilidades de estudos surgiram, apoiados na descoberta e no comportamento de diversos materiais, cientistas e especialistas da área de química e física do estado sólido buscaram novas aproximações como uma forma de aprimorar resultados encontrados na literatura. A Teoria do Funcional da Densidade é um método bastante aceito por se tratar de uma nova abordagem de estudos nessa área.

2.1. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade, pode ser pensada como uma reformulação da mecânica quântica, não em funções de onda mas tendo como grandeza fundamental a densidade eletrônica. Tendo sido formulada por Walter Kohn nos anos 60 [4], a teoria é largamente utilizada atualmente em diversas áreas que envolvem a física da matéria condensada e a química quântica [5]. O método veio como uma possível solução para um sistema de múltiplos elétrons, tendo em vista que há uma dificuldade quando tentamos trabalhar em cima da equação de Schrodinger, que pode ter a seguinte estrutura para um sistema de dois elétrons:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - 2 \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_1|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_2|} \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (1)$$

A equação representa a conservação da energia do sistema, onde é composta pela parte cinética caracterizada pela interação entre núcleo e elétron e pela parte potencial que indica a interação entre os elétrons. Desse modo, pode-se ter ideia da complexidade da expressão que aumenta seus termos e variáveis à medida que são considerados outros corpos no sistema.

A idealização da DFT corresponde a uma simplificação, onde tem-se a troca da função de onda Ψ , como grandeza fundamental do sistema, pela densidade eletrônica. Diante disso, como estabelecido por Hohenberg e W. Kohn [4], a energia do sistema de N elétrons pode ser escrita como um funcional dessa densidade eletrônica. Essa densidade é interpretada como sendo a probabilidade de encontrar um elétron cujo estado físico, em um certo instante, é descrito pela função de onda $\Psi(\vec{r})$ [6].

2.1.1 A Percepção de Funcional

É trivial para nós a ideia de função, onde tem-se uma associação de um domínio a um contradomínio. Logo, um funcional consiste em nada mais nada menos que uma regra no qual fazemos uma associação de uma função com um número real [4]. Um exemplo clássico que nos ajuda a compreender melhor o conceito, seria um funcional que representa a área abaixo de uma determinada curva $f(x)$ da seguinte forma:

$$A[f(x)] = \int_b^a f(x) dx. \quad (2)$$

2.1.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Walter Kohn juntamente com Hohenberg foram os idealizadores da Teoria do Funcional da Densidade. A percepção em princípio era focar na densidade eletrônica $\rho(r)$ por essa ser uma função tridimensional e portanto mais familiar quando comparada com a função de onda, que no caso de N corpos, teria 3 N variáveis. A função densidade de probabilidade é definida como sendo o quadrado do módulo da função de onda [4]:

$$\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2. \quad (3)$$

Os dois teoremas que serviram como base para o DFT revelaram que, dispondo da densidade eletrônica do sistema no seu estado fundamental, então obteríamos a energia do estado fundamental com significativa aproximação.

2.1.2.1 Primeiro Teorema

Para um sistema qualquer de partículas interagentes sujeitos a um potencial externo $w(\vec{r})$, tal potencial pode ser determinado unicamente pela densidade eletrônica no seu estado fundamental.

Esse teorema é provado por absurdo, onde por hipótese dois potenciais externos $w_1(\vec{r})$ e $w_2(\vec{r})$ resultariam na mesma densidade $\rho(r)$ para o estado fundamental. Baseado nele podemos constatar que, se sabemos o potencial externo que a partícula está sujeita, logo poderemos obter a função densidade de probabilidade, valendo também a inversa dessa afirmação. Isto pode ser escrito a partir da seguinte aplicação [6]:

$$A: w(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}) \text{ e } A^{-1}: \rho(\vec{r}) \rightarrow w(\vec{r}). \quad (4)$$

Logo, decorre que para obtermos todas as propriedades do sistema, basta termos a densidade eletrônica no estado fundamental, com ela é possível obtermos o potencial externo na qual a partícula está sujeita, consequentemente obteremos o operador hamiltoniano e, por conseguinte obteremos a função de onda que descreve o sistema. Isto pode ser escrito por intermédio de uma nova aplicação:

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow w(\vec{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi(\vec{r}). \quad (5)$$

2.2.2.2 Segundo Teorema

No segundo teorema tem-se a aplicação do princípio variacional de Rayleigh-Ritz, método aproximativo que consiste em pegarmos uma função “chute” e realizarmos uma minimização para obtermos um determinado estado. O teorema afirma que, para qualquer potencial externo, pode ser definido um funcional universal $E(\rho)$ em termos da densidade de probabilidade. Fazendo a minimização desse funcional, iremos obter a energia mais próxima, quanto possível, da energia no estado fundamental e a melhor função que minimiza esse funcional é a densidade de probabilidade, tendo em vista que a partir desta podemos determinar qualquer propriedade do sistema.

Entretanto, surge um obstáculo à medida que Hohenberg e Kohn conseguiram mostrar apenas que o funcional $E(\rho)$ existe, não alcançando a sua expressão analítica. Dessa forma, algumas aproximações admissíveis surgiram com o intuito de evidenciar o funcional $E(\rho)$. Uma das mais conhecidas é a aproximação de Thomas-Fermi[6], que através de cálculos envolvendo mecânica estatística conseguiu obter uma expressão em função da densidade de probabilidade. No entanto, a representação não era capaz de caracterizar as camadas para os átomos.

2.1.3 A Formulação Idealizada por Kohn e Sham

Até o momento as aproximações para o funcional $E(\rho)$ eram consideradas razoáveis porque não conseguiam representar as camadas atômicas, uma das partes consideradas centrais da teoria atômica e molecular. A concepção que causou uma transformação no estudo de moléculas e sólidos consiste na criação de elétrons não interagentes, isso de forma fictícia, porém com a mesma densidade de probabilidade de um sistema de elétrons interagentes[4]. O próximo passo seria mergulhar os elétrons não interagentes fictícios em um potencial efetivo que leva em conta a repulsão entre os elétrons e a blindagem que esses elétrons fazem com o núcleo atômico.

Com isso, considerando um sistema com partículas não interagentes, este irá obedecer a equação de Kohn e Sham muito semelhante a uma equação de Schrodinger para um sistema de um único corpo, como por exemplo, para o átomo de hidrogênio. Contudo, a parte não trivial da interação, ou seja, os termos que envolvem N corpos estariam agregados a um potencial de troca e correlação que seria um funcional da densidade[4,6]:

$$w_{efe}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + w(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}). \quad (6)$$

O primeiro termo da equação representa o potencial externo e o segundo termo representa o potencial de Hartree da teoria de Thomas-Fermi, como ambos são conhecidos, o problema agora seria o de encontrar aproximações para o ultimo termo de potencial de troca e correlação, $v_{xc}(\vec{r})$.

2.1.4 Aproximação da Densidade Local – LDA

A aproximação mais simples para v_{xc} , é baseada em um gás homogêneo de elétrons que tem a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ no ponto $\vec{r}$. De forma mais compreensível, se admite que a densidade eletrônica varia lentamente no espaço onde o gás de elétrons é considerado uniforme em um pequeno elemento de volume $d^3\vec{r}$ [7]. A sua expressão é dada por:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc} d^3r. \quad (7)$$

Contudo, a aproximação LDA torna-se restrita à medida que só é precisa para sistemas com densidade

eletrônica uniforme, ou seja, pode descrever melhor sistemas onde a densidade varia de forma suave [5]. Na prática, esse funcional tem a tendência de produzir comprimentos de ligação e volumes da célula unitária menores que os valores experimentais encontrados na literatura (SILVA, 2015) [8].

2.1.5 Aproximação de Gradiente Generalizado – GGA

Depois de muitos anos desde a invenção do funcional LDA surge uma aproximação mais complexa, isso porque a aproximação GGA além de depender da densidade eletrônica no ponto $\vec{r}$ irá depender também de um vetor gradiente da densidade eletrônica naquele ponto, por isso se diz que essa aproximação leva em consideração aspectos não-locais. Sua expressão é dada por:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] = \int \epsilon_{xc}(\rho, \nabla\rho) \rho(\vec{r}) d^3r. \quad (8)$$

A aproximação de gradiente generalizado foi mais bem aceita, devido ao fato de levar em consideração a não uniformidade da densidade eletrônica. Com isso, o modelo não é uma boa aproximação quando se admite um gás de elétrons em consequência de os sistemas reais não serem uniformes. Se tratando da prática, no geral o funcional GGA produz propriedades estruturais sempre maiores do que os dados experimentais aplicados no software [8].

No geral os funcionais de troca e correlação tem entrado em um processo de evolução significativo. Pesquisadores de todo o mundo continuam desenvolvendo aproximações com o intuito de adquirirem mais informações a respeito das propriedades dos materiais. Deve-se frisar, que os funcionais não são soluções definitivas para os problemas apontados, se tratam de uma adequação cujo o objetivo é solucionar problemas comuns da física do estado sólido.

2.2 O SOFTWARE CASTEP

O programa CASTEP (*Cambridge Sequential Total Energy Package*) utiliza a técnica de modelagem, onde sua abordagem consiste no uso da mecânica quântica, fundamentada a partir de cálculos de primeiros princípios, apoiado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A ferramenta é muito utilizada para tentar prognosticar o desempenho de vários materiais por meio de sua estrutura em nível atômico, realizando cálculos de estrutura eletrônica em sólidos cristalinos, superfícies, moléculas e materiais amorfos. A complexidade com que o programa foi pensado o torna extremamente ambicioso, simplificando a abordagem de sistemas de muitos corpos, minimizando o custo computacional e não levando em consideração dados experimentais, confiando exclusivamente na mecânica quântica.

2.3 PSEUDOPOTENCIAL

Na análise de um átomo podemos admitir que esse é constituído de um caroço interno e pelos elétrons da camada de valência, como ilustrado na Figura 1. O caroço interno é formado pelo núcleo do átomo e pelos elétrons que estão mais próximos do núcleo na qual há um forte potencial coulombiano atrativo e por isso detém pouca participação nas ligações químicas. Já os elétrons de valência, por estarem mais afastados do núcleo, possuem uma fraca ligação com este e, portanto, determinam melhor as propriedades físicas de um cristal ou molécula. Nessa lógica, o pseudopotencial pode ser definido como um potencial efetivo que é usado para substituir o potencial real gerado pelas partículas que estão próximas ao núcleo. Os elétrons do caroço são eliminados ficando os elétrons de valência que são, portanto, descritos como pseudofunções de onda. Tal ação tem o intuito de reduzir o custo computacional por meio da simplificação dos cálculos da estrutura eletrônica (SILVA, 2010) [9].

Existem dois pseudopotenciais que são usados na maioria dos códigos computacionais para cálculos de propriedades eletrônicas, são eles o ultrasoft, também conhecido como ultramacio, e o de norma-conservada. A diferença entre os dois, com relação ao custo computacional, está na condição de que o pseudopotencial de norma-conservada trabalha com uma maior escala de energia de corte e logo são bem mais complexos em comparação com o ultrasoft que, como o próprio nome sugere, envolve pseudofunções muito mais suaves.

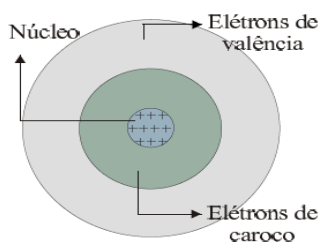


Figura 1- Átomo Hipotético Ilustrativo. (Amorim 2005)

O pseudopotencial ultrasoft utiliza um conjunto de bases de ondas planas, ou seja, ondas que possuem uma frequência constante e a mesma frente de onda e esta é plana infinita. Para melhor entendimento, a equação de uma onda plana harmônica que tem sua propagação para a direita ao longo do eixo x pode ser escrita da seguinte forma:

$$A(x, t) = A_0 \cos(kx - \omega t + \varphi) \quad (9)$$

onde o termo $A(x, t)$ é a magnitude da perturbação, A_0 é a amplitude da onda, k é o número de onda representado por $2\pi/\lambda$, x é o ponto segundo o eixo, ω é a frequência angular dada em radiano por unidade de tempo e φ é a fase da onda. Essa equação sofre uma expansão quando levada em consideração na equação de Schrodinger, onde é escrita na forma complexa. Se tratando da realidade, na prática não é possível se ter uma onda plana legítima.

2.4 PROPRIEDADES ELÁSTICAS

A idealização das propriedades elásticas em elementos microscópicos possui semelhança com os materiais macroscópicos. Dessa forma, quando efetuada tensões em partículas atômicas essas poderão sofrer deformações, e se levarmos em consideração que o composto se encontra no limite elástico, ele também terá a possibilidade de retornar a sua condição inicial. Assim como é estudado em mecânica dos materiais, a deformação caracteriza-se como uma mudança de posição que, relacionando microscopicamente, corresponde a variação da posição espacial da estrutura cristalina.

As tensões aplicadas na combinação de átomos poderão ser somente descritas por um tensor de tensões, tendo em vista que é levado em consideração um estado de tensão em um determinado ponto da estrutura. A expressão da lei de Hooke generalizada que relaciona as tensões e deformações causadas em um material no limite elástico também é utilizada nos cálculos, onde o termo C_{ij} corresponde as constantes elásticas do sólido. A representação do tensor de tensões e da lei de Hooke simplificada é dada respectivamente da seguinte forma:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}, \quad (10)$$

$$\varepsilon_{ij} = C_{ij} \sigma_{ij}. \quad (11)$$

As propriedades elásticas de um composto dependem da simetria do mesmo. Quanto mais simetrias o cristal apresentar, menor a quantidade de constantes elásticas que deverão ser determinadas. A aplicabilidade prática do conhecimento das constantes elásticas está em sabermos se o material se comporta de maneira estável ou não quando submetido a ações externas. Para melhor entendimento dos parâmetros mecânicos se faz necessário os cálculos dos módulos de Young (E) e Bulk (B) que estão associados respectivamente, a rigidez e a compressibilidade do cristal.

3. METODOLOGIA

A metodologia aplicada para a obtenção dos resultados fez uso de simulações feitas no Laboratório de Física Computacional do Centro de Ciências Exatas e Naturais (CCEN) localizado no campus leste da UFRS – Mossoró. As análises foram realizadas por cálculos de primeiros princípios mediante o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) empregado no Software CASTEP [10]. Primeiramente foi realizado o esboço da geometria do cristal CaCO_3 , na fase calcita, onde foram considerados o seu grupo espacial R3c (número do grupo 167), os parâmetros de rede $a = b = 4,8990 \text{ \AA}$ e $c = 17,0620 \text{ \AA}$, ângulos $\alpha=\beta=90.0$, $\gamma=120.0$ e posições atômicas dos átomos extraídas do trabalho disponível na literatura [11]. A Figura 2 apresenta a estrutura da célula unitária da calcita 2a e da célula primitiva, 2b. Em seguida, deu-se início a otimização da estrutura do composto, onde os recursos computacionais remodelam as posições dos átomos como uma forma de descobrir a configuração de mais baixa energia. Subsequentemente, foi realizado os cálculos das constantes elásticas que, por possuir uma simetria trigonal foram consideradas seis componentes, ou seja, seis constantes independentes de tensão (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} e C_{44}).

Nessa continuidade, os potenciais de troca e correlação foram calculados por intermédio dos funcionais de aproximação LDA e GGA. A análise também fez uso do pseudopotencial ultrasoft para substituição dos elétrons do caroço do sistema. Finalmente as energias de corte aplicadas para garantir uma boa convergência foram de 380 eV, 500 eV e 700 eV.

Os cálculos de DFT foram feitos utilizando os parâmetros de Ceperley-Alder-Perdew-Zunger (CA-PZ)[12,13] para o funcional de troca e correlação LDA, e Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [14], para o funcional GGA.

A configuração de valência foi utilizada com $\text{Ca } 3s^2 3p^6 4s^2$, $\text{C } 2s^2 2p^2$ e $\text{O } 2s^2 2p^4$. Assim, cada célula unitária contém 114 elétrons, sendo 68 nucleares e 46 de valência. Uma amostragem Monkhorst-Pack $3 \times 3 \times 3$ foi empregada

para calcular as integrais na rede recíproca, considerado mais que suficiente para garantir a convergência da estrutura.

Para a otimização da geometria, foram utilizados os seguintes parâmetros de convergência ao longo das sucessivas etapas de autoconsistência: variação na energia total menor do que 5×10^{-6} eV/atom, força máxima por átomo abaixo de 0.01 eV/Å, pressão menor que 0.02 GPa e deslocamento atômico máximo abaixo de 5×10^{-4} Å. O minimizador Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno foi aplicado para a otimização da célula unitária [15].

Para o cálculo das constantes elásticas, foi utilizado o pseudopotencial ultrasoft, nas aproximações LDA e GGA, com energia de corte de 380 eV, 500 eV e 700 eV. O tensor completo das constantes elásticas foi determinado através de pequenas deformações na célula primitiva.

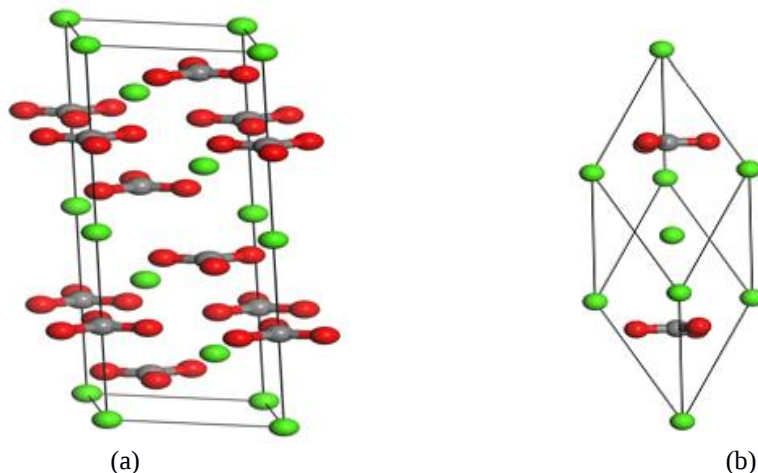


Figura 2. Célula unitária hexagonal da calcita (a), e a célula primitiva trigonal/romboédrica (b).

4. RESULTADOS E DISCURSÕES

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos neste trabalho para os parâmetros de rede do CaCO_3 , bem como os respectivos valores experimentais [16] e os resultados teóricos obtidos por Brik [17]. No que diz respeito a esses resultados, as constantes de rede encontradas com os dois métodos de cálculo nos dão resultados semelhantes.

Tabela 1. Parâmetros de rede a, b e c (todos em Å) e volume V (em Å³) da célula unitária do CaCO_3 . (Autoria própria)

	a	$\Delta a(\%)$	b	$\Delta b(\%)$	c	$\Delta c(\%)$	V	$\Delta V(\%)$
Experimental	4,9890	--	4,9890	--	17,0620	--	367,780	--
Teórico	4,9709 LDA	-0,4027	4,9709 LDA	-0,4027	16,5218 LDA	-3,1661	353,5 LDA	-3,9663
	5,0533 GGA	1,2482	5,0533 GGA	1,2482	17,3260 GGA	1,5473	383,2 GGA	4,1021
380eV								
LDA	4,9630	-0,5217	4,9630	-0,5217	16,4261	-3,7268	350,389	-4,729
GGA	5,0584	1,3920	5,0584	1,3920	17,2546	1,1288	382,357	3,964
500eV								
LDA	4,9577	-0,6268	4,9577	-0,6268	16,4099	-3,8222	349,302	-5,024
GGA	5,0509	1,2397	5,0509	1,2397	17,2533	1,1212	381,181	3,644
700eV								
LDA	4,9593	-0,5944	4,9594	-0,5944	16,4015	-3,8713	349,351	-5,011
GGA	5,0526	1,2757	5,0526	1,2757	17,2403	1,0447	381,163	3,639

Os nossos resultados com a aproximação LDA apresentaram uma maior diferença para o parâmetro c, de 3,87% menor que o valor experimental, utilizando a energia de corte de 700 eV.

O resultado com LDA que mais se aproximou do experimental foi para os parâmetros a e b, de 0,52% menor que o valor experimental, utilizando a energia de corte de 380eV. A aproximação GGA forneceu resultados com maior divergência dos dados experimentais de 1,39% para os parâmetros a e b, e 1,13% para o parâmetro c. Tais constatações reforçam o comportamento já conhecido para os resultados com esses funcionais, onde o LDA tem a característica de subestimar os valores estruturais e o GGA sempre apresenta valores superestimados. Ainda sobre

os resultados estruturais, a energia de corte que apresentou melhor resultado, quando comparamos o volume da célula calculada e os dados experimentais foi 380 eV para LDA e 700 eV para o GGA. Quando comparamos nossos resultados com os teóricos disponíveis na literatura, observamos que os nossos cálculos com a aproximação GGA apresentam uma melhor aproximação dos dados experimentais.

Os resultados teóricos e experimentais dos valores das constantes elásticas (C_{ij}), módulo de *bulk* (B) e módulo de Young (E) são mostrados na Tabela 2.

Nossos resultados teóricos, calculados utilizando as aproximações LDA e GGA estão em boa aproximação com os dados experimentais. Podemos perceber que o valor experimental do módulo de *bulk* (B) está entre os valores calculados utilizando as aproximações LDA e GGA, para todas as energias de corte, o que caracteriza a

Tabela 2. Constantes elásticas e módulos de Bulk (B) e Young (E) (todas em GPa) para o CaCO_3 calcita. (Autoria própria)

Constantes Elásticas	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}	B	E
Experimental[18]	148	55	54	-21	85	33	73	93,9
Teórico	165,9 LDA	55,8 LDA	55,8 LDA	0 LDA	82,7 LDA	43,8 LDA	73,9 LDA	96,4 LDA
	143,5 GGA	43,9 GGA	41,7 GGA	0 GGA	69,8 GGA	34,9 GGA	59,8 GGA	84,5 GGA
380eV								
LDA	185,3	72,1	70,3	26,8	90,8	48,5	85,5	106,2
GGA	147,1	40,9	48,7	17,7	83,8	37,1	68,5	95,7
500eV								
LDA	186,3	71,6	68,9	27,0	89,8	47,6	84,4	106,1
GGA	152,0	41,2	50,5	17,4	79,7	36,9	68,4	96,2
700eV								
LDA	182,9	76,2	69,7	27,2	91,5	47,5	85,7	102,6
GGA	156,3	46,7	51,2	17,3	79,9	36,6	69,5	96,5

consistência dos cálculos desenvolvidos neste trabalho. Para as três energias de corte, a aproximação LDA apresentou resultados mais próximos do valor experimental. Por fim, todos os resultados para o módulo de *bulk* apresentados neste trabalho apresentam comportamento semelhante aos resultados teóricos já publicados na literatura.

Para os resultados das constantes elásticas, os valores com LDA são sempre maiores que os dados experimentais, sendo observado na Tabela 2 que os resultados com GGA apresentam valores mais próximos dos experimentais. Nossos resultados mostram também um módulo de bulk igual a 69,5 GPa (GGA/700 eV), e $\frac{1}{3}(C_{12} + 2C_{13})$ é igual a 50,7 GPa e $\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{33})$ é igual a 105,4 GPa, valores que obedecem a relação:

$$\frac{1}{3}(C_{12} + 2C_{13}) < B < \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{33}), \quad (12)$$

condição que deve ser satisfeita para afirmarmos que a fase trigonal do CaCO_3 é mecanicamente estável [19].

O módulo de Young (E) foi obtido através da aproximação de Reuss-Voigt [20]:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (13)$$

onde B e G representam, respectivamente, módulos de *bulk* e shear:

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R), \text{ e } G = \frac{1}{2}(G_V + G_R). \quad (14)$$

Os valores de $B_{V,G}$ e $G_{V,G}$ são os módulos de bulk e shear estimados por Voigt e Reuss, obtidos diretamente das constantes elásticas fornecidas pelo programa.

Os resultados que apresentam valores para o módulo de Young mais próximos do experimental foram obtidos com o funcional GGA, $E = 95,7$ GPa para a energia de corte de 380 eV, apontando uma variação percentual de 1,92% maior que o valor experimental. Foi possível evidenciar que o resultado apresenta qualidade superior aos publicados na literatura, que mostram uma variação percentual de 2,7%.

5. CONCLUSÕES

A partir da análise das propriedades do composto CaCO_3 foi possível verificar o comportamento dos funcionais aplicados. Foi constatado que os cálculos com a aproximação LDA subestimam as constantes de rede do cristal, enquanto a aproximação GGA superestima, o que apresenta conformidade com outros resultados presentes na literatura. Os valores das variações dos parâmetros com o funcional LDA não diferem mais que 3,87% em relação aos valores experimentais e se tratando do funcional GGA, esses valores não diferem mais que 1,39%. Com relação ao volume do composto, os valores não diferem mais que 5% do experimental.

Os resultados das constantes elásticas expressos com as duas aproximações demonstram estar de acordo com os valores experimentais, não indicando diferenças significativas. Vale ressaltar, que a condição para que o composto seja mecanicamente estável é atendida mediante os cálculos realizados com equações presentes na literatura, evidenciando assim a aplicabilidade do CaCO_3 na fase calcita em aglomerantes e outros materiais que exigem uma certa resistência. O módulo de Young calculado, também apresentou uma boa estimativa quando comparado com o valor experimental, indicando uma variação de apenas 1,92%.

Por fim, a tendência é que os cálculos das propriedades de cristais sejam cada vez mais aperfeiçoados à medida que as investigações nesta área continuam, novas aproximações surgem todos os anos por intermédio de pesquisadores. Com a evolução dos computadores, a Teoria do Funcional da Densidade poderá ser aplicada a sistemas mais complexos e maiores acarretando uma melhor precisão nos cálculos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MORGON, Nelson H.; CUSTODIO, Rogério. Teoria do Funcional de Densidade. Química Nova, Instituto de Química - Departamento de Físico-Química, 20 jul. 1994.
- [2] FU, Jia; BERNARD, Fabrice; KAMALI, Siham. First-principles calculations of typical anisotropic cubic and hexagonal structures and homogenized moduli estimation based on the Y-parameter: Application to CaO, MgO, CH and Calcite CaCO_3 . Journal of physics and chemistry of solids, [S.L.], jan. 2017.
- [3] SOUFEN, Carlos Alberto *et al.* Estudo das propriedades elásticas do composto intermetálico Ti_3Al usando cálculo AB initio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2012, Joinville, Santa Catarina, Brasil. 203-036.pdf [...]. [S. l.: s. n.], 2012.
- [4] MARQUES, Miguel A. L. ; BOTTI, Silvana. O que é e para que serve a teoria dos funcionais da densidade?. Gazeta da Física, Portugal, 2006.
- [5] AMORIM, Rodrigo Garcia. Cálculos de Primeiros Princípios para o BaO. 2005. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física da Universidade de São Carlos, 2005.
- [6] PEDROZA, A.C. Teoria do Funcional da Densidade Uma possível solução para o problema de muitos elétrons da mecânica quântica. Physicae Organum, Universidade de Brasília, 2016.
- [7] ARAÚJO, Roniel de Lima. Propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais do cristal l-treonina: Simulações computacionais no formalismo DFT. 2017. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Física Teórica e Experimental, 2017.
- [8] SILVA, Agmael Medonça. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E VIBRACIONAIS DE CRISTAIS DO ÁCIDO ASPÁRTICO (ASP): SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS NO FORMALISMO DFT. 2015. Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) - Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, 2015.
- [9] SILVA, Cleomar Pereira. Computação de alto desempenho com placas gráficas para acelerar o processamento da Teoria do Funcional da Densidade. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Elétrica da PUC-Rio, 2010.
- [10] CLARK, Stewart J. *et al.* First principles methods using CASTEP. Z. Kristallogr, Cambridge, 2005.
- [11] ACTA Crystallographica. [S. l.], 1957. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/toc/s0365110x/10/9>. Acesso em: 25 mar. 2019.
- [12] CERPELEY, D. M.; Alder, B. J.; Ground state of the electron gas by a stochastic method, Physical Review Letter, 45, 566, (1980).
- [13] PERDEW, J. P.; Zunger, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electrons system, Physical Review B: Condensed Matter, 23, 5048-5079, (1981).
- [14] PERDEW, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple, Physical Review Letters, 77, 3865, (1996).

-
- [15] PFROMMER, B. G.; Cote, M.; Louie, S. G.; Cohen, M. L., Relaxation of crystal with the quasi-Newton method, *Journal of Computational Physics*, 131, 233-240, (1997).
- [16] DANDEKAR, Dattatraya P. Variation in the Elastic Constants of Calcite with Temperature. [S. l.], 2003. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.1656842?class=pdf>. Acesso em: 26 mar. 2019.
- [17] BRIK, M. G.. First-principles calculations of structural, electronic, optical and elastic properties of magnesite MgCO_3 and calcite CaCO_3 . 2011. *Physica B*, 406, 1004-1012.
- [18] CHEN, CHIEN-CHIH *et al.* Elasticity of single-crystal calcite and rhodochrosite by Brillouin spectroscopy. American Mineralogist, Institute of Earth Sciences, Taiwan, 2001.
- [19] LONG, Jianping; YANG, Lijun; WEI, Xuesong. Lattice, elastic properties and Debye temperatures of ATiO_3 (A = Ba, Ca, Pb, Sr) from first-principles. *Journal of Alloys and Compounds*, College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, China, 2013.
- [20] HILL, R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proceedings of the Physical Society*, University of Bristol, 1952.



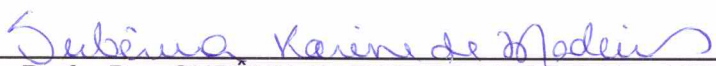
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA
Centro de Ciências Exatas e Naturais – CCEN

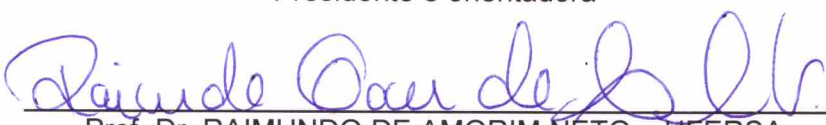
ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Às nove horas e vinte minutos do dia vinte e dois de dois mil e dezenove, na sala sete da Central de Aulas V do CCEN – Centro de Ciências Exatas e Naturais da UFERSA – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, reuniu-se a Banca Examinadora de defesa de trabalho de conclusão de curso de autoria do aluno **DENILSON NUNES DE SOUSA LIMA**, aluno do curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia desta universidade, N° de matrícula **2016010356**, com o título **“ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÁSTICAS DO COMPORTO CaCO_3 UTILIZANDO CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS”**. A Banca Examinadora ficou assim constituída por três membros: Profa. Dra. SUBÊNIA KARINE DE MEDEIROS, presidente da banca e orientadora do Trabalho de Conclusão de Curso; Prof. Dr. RAIMUNDO DE AMORIM NETO e Profa. Dra. EVELINE MATIAS BEZERRA, como membros. Concluída a defesa, procedeu-se o julgamento pelos membros da banca examinadora, tendo o aluno obtido as seguintes notas: **10,0; 10,0; 10,0**. Apuradas as notas verificou-se que o aluno foi aprovado com média geral **10,0**. E para constar, eu, SUBÊNIA KARINE DE MEDEIROS, lavrei a presente ata que, após lida e aprovada pelos membros da banca examinadora, será assinada por todos.

Mossoró, 22 de março de 2019.

Assinatura dos membros da Banca Examinadora.


Profa. Dra. SUBÊNIA KARINE DE MEDEIROS – UFERSA
Presidente e orientadora


Prof. Dr. RAIMUNDO DE AMORIM NETO – UFERSA
Primeiro Membro


Profa. Dra. EVELINE MATIAS BEZERRA - UFRN
Segundo Membro