

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CÁLCULO DA ENERGIA DE FALHA DE EMPILHAMENTO**  
**ATRAVÉS DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

**PEDRO HENRIQUE DE SIQUEIRA MANCILHA**

**SÃO CARLOS -SP**  
**2023**

# **CÁLCULO DA ENERGIA DE FALHA DE EMPILHAMENTO ATRAVÉS DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Gil Coury

São Carlos-SP  
2023



## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

**NOME:** Pedro Henrique de Siqueira Mancilha

**RA:** 744421

**TÍTULO:** Cálculo da energia de falha de empilhamento através da teoria do funcional da densidade

**ORIENTADOR(A):** Prof. Dr. Francisco Gil Coury

**CO-ORIENTADOR(A):**

**DATA/HORÁRIO:** 24/03/2023, 10h

### BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Francisco Gil Coury	10	8,5
Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer	10	8,5
<b>Média</b>	10	8,5

### BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Francisco Gil Coury

Documento assinado digitalmente  
 FRANCISCO GIL COURY  
Data: 24/03/2023 11:31:44-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer

Documento assinado digitalmente  
 ERIC MARCHEZINI MAZZER  
Data: 24/03/2023 11:36:02-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus avós, que me criaram como filho.

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço, em primeiro lugar, à toda a minha família pelas alegrias e pelo suporte emocional nos momentos difíceis. Em especial, agradeço aos meus avós, Ciro e Meire, meus segundos pais, pela minha criação; ao meu pai, Carlos Alberto, por todo o investimento na minha educação; à minha mãe, Patrícia, pelo apoio incondicional e por sempre ter me incentivado a cursar Engenharia de Materiais; e às minhas irmãs, Maria Fernanda e Maria Gabriela, minhas melhores amigas.

Agradeço a todos aqueles que foram meus professores ao longo da minha formação por todo o conhecimento que me foi transmitido. Em especial, agradeço à minha primeira professora de química, Marita Siqueira, pela introdução à disciplina que me fez escolher o curso de Engenharia de Materiais, e ao meu orientador de longa data, Francisco Coury, por todas as oportunidades concedidas e por ter aceitado me orientar neste trabalho.

Agradeço a todos os meus amigos da graduação por todos os bons momentos e por todas as discussões construtivas: Antônio, Beatriz, Bruno, Caroline, Enzo, Felipe, Fellipe, Nathan, Marcelo e Vítor. Agradeço, também, à Luísa e à Maria Fernanda pela amizade, mesmo que à distância, ao longo de todos esses anos desde o ensino médio.

Agradeço, por fim, a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram à minha formação.

## RESUMO

Devido à enorme quantidade de composições possíveis, as chamadas ligas multicomponentes apresentam um amplo espectro de propriedades, especialmente mecânicas, quando comparadas às tradicionais. Nesse contexto, o emprego de métodos que permitam conhecer de antemão o efeito da composição nas propriedades dessas ligas é fundamental para possibilitar o seu desenvolvimento com esforço experimental otimizado. Em especial, diversas ligas que exibem os efeitos TRIP (*transformation-induced plasticity*) e TWIP (*twinning-induced plasticity*) durante a deformação plástica tendem a exibir excelentes combinações de resistência e ductilidade. A ativação desses mecanismos de deformação está diretamente associada à energia de falha de empilhamento, propriedade cuja determinação experimental, embora possível, é inviável para grandes quantidades de composições. No entanto, os métodos de simulação computacional baseados na mecânica quântica, isto é, métodos de primeiros princípios, como aqueles baseados na teoria do funcional da densidade, permitem estimar o valor dessa propriedade para as mais variadas composições e, assim, permitem o desenvolvimento otimizado de novas ligas. Dessa forma, neste trabalho, os dois principais métodos de cálculo da energia de falha de empilhamento através da teoria do funcional da densidade – os métodos da supercélula e do modelo da interação axial – são apresentados e suas vantagens e desvantagens são analisadas. É brevemente apresentado, além disso, uma introdução à teoria do funcional da densidade e aos conceitos a ela relacionados.

**Palavras-chave:** Teoria do funcional da densidade. Energia de falha de empilhamento. Método da supercélula. Modelo da interação axial.

## ABSTRACT

Due to the large number of possible compositions, multicomponent alloys present a wide spectrum of properties, especially mechanical, when compared to traditional ones. In this context, the use of methods that allow knowing in advance the effect of composition on the properties of these alloys is essential to enable their development with optimized experimental effort. In particular, various alloys that undergo the TRIP (transformation-induced plasticity) and TWIP (twinning-induced plasticity) effects during plastic deformation tend to exhibit excellent combinations of strength and ductility. The activation of these deformation mechanisms is directly associated with the stacking fault energy, a property whose experimental determination, although possible, is not feasible for large amounts of compositions. Computational simulation methods based on quantum mechanics, that is, first principles methods, such as those based on density functional theory, allow estimating this property for the most varied compositions and, therefore, the optimized development of new alloys. Thus, in this work, the two main methods for calculating the stacking fault energy through density functional theory – the supercell method and the axial interaction model – are presented and their advantages and disadvantages are analyzed. Furthermore, an introduction to density functional theory and related concepts is briefly presented.

**Keyword:** Density functional theory. Stacking Fault Energy. Supercell method. Axial interaction model.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Procedimento geral de determinação da densidade eletrônica.....	16
Figura 2 – Esquema de construção do potencial efetivo.....	21
Figura 3 – Esquema de empilhamento de planos compactos na estrutura cfc.....	23
Figura 4 – Vetores de Burgers das linhas de discordâncias perfeitas e parciais no plano (111).....	24
Figura 5 – Sequências de empilhamento em um cristal cfc perfeito e em um cristal cfc com uma falha de empilhamento intrínseca.....	25
Figura 6 – Supercélula perfeita: (a) vista em perspectiva, (b) vista lateral e (c) vista superior.....	28
Figura 7 – Supercélulas a deslocamentos de: (a) 0 (perfeita), (b) 1/4, (c) 2/4, (d) 3/4, e 4/4 (falhada) em relação ao vetor $1/6[112]$ .....	28
Figura 8 – Curva GSFE (do inglês “ <i>generalized stacking fault energy</i> ”).....	34

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Expressões e interpretações das componentes do funcional da densidade eletrônica que retorna a energia total do estado fundamental.....	13
Tabela 2: Representação por spins das estruturas cfc, hcp e dhcp.....	29

## LISTA DE SIGLAS

LDA	Aproximação da densidade local
GGA	Aproximação de gradiente generalizado
VCA	Aproximação do cristal virtual
CPA	Aproximação do potencial coerente
GSFE	Energia de falha de empilhamento generalizada
SFE <sub>i</sub>	Energia de falha de empilhamento intrínseca
SFE <sub>e</sub>	Energia de falha de empilhamento extrínseca
cfc	Estrutura cúbica de face centrada
hcp	Estrutura hexagonal compacta
dhcp	Estrutura dupla hexagonal compacta
FE	Falha de empilhamento
SF <sub>i</sub>	Falha de empilhamento intrínseca
SF <sub>e</sub>	Falha de empilhamento extrínseca
AIM	Modelo da interação axial
SLAE	<i>Similar local atomic environment</i>
SQS	<i>Special quasirandom structure</i>
DFT	Teoria do funcional da densidade
TRIP	<i>Transformation-induced plasticity</i>
TWIP	<i>Twinning-induced plasticity</i>
USFE	<i>Unstable stacking fault energy</i>
UTFE	<i>Unstable twinning fault energy</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	Área total da falha de empilhamento ou área da falha de empilhamento por átomo
$\varepsilon_i$	Autovalor de menor energia do operador hamiltoniano de Kohn-Sham
$E_{tot,n}$	Autovalor do operador hamiltoniano associado à solução $\psi_n$
$e$	Carga elétrica elementar (magnitudo da carga de um elétron)
$Q$	Carga elétrica de uma partícula
$c_n$	Coeficiente associado à solução $\Psi_n$
$c_\alpha$	Coeficiente associado à função de base $\chi_\alpha$
$\hbar$	Constante de Planck reduzida
$F_{KS}$	Componente desconhecida do funcional da densidade que retorna a energia total do estado fundamental
$\hat{T}$	Componente genérica do operador hamiltoniano
$\Delta G$	Diferença de energia livre de Gibbs
$d$	Distância
$\rho_{(111)}$	Densidade atômica do plano (111)
$\rho$	Densidade eletrônica
$\rho_1$	Densidade eletrônica do estado fundamental
$E$	Energia, energia de interação de Coulomb entre pares de núcleos subtraída da energia total ou energia total de um empilhamento de planos compactos qualquer
$E_{ce}$	Energia cinética dos elétrons
$E_{xc}$	Energia de correlação e troca
$E_{st}$	Energia de deformação elástica
$EFE_i$	Energia de falha de empilhamento intrínseca
$E_H$	Energia de Hartree
$E_{V_n}$	Energia de interação de Coulomb dos elétrons no potencial externo dos núcleos
$\sigma$	Energia interfacial
$U$	Energia interna
$G$	Energia livre de Gibbs
$G_{falhada}$	Energia livre de Gibbs do cristal cfc com a falha de empilhamento

$G_{perfeita}$	Energia livre de Gibbs do cristal cfc sem a falha de empilhamento
$E_{el}$	Energia potencial eletrostática
$E_{tot}$	Energia total
$E_n$	Energia total associada a um determinado estado quântico
$E_{falhada}$	Energia total do cristal cfc com a falha de empilhamento
$E_{perfeita}$	Energia total do cristal cfc com a falha de empilhamento
$E_{cfc}$	Energia total do empilhamento cfc
$E_{hcp}$	Energia total do empilhamento hcp
$E_{dhcp}$	Energia total do empilhamento dhcp
$E_0$	Energia total de um empilhamento cujos planos não interagem uns aos outros
$e_{cfc}$	Energia total por camada do empilhamento cfc ou energia total por átomo do empilhamento cfc
$e_{hcp}$	Energia total por camada do empilhamento hcp ou energia total por átomo do empilhamento hcp
$e_{dhcp}$	Energia total por camada do empilhamento ou energia total por átomo do empilhamento dhcp
$S$	Entropia
$\chi_\alpha$	Função de base
$m_e$	Massa do elétron
$M_I$	Massa do núcleo $I$
$p$	Momento
$Z_I$	Número atômico do núcleo $I$
$\nabla$	Operador gradiente
$\nabla^2$	Operador de Laplace
$\hat{H}$	Operador hamiltoniano
$\hat{A}$	Operador genérico
$J_n$	Parâmetro associado à interação entre planos que são enésimos vizinhos
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica do vácuo
$\pi$	Pi
$\vec{R}_I$	Posição do núcleo $I$
$\vec{r}_i$	Posição do elétron $i$

$\vec{r}_N$	Posição da partícula $N$
$V_{XC}$	Potencial de correlação e troca
$V_n$	Potencial de Coulomb dos núcleos ou potencial externo
$V_H$	Potencial de Hartree
$P$	Pressão
$\Psi$	Solução geral da equação de Schrödinger dependente do tempo (função de onda)
$\Psi_n$	Solução da equação de Schrödinger dependente do tempo associada a um determinado estado quântico
$\psi_n$	Solução da equação de Schrödinger independente do tempo associada a um determinado estado quântico
$\phi_i$	Solução de menor energia da equação de Kohn-Sham para o elétron $i$
$t$	Tempo
$T$	Temperatura
$i$	Unidade imaginária
$v$	Velocidade
$V$	Volume

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
2.1. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER .....	3
2.2. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER INDEPENDENTE DO TEMPO DE VÁRIAS PARTÍCULAS .....	5
2.3. APROXIMAÇÃO DOS NÚCLEOS IMÓVEIS .....	8
2.4. TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN .....	10
2.5. EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM .....	11
2.6. PROCEDIMENTO DE DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA .....	15
2.7. OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL .....	17
2.8. APROXIMAÇÕES PARA O FUNCIONAL DE CORRELAÇÃO E TROCA .....	18
2.9. CÁLCULOS DE SOLUÇÕES SÓLIDAS .....	20
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	22
<b>4. APLICAÇÃO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE PARA A DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE FALHA DE EMPILHAMENTO</b> .....	23
4.1. FALHAS DE EMPILHAMENTO .....	23
4.2. MÉTODO DA SUPERCÉLULA .....	26
4.3. MÉTODO DO MODELO INTERAÇÃO AXIAL .....	29
4.4. COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS .....	33
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	40
<b>APÊNDICE A – Autoestados, autofunções e autovalores</b> .....	43
<b>APÊNDICE B – Relação entre energia interna e energia livre</b> .....	45

## 1. INTRODUÇÃO

A energia de falha de empilhamento é uma das propriedades mais importantes e estudadas de materiais metálicos que possuem estrutura cúbica de face centrada, o que se deve à sua influência nos mecanismos de deformação que podem ser ativados quando a energia é baixa. De acordo com a literatura, energias de falha de empilhamento abaixo de  $20 \text{ mJ/m}^2$  estão associadas à ativação do efeito TRIP (*transformation-induced plasticity*) e energias entre  $15$  e  $30 \text{ mJ/m}^2$ , à do efeito TWIP (*twinning-induced plasticity*) durante a deformação plástica de aços. A ativação desses efeitos está por trás de diversas ligas com combinações excelentes de resistência mecânica e ductilidade, como por exemplo, a composição equiatômica CoCrNi, um dos materiais mais tenazes já descobertos (NAVA e CASTILLO, 2017).

Embora a energia de falha de empilhamento possa ser determinada experimentalmente, fazê-lo no âmbito de ligas multicomponentes demandaria um grande esforço experimental, dada a imensa quantidade de composições possíveis. Nesse contexto, os métodos de simulação computacional baseados na mecânica quântica são de grande importância de modo a guiar o desenvolvimento de ligas que exibam os efeitos TRIP e TWIP. Tais métodos, como aqueles baseados na teoria do funcional da densidade, visam, de modo geral, à obtenção de uma solução aproximada para a equação de Schrödinger, isto é, de uma aproximação para a função de onda do sistema, a partir da qual todas as suas propriedades podem ser computadas. Como a mecânica quântica é a área da física capaz de descrever o comportamento de sistemas formados por núcleos e elétrons que interagem entre si e uns aos outros, como sólidos, líquidos e gases, os métodos de simulação baseados na mecânica quântica são denominados métodos de primeiros princípios ou *ab initio*. No âmbito da ciência de materiais, a teoria do funcional da densidade se configura como um dos mais populares métodos *ab initio*, dada a sua praticidade e capacidade de prever com exatidão diversas propriedades (COTTENIER, 2018).

Dessa forma, esse trabalho visa apresentar maneiras pelas quais a energia de falha de empilhamento pode ser determinada através da teoria do funcional da densidade. A seção 2 deste trabalho encontra-se voltada à apresentação da teoria do funcional da densidade e dos conceitos associados, enquanto as seções 3 e 4, respectivamente, da metodologia de pesquisa empregada e dos métodos de cálculo da energia de falha de empilhamento mais utilizados de acordo com a literatura.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em termos simples, a teoria do funcional de densidade é uma transformação da equação de Schrödinger de muitos corpos em um conjunto de equações de apenas uma partícula, denominadas equações de Kohn-Sham, as quais podem ser muito mais facilmente resolvidas. Contudo, a transformação requer a aplicação de um funcional de energia de correlação e troca, que, na prática, é sempre uma aproximação. Dessa forma, aplicando-se um funcional adequado, é possível solucionar as equações de Kohn-Sham e obter uma aproximação para a densidade eletrônica do estado fundamental, que, de acordo com o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, possui tantas informações quanto a própria função de onda do sistema quântico em estudo. Assim, a partir da densidade eletrônica, é possível computar as propriedades derivadas da estrutura eletrônica de um dado sólido (COTTENIER, 2018).

Diversos *softwares* ou pacotes computacionais de DFT estão disponíveis no mercado, como os pacotes VASP, Quantum ESPRESSO, SIESTA, WIEN2k. Esses pacotes fazem uso de diferentes códigos, isto é, formalismos da teoria do funcional da densidade a fim de obter as propriedades fundamentais de um sistema, como a energia total. De modo geral, os diferentes códigos de DFT abordam o problema de maneira diferente e, também, fazem aproximações diferentes. Assim, diferentes códigos de DFT possuem diferentes vantagens e desvantagens, que devem ser levadas em consideração. Por exemplo, os códigos de DFT baseados na formulação na formulação de funções de Green possibilitam a implementação da técnica CPA (do inglês “*coherent potential approximation*”), que se configura como uma das mais importantes técnicas para tratar a aleatoriedade de soluções sólidas (COTTENIER, 2018; TIAN, 2017).

A principal formulação da teoria do funcional da densidade trata-se do formalismo de Kohn-Sham, que é virtualmente sinônimo da teoria do funcional da densidade e é o código que pacotes computacionais populares, como os pacotes VASP e Quantum ESPRESSO, se baseiam (COTTENIER, 2018).

Dessa forma, a presente seção visa a uma breve revisão de literatura no que diz respeito à teoria do funcional da densidade conforme o formalismo de Kohn-Sham, desde a equação de Schrödinger, passando pelos teoremas de Hohenberg-Kohn, até as equações de Kohn-Sham. Serão apresentados, também, o procedimento geral de

determinação da densidade eletrônica, o procedimento de otimização estrutural, os diversos tipos de funcionais de correlação e troca existentes, além das formas mais comum de expandir os cálculos para soluções sólidas.

## 2.1. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

De acordo com o primeiro postulado da mecânica quântica, o estado de um sistema quântico é completamente especificado através de sua função de onda, representada por  $\Psi$  e dependente da posição de cada uma das partículas do sistema e, também, do tempo. A função de onda é obtida solucionando-se a equação de Schrödinger dependente do tempo associada ao sistema em questão e, a partir dela, todas as propriedades observáveis clássicas do sistema podem ser calculadas para qualquer instante de tempo futuro (KRISTIANSEN, 2017).

A equação de Schrödinger dependente do tempo para um sistema formado por  $N$  partículas pode ser escrita da seguinte forma:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) = \hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \quad \text{Eq. 1}$$

Nessa equação,  $i$  é a unidade imaginária,  $\sqrt{-1}$ ,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida,  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$  é a função de onda, que depende das posições  $\vec{r}_N$  das partículas e do tempo  $t$ , e  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano associado ao sistema.

Quando o operador hamiltoniano é independente do tempo, a equação de Schrödinger pode ser resolvida por separação de variáveis. Nesse caso, cada uma das suas infinitas soluções pode ser expressada da seguinte forma:

$$\Psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) = \psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad \text{Eq. 2}$$

Nessa expressão,  $\Psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$  é a função de onda que descreve o estado quântico cuja energia total é  $E_n$  e  $\psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  é a componente independente do tempo da função de onda associada ao estado de mesma energia, isto é,  $E_n$ .

A solução geral da equação de Schrödinger, isto é, a função de onda do sistema, é simplesmente uma combinação linear de todas as infinitas soluções  $\Psi_n$ , ou seja, a soma das infinitas soluções  $\Psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$  multiplicadas por coeficientes  $c_n$ . Matematicamente:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad \text{Eq. 3}$$

As componentes independentes do tempo da função de onda,  $\psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , são obtidas solucionando a equação de Schrödinger independente do tempo, que pode ser escrita como:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_{tot}\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad \text{Eq. 4}$$

O termo  $E_{tot}$  trata-se da energia total do sistema.

Quando o operador hamiltoniano independe do tempo, a solução geral da equação de Schrödinger independente do tempo,  $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , que é simplesmente uma combinação linear das infinitas soluções  $\psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , carrega tanta informação quanto a função de onda  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$  do sistema, já que, nesse caso, (1) os estados quânticos e as propriedades a eles associadas são estacionários e (2) a solução geral da equação de Schrödinger independente do tempo pode ser utilizada para computar todas essas propriedades no lugar da função de onda. Por esse motivo, na literatura de estados quânticos estacionários, a solução geral da equação de Schrödinger independente do tempo,  $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , e as infinitas soluções que descrevem os estados quânticos possíveis,  $\psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , são comumente referidas como funções de onda e serão, também, neste trabalho. Entretanto, deve-se ter em mente que as soluções individuais da equação de Schrödinger independente do tempo, as funções  $\psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , são mais rigorosamente referidas como autofunções do operador hamiltoniano, os estados quânticos associados, como autoestados do hamiltoniano e os valores de energia total de cada estado, como autovalores do referido operador (GRIFFITHS, 2005).

Conforme outro postulado da mecânica quântica, cada grandeza observável clássica de um sistema está associada a um operador específico. No caso de um sistema estacionário, caso a solução geral da equação de Schrödinger independente do tempo,  $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , seja conhecida, os valores de expectativa de diferentes grandezas observáveis, isto é, os valores médios esperados antes de quaisquer medições, podem ser computadas a partir de seus respectivos operadores. Nesse contexto, o chamado operador hamiltoniano, denotado por  $\hat{H}$ , nada mais é do que o operador associado à energia total de um sistema (KRISTIANSEN, 2017).

Denotando por  $\hat{A}$  o operador associado a uma propriedade, o seu valor expectativa é dado por:

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \hat{A} \psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad \text{Eq. 5}$$

A solução da equação de Schrödinger independente do tempo associada ao menor valor de energia total é usualmente designada por  $\psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  e descreve o estado fundamental do sistema, que, por definição, se encontra à temperatura do zero absoluto, enquanto as demais soluções descrevem estados excitados. Embora a função de onda do estado fundamental esteja associada a uma temperatura impraticável experimentalmente, ela é de interesse especial, já que, muitas vezes, as propriedades de um material à temperatura ambiente são praticamente as mesmas em relação à temperatura do zero absoluto. Como será possível perceber ao longo das próximas seções, a teoria do funcional da densidade é uma teoria que permite computar as propriedades associadas ao estado fundamental de um sistema, mas, caso necessário, é possível, também, calculá-las a temperaturas superiores a 0 K (GIUSTINO, 2014).

No Apêndice A, mais detalhes quanto à equação de Schrödinger independente do tempo no que diz respeito a autoestados, autofunções, autovalores e valores de expectativa de grandezas observáveis são apresentados.

## 2.2. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER INDEPENDENTE DO TEMPO DE VÁRIAS PARTÍCULAS

No caso de sólidos cristalinos, formados por núcleos e elétrons que interagem entre si e uns aos outros, o operador hamiltoniano possui cinco componentes, as quais estão associadas às energias cinéticas (1) dos núcleos e (2) dos elétrons, e às energias de interação de Coulomb (3) entre pares de núcleos, (4) entre pares de elétrons e (5) entre pares de núcleo e elétron (GIUSTINO, 2014).

Classicamente, a energia cinética  $E_c$  de uma partícula pode ser escrita em função de sua massa  $m$  e de sua velocidade  $v$  ou de seu momento  $p$  como:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} \quad \text{Eq. 6}$$

As componentes do hamiltoniano associadas às energias cinéticas dos núcleos e dos elétrons podem ser obtidas através da substituição canônica  $p \rightarrow -i\hbar\nabla$ , em que  $i$  é igual a  $\sqrt{-1}$ ,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida e  $\nabla$  é o operador gradiente no sistema de coordenadas cartesianas, definido pela base de vetores ortonormais  $\{\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}\}$ , dado por:

$$\nabla = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad \text{Eq. 7}$$

Assim, a componente do operador hamiltoniano associada à energia cinética dos núcleos ( $\hat{T}_n$ ) é:

$$\hat{T}_n = \sum_I \frac{-\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad \text{Eq. 8}$$

Já a componente do operador hamiltoniano associada à energia cinética dos elétrons ( $\hat{T}_e$ ) é dada por:

$$\hat{T}_e = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad \text{Eq. 9}$$

Nas duas expressões acima,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida,  $M_I$  é a massa do núcleo  $I$ ,  $m_e$  é a massa de um elétron, e  $\nabla^2$  é o operador de Laplace no sistema de coordenadas cartesianas, dado por:

$$\nabla^2 = \vec{i} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \vec{j} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \vec{k} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{Eq. 10}$$

Já os operadores associados às energias de interação de Coulomb entre pares de núcleos, pares de elétrons, e pares de núcleo e elétron também podem ser derivados a partir das expressões clássicas para as energias de interação entre esses pares de partículas.

Classicamente, a energia potencial eletrostática  $E_{el}$  entre um par de partículas eletricamente carregadas pode ser escrita em função da permissividade elétrica do vácuo  $\epsilon_0$ , das cargas  $Q_1$  e  $Q_2$  das partículas envolvidas e da distância  $d$  entre elas como:

$$E_{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{d} \quad \text{Eq. 11}$$

Assim, o operador associado à energia de interação ( $\hat{T}_{nn}$ ) entre pares de núcleos pode ser escrito como:

$$\hat{T}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad \text{Eq. 12}$$

Nessa expressão,  $e$  é a carga elementar (carga de um único próton ou magnitude da carga de um único elétron),  $Z_I$  é o número atômico do núcleo  $I$ , localizado na posição denotada por  $\vec{R}_I$ , e  $Z_J$  é o número atômico do núcleo  $J$ , localizado na posição denotada por  $\vec{R}_J$ . É necessário dividir a expressão por dois, já que, caso contrário, as interações entre os diferentes pares de núcleos seriam contabilizadas duas vezes.

De forma análoga, o operador associado à energia de interação de Coulomb entre pares de elétrons ( $\hat{T}_{ee}$ ), denotados por  $i$  e  $j$  e localizados, respectivamente, em  $\vec{r}_i$  e  $\vec{r}_j$ , pode ser escrito como:

$$\hat{T}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{Eq. 13}$$

Por fim, escreve-se o operador associado a interação de Coulomb ( $\hat{T}_{ne}$ ) entre pares de núcleo e elétron como:

$$\hat{T}_{ne} = - \sum_i \sum_I \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad \text{Eq. 14}$$

Portanto, o operador hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{T}_{ee} + \hat{T}_{nn} + \hat{T}_{ne} = \\ &= \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_I \frac{-\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \\ &\quad + \sum_i \sum_I \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \end{aligned} \quad \text{Eq. 15}$$

A complexidade do operador hamiltoniano é tamanha que é impossível encontrar soluções de forma fechada para a equação de Schrödinger independente do tempo de sólidos cristalinos reais. Além disso, pelo mesmo motivo, encontrar uma solução aproximada da equação de Schrödinger para o estado fundamental de um sistema frequentemente requer o uso de supercomputadores (GIUSTINO, 2014).

O operador hamiltoniano possui apenas quatro grandezas que necessitam ser determinadas experimentalmente: a constante de Planck reduzida ( $\hbar$ ), a massa de um elétron ( $m_e$ ), as massas dos núcleos que formam o sistema ( $M_I$ ), a carga elementar ( $e$ ), e a permissividade elétrica do vácuo ( $\epsilon_0$ ) (GIUSTINO, 2014).

Frequentemente, a equação de Schrödinger de diversas partículas é reescrita no sistema de unidades atômicas de Hartree, em que as energias são medidas em  $Ha$  ( $1 Ha = 4,3597 \cdot 10^{-18} J$ ), as distâncias, medidas em  $bohr$  ( $1 bohr = 0,529177 \cdot 10^{-10} m = a_0$ ), e as massas, em unidades atômicas de massa, isto é, múltiplos de  $m_e$  ( $1 u. a. de massa = 9,10938291 \cdot 10^{-31} kg$ ). As escalas atômicas de energia e de distância, isto é,  $Ha$  e  $a_0$ , foram definidas de tal forma que, quando as unidades empregadas são todas unidades atômicas de Hartree, as constantes que devem ser determinadas experimentalmente desaparecem da equação, exceto a massa dos núcleos, que, contudo, passa a ser medida em unidades atômicas de massa (GIUSTINO, 2014).

Assim, escreve-se o operador hamiltoniano da equação de Schrödinger independente do tempo no sistema de unidades atômicas de Hartree como:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{-\nabla_i^2}{2} + \sum_I \frac{-\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \sum_i \sum_I \frac{-Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad \text{Eq. 16}$$

### 2.3. APROXIMAÇÃO DOS NÚCLEOS IMÓVEIS

No contexto de sólidos cristalinos, a chamada aproximação dos núcleos imóveis é frequentemente realizada visando à redução da complexidade do operador hamiltoniano associado a um sólido real. De acordo com essa aproximação, os núcleos são fixados em suas posições, o que, imediatamente, torna nulo o termo do operador hamiltoniano associado à energia cinética dos núcleos. Ainda, o termo

associado à energia de interação de Coulomb entre pares de núcleos torna-se uma constante, a qual pode ser, então, subtraída da energia total. Além disso, quando as posições dos núcleos são fixadas, o termo do operador hamiltoniano associado à interação entre pares de núcleo e elétron passa a depender apenas das posições dos elétrons. Nesse cenário, pode-se pensar que os núcleos, em posições fixas, geram um potencial elétrico ao qual todos os elétrons do sistema devem se adaptar (GIUSTINO, 2014).

O potencial de Coulomb dos núcleos ( $V_n(\vec{r})$ ), também denominado potencial externo, experimentado por um único elétron localizado na posição  $\vec{r}$  é dado por:

$$V_n(\vec{r}) = \sum_I \frac{-Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \quad \text{Eq. 17}$$

Uma propriedade importante do potencial de Coulomb dos núcleos é que esse potencial define unicamente o operador hamiltoniano de um dado sistema e, por extensão, a função de onda  $\psi$  que o descreve, já que alterar o número atômico, o número de massa ou a posição de um certo núcleo resultaria em uma alteração, também, do operador hamiltoniano e da função de onda (GIUSTINO, 2014).

Assim, o termo associado à interação entre pares de núcleo e elétron pode ser reescrito em função do potencial externo como:

$$\hat{T}_{ne} = \sum_i \sum_I \frac{-Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} = \sum_i V_n(\vec{r}_i) \quad \text{Eq. 18}$$

A equação de Schrodinger independente do tempo, portanto, assume a seguinte forma:

$$\left[ \sum_i \frac{-\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i V_n(\vec{r}_i) \right] \psi = E\psi \quad \text{Eq. 19}$$

O termo  $E$  corresponde à subtração da energia de interação entre pares de núcleos da energia total, isto é:

$$E = E_{tot} - \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad \text{Eq. 20}$$

No âmbito da aproximação dos núcleos imóveis, o termo  $E$  é comumente referido como a energia total do sistema, visto que, uma vez determinado esse termo, o cálculo da verdadeira energia total é simples e imediato, dado que os núcleos se encontram em posições fixas (GIUSTINO, 2014). Dessa forma, deve-se ter em mente que menções futuras à energia total fazem referência, na verdade, não à energia total verdadeira, que possui uma componente de interação de Coulomb entre pares de núcleos, mas sim à diferença entre a energia total e essa componente energética, isto é, ao termo  $E$ .

#### 2.4. TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

Os teoremas de Hohenberg-Kohn, provados por seus autores em 1964, são os pilares que sustentam a teoria do funcional da densidade.

De acordo com o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, o potencial de Coulomb dos núcleos, isto é, o potencial externo, é um funcional – uma função cujo domínio é um espaço vetorial e cuja imagem é um escalar, ou, mais vagamente, uma função de uma função - da densidade eletrônica do estado fundamental,  $\rho_0(\vec{r})$ . Essa função, a densidade eletrônica, possui domínio em  $\mathbb{R}^3$  e imagem em  $\mathbb{R}$  e pode ser interpretada como a densidade de probabilidade de encontrar um dos elétrons do sistema em  $r$ , independentemente de onde estejam os demais elétrons. Como o potencial externo define unicamente o operador hamiltoniano e a função de onda de um sistema, segue que a energia total desse sistema em seu estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica (KOCH e HOLTHAUSEN, 2001).

Como a densidade eletrônica do estado fundamental define unicamente o operador hamiltoniano segundo o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, ela também define todas as infinitas soluções possíveis para a equação de Schrodinger associadas a diferentes estados quânticos. Por conseguinte, independente do estado quântico, todas as propriedades de um sistema são definidas pela densidade eletrônica de seu estado fundamental (GIUSTINO, 2014).

Já de acordo com o segundo teorema de Hohenberg-Kohn, o funcional único que retorna a energia total do estado fundamental de um dado sólido, quando aplicado sobre a densidade eletrônica associada ao estado fundamental desse sólido, retorna o menor valor de energia possível, ou seja, quando aplicado sobre outras

densidades eletrônicas, esse funcional retorna valores maiores de energia. A importância desse teorema deve-se ao fato de ele (1) garante que uma dada densidade eletrônica seja aquela do estado fundamental, desde que a energia associada seja a menor possível e (2) sugere uma maneira de encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental através da minimização da energia retornada pelo funcional (KOCH e HOLTHAUSEN, 2001).

Como a densidade eletrônica do estado fundamental ( $\rho_1$ ) é aquela que minimiza o funcional da densidade que retorna a energia total do sistema ( $E[\rho]$ ), é possível expressar matematicamente o segundo teorema de Hohenberg-Kohn como uma derivada parcial do funcional em questão em relação à densidade eletrônica igualada a zero (condição de mínimo), ou seja:

$$\left. \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} \right|_{\rho_1} = 0 \quad \text{Eq. 21}$$

## 2.5. EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Embora o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn garanta a existência de um funcional, único e geral, que, quando aplicado sobre a densidade eletrônica do estado fundamental retorne a energia associada, esse funcional é desconhecido. Todavia, ele pode ser escrito como uma soma de duas componentes da seguinte forma (GIUSTINO, 2014):

$$E = E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_n(\vec{r}) d\vec{r} + F_{KS}[\rho] \quad \text{Eq. 22}$$

Nessa expressão,  $E[\rho]$  é o funcional da densidade eletrônica ( $\rho$ ) que retorna a energia ( $E$ ) do sistema, a integral (no volume) é a energia de interação de Coulomb dos elétrons no potencial externo (ou seja, a energia de interação entre pares de núcleos e elétrons) e  $F_{KS}[\rho]$  é a componente desconhecida do funcional que retorna as componentes associadas à energia cinética dos elétrons e à energia de interação de Coulomb entre pares elétrons. Quando a densidade eletrônica do estado fundamental é aplicada sobre esse funcional, pelo segundo teorema de Hohenberg-Kohn, obtém-se o menor valor de energia possível – quaisquer outras densidades eletrônicas retornam maiores valores de energia total (GIUSTINO, 2014).

Kohn e Sham, entretanto, propuseram escrever esse funcional como uma soma de contribuições calculáveis e introduziram um termo adicional para tornar exato o funcional em questão, nomeadamente, a energia de correlação e troca ( $E_{xc}$ ). As contribuições calculáveis são: (1) energia de interação de Coulomb dos elétrons no potencial externo dos núcleos ( $E_{V_n}$ ), (2) energia cinética dos elétrons ( $E_{c_e}$ ), e (3) energia de Hartree ( $E_H$ ) (GIUSTINO, 2014).

A primeira contribuição,  $E_{V_n}$ , é simplesmente a integral definida (no volume) da expressão anterior. Já as contribuições cinética e de Hartree são calculadas no âmbito das chamadas aproximações dos elétrons independentes e do campo médio. Resumidamente, a energia cinética calculada trata-se da energia cinética de um gás de elétrons não interagentes com a mesma densidade eletrônica que o sistema real, enquanto a energia de Hartree corresponde à energia de interação de Coulomb dos elétrons no potencial eletrostático gerado pela densidade eletrônica, denominado potencial de Hartree. A energia cinética calculada dessa forma é obviamente problemática, já que não considera o efeito da interação entre elétrons; a energia de Hartree, por sua vez, também é, já que ela é calculada a partir da eletrostática clássica considerando que os elétrons interagem uns aos outros como partículas clássicas, o que não é verdade (GIUSTINO, 2014).

Embora a energia cinética dos elétrons e a energia de interação de Coulomb entre pares de elétrons de um sistema não sejam as mesmas energias que as calculadas no âmbito dessas duas aproximações, esse tratamento dado aos elétrons é extremamente interessante, já que permite escrever a energia total em função de termos que podem ser muito mais facilmente calculados, o que justifica a preferência de Kohn e Sham por manter essa abordagem, mas introduzir um termo visando à correção do funcional da densidade que retorna a energia de modo a torná-lo exato. Tal termo trata-se da energia de correlação e troca ( $E_{xc}$ ), comumente denominado funcional de correlação e troca (GIUSTINO, 2014).

Assim, escreve-se o funcional da densidade que retorna a energia total do sistema como:

$$E[\rho] = E_{V_n} + E_{c_e} + E_H + E_{xc} \quad \text{Eq. 23}$$

As expressões matemáticas associadas a cada uma dessas componentes encontram-se apresentadas na Tabela 1, a seguir.

Tabela 1 – Expressões e interpretações das componentes do funcional da densidade eletrônica que retorna a energia total do estado fundamental.

Expressão	Interpretação
$E_{V_n} = \int \rho(\vec{r}) V_n(\vec{r}) d\vec{r}$	Energia de interação de Coulomb dos elétrons no potencial eletrostático gerado pelos núcleos
$E_{c_e} = - \sum_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}$	Energia cinética de um gás de elétrons não interagentes com a mesma densidade eletrônica que o sistema real; $\phi_i(\vec{r})$ são as soluções de menor energia das equações de Kohn-Sham, que são equações de Schrödinger desacopladas de um único elétron;
$E_H = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{ \vec{r} - \vec{r}' } d\vec{r}d\vec{r}'$	Energia de interação de Coulomb dos elétrons no potencial eletrostático gerado pela densidade eletrônica; derivada considerando que a densidade eletrônica gera um potencial conforme a expressão de Poisson da eletrostática clássica (no caso, $\nabla^2 V_H = -4\pi\rho(\vec{r})$ )
$E_{xc} = ?$	Termo cuja expressão é desconhecida introduzido por Kohn e Sham que visa tornar exato o funcional da densidade eletrônica que retorna a energia total do estado fundamental

Caso a expressão exata para a energia de correlação e troca, que também é um funcional da densidade, fosse conhecida, seria possível obter a energia exata do estado fundamental utilizando como *input* a densidade eletrônica desse estado quântico. No entanto, felizmente, existem aproximações para essa componente energética que, assim, possibilitam calcular aproximadamente a energia total (GIUSTINO, 2014).

A partir da última expressão e considerando a expressão matemática do segundo teorema de Hohenberg-Kohn, Kohn e Sham derivaram as chamadas

equações de Kohn-Sham, que são equações de Schrödinger desacopladas de um único elétron cujas soluções de menor energia podem ser utilizadas para construir a densidade eletrônica do estado fundamental (GIUSTINO, 2014). Essas equações desacopladas são escritas como:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad \text{Eq. 24}$$

Em uma dada equação de Kohn-Sham, o termo entre colchetes é o operador hamiltoniano de Kohn-Sham,  $\phi_i$  é a solução de menor energia da equação e  $\varepsilon_i$  é o menor autovalor do operador hamiltoniano de Kohn-Sham.

O operador hamiltoniano de Kohn-Sham possui quatro componentes, as quais se encontram associadas (1) à energia cinética do elétron não interagente, (2) à energia de interação de Coulomb do elétron no potencial externo dos núcleos, (3) à energia de interação de Coulomb do elétron no potencial de Hartree, e (4) à energia de correlação e troca (GIUSTINO, 2014).

O potencial de Hartree ( $V_H(\vec{r})$ ) corresponde ao potencial eletrostático gerado pela densidade eletrônica conforme a equação de Poisson  $\nabla^2 V_H = -4\pi\rho(\vec{r})$ . A solução dessa equação é:

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad \text{Eq. 25}$$

Já a componente do operador hamiltoniano de Kohn-Sham associada à energia de correlação e troca é denominado potencial de correlação e troca ( $V_{xc}(\vec{r})$ ) e é dado por:

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \quad \text{Eq. 26}$$

Uma vez encontradas as soluções de menor energia das equações de Kohn-Sham,  $\phi_i$ , a densidade eletrônica do estado fundamental pode ser calculada como:

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i|^2 \quad \text{Eq. 27}$$

Pela forma com que as equações de Kohn-Sham foram derivadas, a densidade eletrônica calculada dessa maneira é, de fato, a densidade eletrônica do estado fundamental caso as soluções  $\phi_i$  sejam as soluções de menor energia das equações

de Kohn-Sham. No entanto, a expressão para a energia de correlação e troca é desconhecida e, para determinar a densidade eletrônica do estado fundamental, faz-se preciso estimar tal componente. Frisa-se, entretanto, que, caso a expressão exata para a energia de correlação e troca fosse conhecida, seria possível determinar a densidade eletrônica exata do estado fundamental, a partir da qual os valores exatos das propriedades clássicas estacionárias do material poderiam ser computados (GIUSTINO, 2014).

## 2.6. PROCEDIMENTO DE DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA

O objetivo de um cálculo via teoria do funcional da densidade é a determinação da densidade eletrônica do estado fundamental e, então, geralmente, da energia total associada a esse estado. Para tanto, é preciso escrever as equações de Kohn-Sham do sistema e resolvê-las. No entanto, as equações de Kohn-Sham utilizam como *input* a densidade eletrônica, que é necessária para obter o potencial de Hartree e o potencial de correlação e troca (COTTENIER, 2018).

Dessa maneira, a determinação da densidade eletrônica trata-se de um problema autoconsistente. Assim, é necessário supor, em um primeiro momento, a densidade eletrônica para que o operador hamiltoniano de Kohn-Sham seja construído e, então, que as equações Kohn-Sham sejam resolvidas. Essa resolução resulta em uma nova densidade, que pode ser utilizada como um input para a determinação da densidade eletrônica subsequente, até que a densidade eletrônica obtida seja igual, dentro de uma margem, à densidade eletrônica previamente utilizada como input (COTTENIER, 2018).

Uma vez selecionado um funcional de troca e correlação adequado, as equações de Kohn-Sham podem ser resolvidas numericamente através de álgebra matricial. De modo geral, as soluções individuais são dadas por (COTTENIER, 2018):

$$\phi_i = \sum_{\alpha=1}^N c_{\alpha}^i \chi_{\alpha}^i \quad \text{Eq. 28}$$

Nessa expressão,  $\phi_i$  são as  $N$  funções de onda de uma única partícula necessárias à determinação da densidade,  $\chi_{\alpha}^i$  são as funções de base escolhidas, cujas diferentes possibilidades, em parte, explicam a variedade de códigos de DFT

disponíveis, e  $c_{\alpha}^i$  são os coeficientes a serem determinados na solução numérica. Embora o somatório devesse ser infinito para representar as funções  $\phi_i$  de modo exato, na prática, a soma é truncada visando conciliar acurácia e tempo computacional (COTTENIER, 2018).

Na Figura 1, encontra-se apresentado um fluxograma do esquemático do procedimento geral de determinação da densidade eletrônica em um cálculo de DFT. Ao final do cálculo, é possível computar as propriedades de interesse, como a energia total, através do funcional da densidade apresentado na seção anterior, e, através de expressões que não foram apresentadas neste trabalho, as pressões que atuam nas faces da célula unitária e as forças que atuam sobre os núcleos da célula unitária (GIUSTINO, 2014).

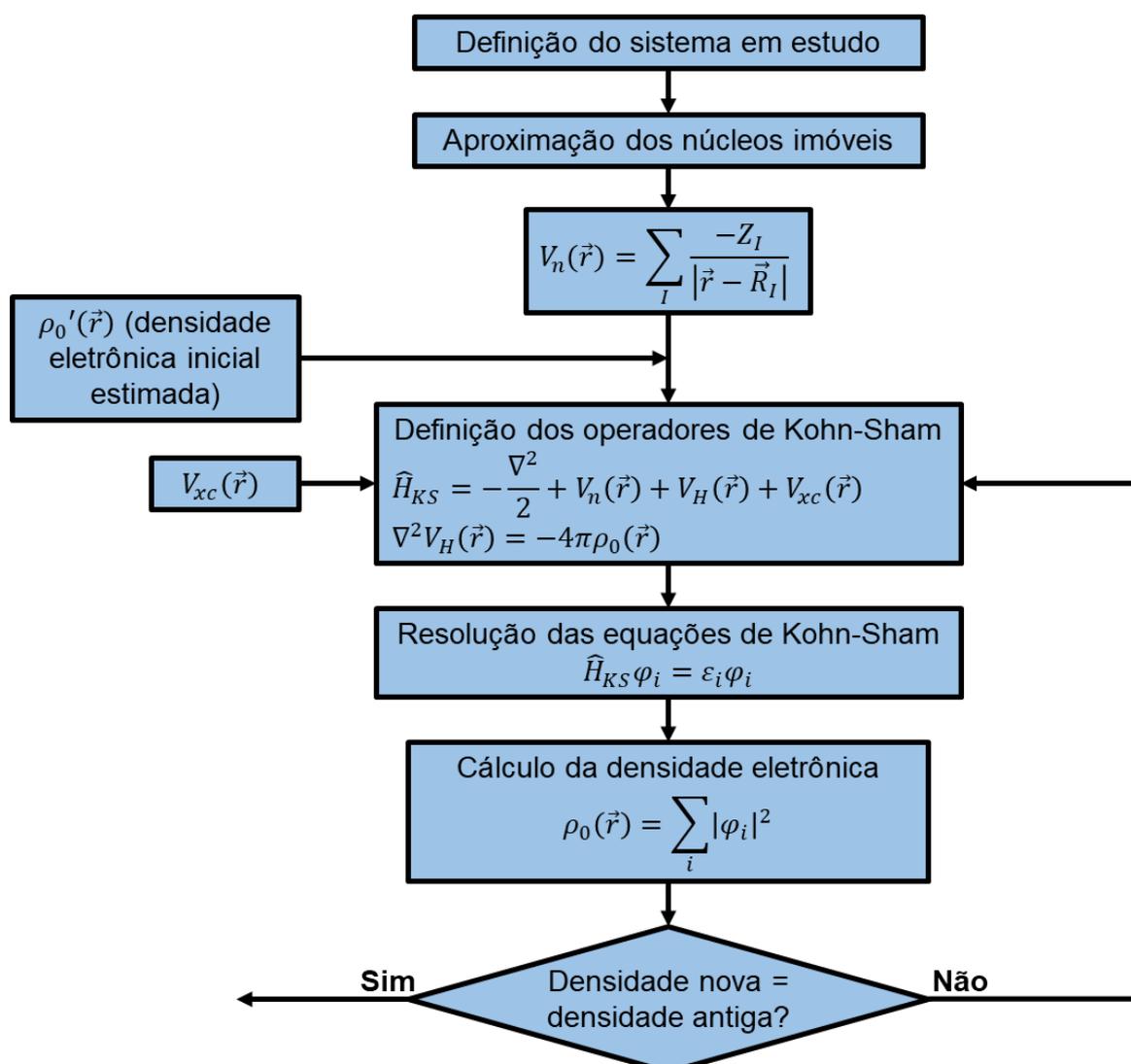


Figura 1 – Procedimento geral de determinação da densidade eletrônica. Adaptado de GIUSTINO, 2014.

De modo geral, os métodos de solução podem ser divididos em duas classes distintas: métodos de todos os elétrons (*all-electron methods*) e métodos do pseudopotencial. Resumidamente, os métodos de todos os elétrons limitam o número de funções de base através da seleção de funções similares ao resultado final, enquanto os métodos do pseudopotencial limitam o número de funções de base através da solução para um cristal hipotético que se assemelha ao original apenas nas regiões de interesse, isto é, longe dos núcleos, o que, contudo, não afeta os resultados desejados, já que as regiões de interesse são as regiões distantes dos núcleos, onde as funções de base são capazes de descrever bem o comportamento do sólido (COTTENIER, 2018).

O emprego de pseudopotenciais faz com que, nas regiões próximas aos núcleos, as soluções das equações de Kohn-Sham desviem significativamente das soluções reais (associadas aos potenciais reais), sem, no entanto, introduzir fontes de erro significativas, uma vez que as propriedades dos materiais são em grande parte ditadas pelos elétrons de valência. A utilização de pseudopotenciais remete à chamada aproximação do interior congelado (*frozen core approximation*), a qual assume que o comportamento dos elétrons próximos aos seus respectivos núcleos é a mesma em relação ao átomo isolado, independentemente do tipo e da localização dos átomos vizinhos, o que, por exemplo, torna os elétrons do interior irrelevantes à diferença energética entre duas estruturas cristalinas distintas de um mesmo elemento (GIUSTINO, 2014).

## 2.7. OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL

Uma vez determinados os parâmetros de convergência a serem empregados, deve-se realizar a otimização geométrica do cristal, que consiste na determinação dos graus de liberdade da estrutura que minimizam a energia total. Essa etapa é fundamental em simulações computacionais que empregam a teoria do funcional da densidade, uma vez que a geometria prevista para a estrutura no estado fundamental consiste, justamente, naquela que resulta no mínimo de energia total. No caso mais geral, devem ser determinados seis graus de liberdade associados à célula unitária ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) e graus de liberdade associados às coordenadas atômicas não ditadas por relações de simetria. Comumente, em estruturas mais simples, como nas estruturas cúbica de face centrada e hexagonal compacta, as posições dos núcleos

atômicos são completamente determinadas por simetria, ou seja, não existem coordenadas livres a serem otimizadas. Nessas estruturas, fixado o formato e o volume da célula unitária, um deslocamento de um dos átomos a partir de sua posição de equilíbrio certamente resultará em um acréscimo da energia total; em outras palavras, em estruturas otimizadas, não existem quaisquer forças atuando sobre os núcleos (GIUSTINO, 2014).

A otimização geométrica pode ser realizada mediante diversos cálculos estáticos, nos quais os parâmetros de rede e as posições atômicas permanecem fixos. Uma rota que pode ser empregada é, primeiro, a otimização do volume mantidos fixos o formato da célula unitária e as posições atômicas. Uma vez determinado o volume que minimiza a energia total, pode-se determinar a proporção ótima, por exemplo, entre os parâmetros  $a$  e  $b$ , o que, contudo, faz com seja preciso reotimizar o volume da célula unitária, o que, por sua vez, leva à necessidade de reotimização do formato da célula. Percebe-se que o procedimento de otimização geométrica através de cálculos estáticos é extenso e complexo, envolvendo a otimização e a reotimização do volume e do formato da célula unitária e das posições atômicas, até que o mínimo de energia total seja encontrado. No entanto, os softwares de DFT geralmente possuem rotinas de otimização estrutural automatizadas. O software Quantum ESPRESSO, a título de exemplo, possui a rotina de cálculo “*vc-relax*”, que realiza uma sequência de cálculos estáticos até que uma pressão especificada, denominada pressão de alvo, seja atingida, sendo que a estrutura resultante pode ser interpretada como a estrutura prevista pela teoria do funcional da densidade para o funcional de correlação e troca selecionado quando o cristal é submetido a essa pressão hidrostática. Assim, quando uma pressão de alvo suficientemente baixa é especificada no arquivo de *input*, a estrutura resultante será aquela correspondente ao estado fundamental (COTTENIER, 2018).

## 2.8. APROXIMAÇÕES PARA O FUNCIONAL DE CORRELAÇÃO E TROCA

Existem na literatura diversas aproximações para o funcional de correlação e troca, sendo o mais simples aquele baseado na chamada aproximação da densidade local (LDA, do inglês “*local density approximation*”), segundo a qual a energia de correlação e troca de um dado sistema quântico pode ser calculada em função da energia de correlação e troca de gases de elétrons homogêneos de diferentes

densidades eletrônicas, cujas energias de correlação e troca podem ser determinadas. No âmbito da aproximação da densidade local, uma dada região infinitesimal do material, com uma densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  é associada ao gás de elétrons homogêneo de mesma densidade, o que permite o cálculo da energia de correlação e troca do sistema em função das contribuições individuais das regiões infinitesimais (GIUSTINO, 2009).

O funcional LDA trata-se do funcional mais simples que existe, visto que ele leva em consideração apenas a densidade eletrônica do sistema de região infinitesimal a região infinitesimal, e pode levar a erros inaceitáveis em cálculos computacionais (RAPPOPORT et al, 2008).

Visando tornar os cálculos computacionais baseados na teoria do funcional da densidade mais representativos da realidade, outros funcionais de correlação e troca, mais complexos e mais dispendiosos computacionalmente, foram desenvolvidos. Esses funcionais são geralmente agrupados em classes em função de suas características em comum, formando a chamada escada de Jacob, cujo primeiro nível é ocupado pelo funcional LDA (RAPPOPORT et al, 2008).

Um nível acima na escada, estão os funcionais GGAs (do inglês "*generalized gradient approximations*") correspondem a uma classe de funcionais de correlação e troca que levam em consideração tanto a densidade eletrônica quanto o seu gradiente em cada região de volume infinitesimal do sistema. Exemplos de funcionais GGAs são os funcionais PBE e BLYP (RAPPOPORT et al, 2008).

Os funcionais meta-GGAs, que ocupam o terceiro nível na escada de Jacob, são aqueles que dependem, também, da segunda derivada da densidade eletrônica (laplaciano) e da densidade de energia cinética de Kohn-Sham. Um exemplo de funcional meta-GGA trata-se do funcional SCAN (FRITSCH e SCHORR, 2021).

No quarto nível, encontram-se os funcionais híbridos, que substituem uma fração pré-determinada da energia de correlação e troca de um funcional GGA pela energia de troca exata de Hartree-Fock. Embora esses funcionais geralmente levem a resultados mais próximos da realidade, eles são mais complexos e, equivalentemente, custosos do ponto de vista de tempo computacional. Esses funcionais dependem dos estados de Kohn-Sham ocupados e exemplos importantes tratam-se dos funcionais B3LYP e PBE0 (RAPPOPORT et al, 2008).

Já o último nível da escada de Jacob é composto pelos funcionais totalmente não locais (*fully nonlocal functionals*). Esses funcionais dependem não apenas dos estados ocupados de Kohn-Sham, mas também dos inocupados e, em geral, são muito custosos computacionalmente (RAPPOPORT et al, 2008).

Por fim, como Rappoport et al destacam, é importante se ter em mente que (1) todos os funcionais de correlação e troca existentes na literatura são aproximações, (2) não existe um único funcional capaz de resultar em resultados precisos para todas as propriedades de interesse de um sistema, já que diferentes funcionais podem ser desenvolvidos visando não só a diferentes propriedades como também diferentes sistemas e (3) qualquer funcional de correlação e troca pode ser usado em um cálculo de DFT para um dado sistema sem qualquer outros *inputs*, exceto aqueles associados à solução numérica do problema (RAPPOPORT et al, 2008).

## 2.9. CÁLCULOS DE SOLUÇÕES SÓLIDAS

Para um elemento puro ou uma estrutura perfeitamente ordenada, os softwares de DFT podem prontamente computar as propriedades de interesse do cristal. Geralmente, os cálculos são realizados a partir de uma única célula unitária considerando o teorema de Bloch, de acordo com o qual, sucintamente, a densidade eletrônica associada a um potencial periódico possui a mesma periodicidade no espaço tridimensional, periodicidade essa contida na célula unitária (HASNIP, 2009).

No entanto, cálculos de soluções sólidas esbarram em um fator complicador, já que seus sítios atômicos podem ser ocupados por diferentes elementos químicos de modo aleatório. Para contornar esse problema, soluções sólidas podem ser estudadas a partir de supercélulas, que nada mais são do que grandes células unitárias, às vezes, com centenas de átomos, capazes de modelar a aleatoriedade de soluções sólidas. Além do método da supercélula com os elementos químicos distribuídos aleatoriamente, existem diversas outras técnicas baseadas em supercélulas para modelar soluções sólidas, como as técnicas SQS (do inglês “*special quasirandom structure*”) e SLAE (do inglês “*similar local atomic environment*”) (TIAN, 2017).

A aleatoriedade de soluções sólidas pode ser tratada, também, através da chamada aproximação do potencial coerente (CPA, do inglês “*coherent potential*

*approximation*”). Nesse método, um potencial efetivo (ou coerente), que tem a propriedade de resultar nas mesmas propriedades eletrônicas que a solução sólida, associado a um meio efetivo, é construído de maneira autoconsistente através da média ponderada das propriedades de diferentes átomos embebidos no potencial efetivo, como ilustra a Figura 2 (MARTIN, 2004).

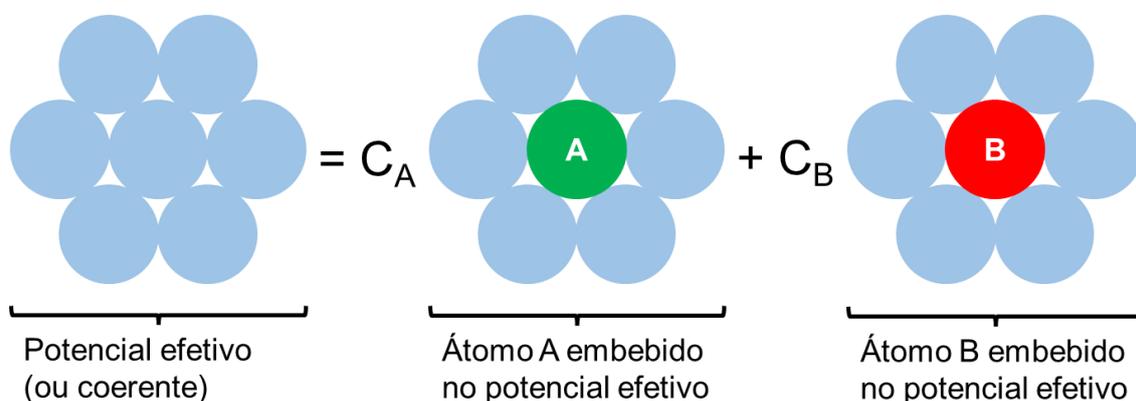


Figura 2 – Esquema de construção do potencial efetivo. Adaptado de MARTIN, 2004.

Por conveniência matemática, o método CPA é empregado mais facilmente em códigos de DFT baseados na formulação de funções de Green, como os métodos KKR (Korringa-Kohn-Rostoker), EMTO (*exact muffin-tin orbital*) e LMTO (*linear muffin-tin orbital*). O método CPA em conjunto ao código EMTO pode ser utilizado para calcular com exatidão propriedades de ligas multicomponentes, como parâmetros de rede, módulos de elasticidade, transformações de fase e transformações magnéticas (MARTIN, 2004; NEUGEBAUER e HICKEL, 2013; ÖSTLIN, 2013; TIAN, 2017).

Outra maneira de tratar soluções sólidas é a aproximação do cristal virtual (VCA, do inglês “*virtual crystal approximation*”), que, assim como o método CPA, também se trata de uma aproximação de meio efetivo. Nesse método, uma solução sólida é substituída por um metal monoatômico “virtual”, cujo número atômico consiste na média ponderada dos números atômicos dos elementos que formam a solução sólida. Por exemplo, a solução sólida equiatômica CrCoNi seria considerada como um metal monoatômico com número atômico igual a 26,33 e igual número de elétrons. Esse método pode ser implementado em códigos de DFT disponíveis em softwares populares de DFT, como os softwares VASP e Quantum ESPRESSO. No entanto, é, de modo geral, considerado uma aproximação muito simplificada para o tratamento de soluções sólidas substitucionais (TIAN, 2017).

### 3. METODOLOGIA

Ao passo em que a revisão de literatura quanto à teoria do funcional da densidade foi em grande parte escrita com base em livros consolidados, a seção referente à aplicação dessa teoria no cálculo da energia de falha de empilhamento foi escrita, principalmente, a partir de artigos científicos da literatura. A busca por artigos foi realizada através da base de dados Web of Science e da ferramenta de busca Google Scholar utilizando palavras-chave como “*stacking fault energy*”, “*density functional theory*”, “*supercell method*”, “*axial interaction model*”, entre outras. Deu-se preferência especial a artigos em que os dois principais métodos de cálculo, nomeadamente, os métodos da supercélula e do modelo da interação axial, eram comparados.

## 4. APLICAÇÃO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE PARA A DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE FALHA DE EMPILHAMENTO

Nessa seção, serão apresentados o conceito de uma falha de empilhamento, defeito que origina a energia de falha de empilhamento, e, então, os dois principais métodos de cálculo dessa propriedade através da teoria do funcional da densidade de acordo com a literatura, nomeadamente, os métodos (1) da supercélula e (2) da interação axial, bem como os prós e os contras de cada um deles.

### 4.1. FALHAS DE EMPILHAMENTO

Os planos pertencentes à família  $\{111\}$  da estrutura cúbica de face centrada (cfc) e o plano (0001) da estrutura hexagonal compacta (hcp, do inglês “*hexagonal close-packed*”), único em sua família, tratam-se de planos verdadeiramente compactos, visto que, no modelo de esferas rígidas, esses planos dessas estruturas, idênticos do ponto de vista de configuração atômica (no plano), representam o máximo empacotamento possível de esferas em duas dimensões. Denotando a posição do centro de cada átomo desse plano compacto por A, pode-se identificar outras duas posições intercaladas, B e C, nos centros dos 6 interstícios ao redor de um átomo genérico na posição A. Nesse contexto, a principal diferença entre as estruturas cfc e hcp reside no empilhamento dos planos compactos: na estrutura cfc, a sequência de empilhamento é do tipo ABC, empilhamento esse esquematizado na Figura 3, enquanto, na estrutura hcp, do tipo AB (HULL e BACON, 2011).

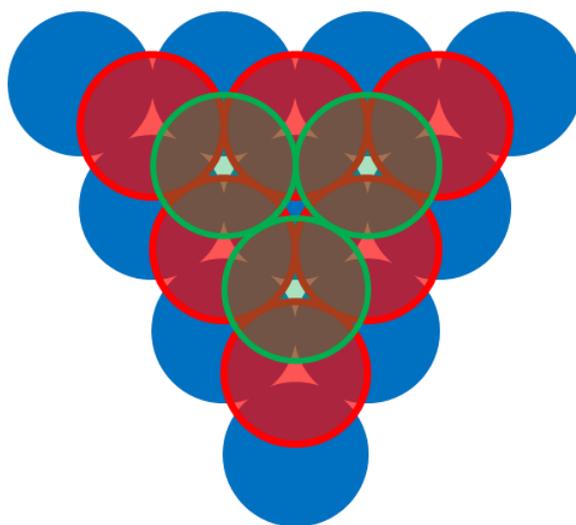


Figura 3 – Esquema de empilhamento de planos compactos na estrutura cfc. As esferas em azul, vermelho e verde ocupam, respectivamente, posições do tipo A, B, e C.

Na estrutura cfc, os planos de escorregamento pertencem à família {111}, cujos planos cristalográficos são planos verdadeiramente compactos, e as direções de escorregamento são do tipo  $\langle 110 \rangle$ , direções compactas e que correspondem às diagonais das faces do cubo cfc convencional. O vetor de Burgers mais provável nessa estrutura para uma linha de discordância perfeita, cujo escorregamento não introduz defeitos na rede cristalina, é um vetor do tipo  $1/2\langle 110 \rangle$ , que corresponde ao menor vetor de translação possível para a estrutura cfc. Quando a linha de discordância perfeita escorrega em um plano da família {111}, cada átomo do segmento da linha que escorregou sai de uma posição A e vai para uma outra posição A, o que corresponde à translação de um vetor  $1/2\langle 110 \rangle$  (HULL e BACON, 2011).

É possível, no entanto, que, ao invés da translação entre duas posições A, os átomos movam-se em seu plano de escorregamento, primeiro, para uma posição do tipo B ou C e, depois, para a próxima posição A, o que é energeticamente favorável segundo o critério de Frank para a reação de linhas de discordâncias. De acordo com esse critério, as linhas de discordâncias perfeitas da estrutura cfc, do tipo  $1/2\langle 110 \rangle$  decompõem-se em duas linhas de discordâncias parciais, do tipo  $1/6\langle 112 \rangle$ , que são denominadas parciais de Shockley e estão contidas no mesmo plano de escorregamento que a linha perfeita. Na Figura 4, os vetores de Burgers das linhas de discordâncias perfeitas possíveis para o plano (111) e das parciais de Shockley que resultam da decomposição dessas linhas perfeitas encontram-se apresentados (HULL e BACON, 2011).

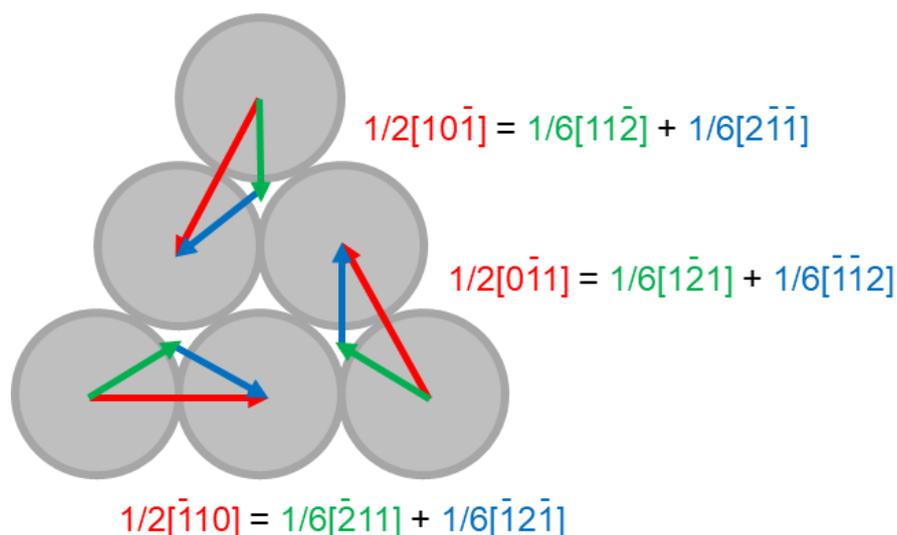


Figura 4 – Vetores de Burgers das linhas de discordâncias perfeitas e parciais no plano (111). Adaptado de HULL e BACON, 2011.

O escorregamento dos átomos de posições A para posições B ou C só é espacialmente possível caso os átomos à frente dessa nova linha de discordância parcial sejam também deslocados a partir de suas posições do tipo A, fazendo com que a sequência de empilhamento passe a ser AB à frente da parcial de Shockley. Esse defeito, denominado falha de empilhamento, se estende até ser corrigido pela outra linha de discordância parcial. À presença da falha de empilhamento está associado um aumento de energia, proporcional à largura da falha, isto é, à distância entre as parciais de Shockley. No entanto, as linhas de discordância parciais formadas que delimitam a falha de empilhamento possuem o mesmo sinal e, portanto, se repelem, o que leva a uma diminuição da energia associada à repulsão entre as linhas à medida que a distância entre as linhas aumenta. Dessa forma, a largura da falha de empilhamento é definida pelo balanço energético existente entre essas duas componentes, que por sua vez é, em grande parte, definido pela energia de falha de empilhamento intrínseca ( $EFE_i$ ). A falha de empilhamento gerada pela dissociação de linhas de discordâncias perfeitas em um cristal cfc trata-se de uma falha de empilhamento intrínseca, que corresponde à remoção de uma camada de átomos do empilhamento cfc. Outro tipo de falha de empilhamento é a extrínseca, gerada através da inserção de um plano compacto. Na Figura 5, encontram-se esquematizadas as sequências de empilhamento em um cristal cfc perfeito e em um cristal cfc com uma falha de empilhamento intrínseca (FÖLL, s.d.).

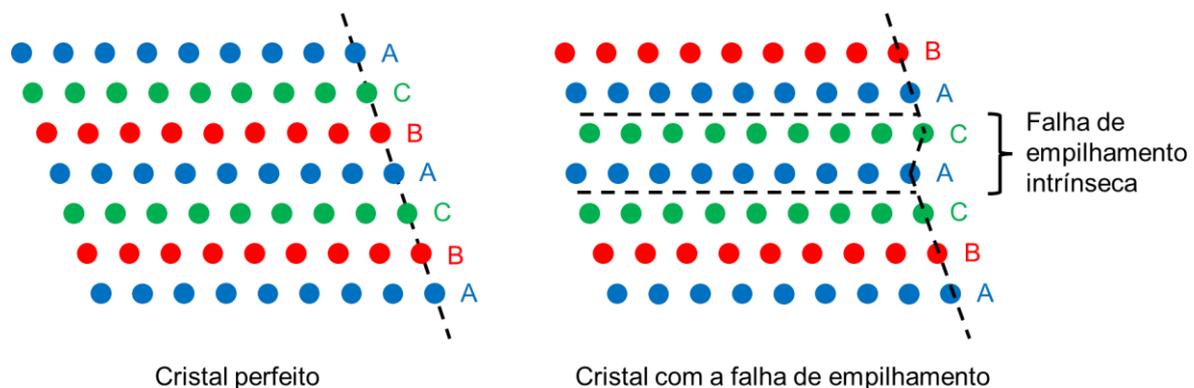


Figura 5 – Sequências de empilhamento em um cristal cfc perfeito e em um cristal cfc com uma falha de empilhamento intrínseca. Adaptado de FÖLL, s.d.

Classicamente, a energia de falha de empilhamento intrínseca é modelada em função de três outros fatores, sendo eles: (1) a diferença entre as energias livres das estruturas cfc e hcp ( $\Delta G_{cfc \rightarrow hcp}$ ), (2) a energia de deformação elástica da estrutura cfc

causada pela presença da falha de empilhamento ( $E_{st}$ ), e (3) a energia interfacial entre a matriz cfc e a falha de empilhamento ( $\sigma$ ), segundo a equação a seguir, em que  $\rho_{(111)}$  é a densidade atômica do plano (111) (SUN, 2021):

$$EFE_i = 2\rho_{(111)}(\Delta G_{cfc \rightarrow hcp} + E_{st}) + 2\sigma \quad \text{Eq. 29}$$

A energia de falha de empilhamento intrínseca pode ser mais precisamente definida como a diferença de energia livre entre as estruturas com ( $G_{falhada}$ ) e sem ( $G_{perfeita}$ ) a falha de empilhamento dividida pela área total de falha ( $A$ ), isto é:

$$EFE_i = \frac{G_{falhada} - G_{perfeita}}{A} \quad \text{Eq. 30}$$

No entanto, deve-se ter em mente que a energia que pode ser determinada através da teoria do funcional da densidade é a energia total de um dado sólido em seu estado fundamental, que, por definição, encontra-se à temperatura de 0 K, e não a energia livre. Felizmente, nessas condições, é possível simplesmente substituir as energias livres pelas energias totais das estruturas envolvidas na determinação da energia de falha de empilhamento. No Apêndice B, uma discussão mais aprofundada sobre a razão pela qual pode-se fazer essa substituição é realizada.

## 4.2. MÉTODO DA SUPERCÉLULA

De modo geral, diversas propriedades de sólidos podem ser calculadas utilizando supercélulas, que se tratam de células unitárias muito maiores que as células unitárias convencionais. O uso de supercélulas é justificado pela necessidade de separar, no espaço, os objetos responsáveis pela propriedade em estudo (como falhas de empilhamento no caso da energia de falha de empilhamento) visando tornar desprezível a interação entre esses objetos, já que a célula unitária, por definição, é a unidade de repetição que forma a estrutura tridimensional do cristal. Como supercélulas possuem uma grande quantidade de átomos, os cálculos frequentemente, exigem a utilização de supercomputadores ou *clusters*.

No método da supercélula, uma falha de empilhamento intrínseca é introduzida na estrutura cfc e a energia de falha de empilhamento é determinada através da diferença energética entre as estruturas com e sem a falha de empilhamento. Denotando a energia de falha de empilhamento intrínseca por  $EFE_i$ , a energia total

da supercélula falhada por  $E_{falhada}$ , a energia total da supercélula perfeita por  $E_{perfeita}$  e a área total da falha por A, a energia de falha de empilhamento pode ser calculada como (CHANDRAN e SONDEHI, 2011):

$$EFE_i = \frac{E_{falhada} - E_{perfeita}}{A} \quad \text{Eq. 31}$$

Caso as falhas de empilhamento no cristal infinito não estejam suficientemente espaçadas, a interação entre as falhas de empilhamento não será desprezível e a energia de falha de empilhamento intrínseca calculada por esse método não será fidedigna (CHANDRAN e SONDEHI, 2011).

Um exemplo de supercélulas utilizadas para calcular a energia de falha de empilhamento são as utilizadas por L. Tian et al, descrita nos dois parágrafos a seguir (L. TIAN, 2017).

A supercélula cfc utilizada pelos pesquisadores, que descreve a estrutura cfc perfeita, trata-se de um prisma reto. A base desse prisma é um losango delimitado por direções de vetores do tipo  $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ , está contida em um plano pertencente à família  $\{111\}$ , e corresponde a um plano A na sequência de empilhamento ABC da estrutura cfc. Visando à minimização da interação entre os defeitos, a altura da supercélula corresponde a três vezes a distância interplanar entre planos da família  $\{111\}$ , ou seja, a sequência de empilhamento ABC é repetida três vezes ao longo da célula e o plano do topo corresponde a um último plano A (que é a base da célula unitária imediatamente acima), dando origem à sequência ABCABCABCA na célula unitária. Caso seja contada a quantidade de átomos nessa supercélula, o resultado obtido seria 9 átomos, ou seja, metade de um átomo na base e no topo e 1 átomo em cada camada interna. Na Figura 6, três vistas da supercélula perfeita encontram-se apresentadas. Para criar a falha de empilhamento intrínseca nessa supercélula, todos os átomos pertencentes à última camada devem ser cisalhados de suas posições do tipo A para posições do tipo B. Contudo, a última camada A está interligada à primeira por relações de simetria, ou seja, esse processo de deslocamento, inevitavelmente, torna a célula unitária um prisma oblíquo, com  $\alpha = \beta \neq 90^\circ$ , o que torna necessário recorrer à geometria analítica para descrever as posições fracionais dos átomos internos (que não os átomos da base ou do topo) na nova base de vetores. Na Figura 7, podem ser conferidas as vistas laterais das supercélulas incrementando o deslocamento da camada superior a partir da supercélula perfeita.

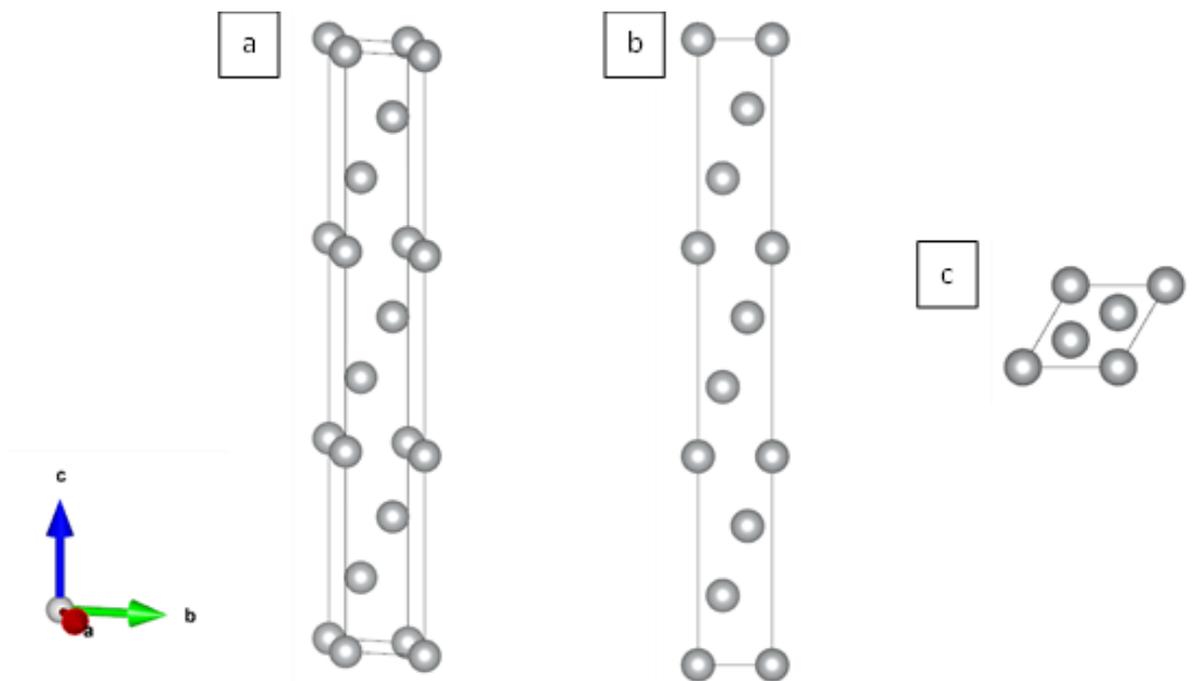


Figura 6 – Supercélula perfeita: (a) vista em perspectiva, (b) vista lateral e (c) vista superior. Imagens geradas através do software VESTA a partir de um arquivo de informação cristalográfico construído para a supercélula perfeita.

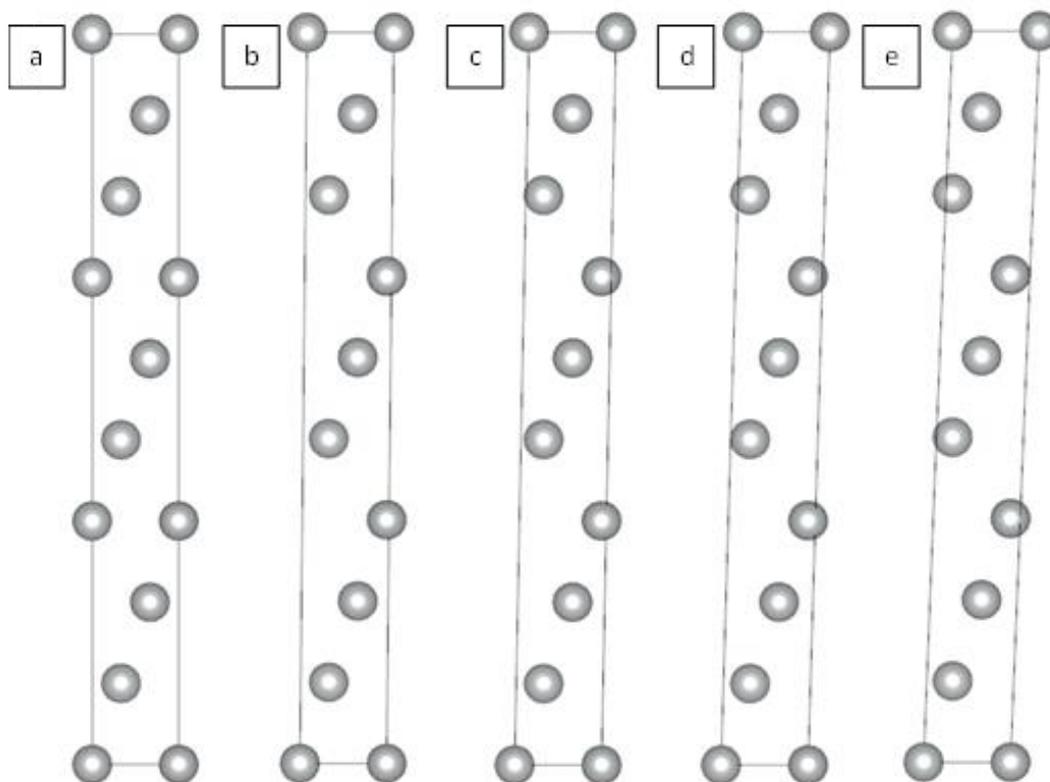


Figura 7 – Supercélulas a deslocamentos de: (a) 0 (perfeita), (b) 1/4, (c) 2/4, (d) 3/4, e 4/4 (falhada) em relação ao vetor  $1/6[112]$ . Imagens geradas através do software VESTA a partir de um arquivo de informação cristalográfico construído para a supercélula perfeita.

### 4.3. MÉTODO DO MODELO INTERAÇÃO AXIAL

De acordo com o modelo da interação axial (AIM, do inglês “*axial interaction model*”), a energia de falha de empilhamento intrínseca pode ser calculada a partir de estruturas mais simples, que possuem menos átomos. Usualmente, essas estruturas são as estruturas cfc, hcp e dhcp (do inglês “*double hexagonal close-packed*”), cuja sequência de empilhamento corresponde a ABCB. Esse método baseia-se no modelo de parametrização da energia de empilhamentos de planos compactos introduzido por Danteneer e Haeringen em 1987 (CHANDRAN e SONDHI, 2011).

Esse modelo faz uso de um sistema de representação de empilhamentos de planos compactos por spin. Nesse sistema, cada plano  $i$  de um empilhamento está associado a um valor  $S_i$ , que pode assumir dois valores, +1 (*spin up* ou  $\uparrow$ ) e -1 (*spin down* ou  $\downarrow$ ). Essa variável assume valor igual a +1 caso o plano seguinte no empilhamento, isto é, o plano  $i + 1$ , esteja em conformidade à sequência natural de empilhamento da estrutura cfc, e igual a -1, caso contrário. Na Tabela 2, estão apresentadas as representações por *spins* das estruturas cfc, hcp e dhcp. Deve-se ter em mente que esse sistema de representação é puramente geométrico e não está relacionado a propriedades magnéticas (*spins* dos átomos) – o termo spin é utilizado apenas devido ao caráter binário da variável  $S_i$  (CHANDRAN e SONDHI, 2011; DODARAN et al, 2021).

Tabela 2: Representação por spins das estruturas cfc, hcp e dhcp.

Estrutura	Empilhamento	Representação por <i>spins</i>
cfc	...ABC...	...↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑↑...
hcp	...AB...	...↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓...
dhpc	...ABCB...	...↑↑↓↓↑↑↓↓↑↑↓↓...

De acordo com o modelo de Danteneer e Haeringen, a energia de um empilhamento de planos compactos qualquer pode ser parametrizada em função da interação entre primeiros vizinhos ( $i$  e  $i + 1$ ), segundos vizinhos ( $i$  e  $i + 2$ ), terceiros vizinhos ( $i$  e  $i + 3$ ), e assim por diante. A expressão introduzida pelos pesquisadores pode ser escrita como (CHANDRAN e SONDHI, 2011; DODARAN et al, 2021):

$$E = E_0 - J_1 \sum_i S_i S_{i+1} - J_2 \sum_i S_i S_{i+2} - J_3 \sum_i S_i S_{i+3} + \dots \quad \text{Eq. 32}$$

Nessa expressão,  $E$  é a energia total de um empilhamento qualquer,  $J_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) são parâmetros associados às energias de interação entre primeiros vizinhos ( $n = 1$ ), segundos vizinhos ( $n = 2$ ), terceiros vizinhos ( $n = 3$ ) e assim por diante, e  $E_0$  seria a energia do empilhamento caso todas as interações entre pares distintos de planos fossem desconsideradas (DANTENEER e HAERINGEN, 1987).

Dessa forma, as energias dos empilhamentos cfc, hcp e dhcp ( $E_{cfc}$ ,  $E_{hcp}$  e  $E_{dhcp}$ ) podem ser escritas como:

$$E_{cfc} = E_0 - (J_1 + J_2 + J_3 + \dots) \sum_i 1 \quad \text{Eq. 33}$$

$$E_{hcp} = E_0 + (J_1 + J_3 + J_5 + \dots) \sum_i 1 - (J_2 + J_4 + J_6 + \dots) \sum_i 1 \quad \text{Eq. 34}$$

$$E_{dhcp} = E_0 + (J_2 + J_6 + J_{10} + \dots) \sum_i 1 - (J_4 + J_8 + J_{12} + \dots) \sum_i 1 \quad \text{Eq. 35}$$

O termo  $\sum_i 1$  é simplesmente o número de camadas ( $i$ ) da estrutura. Assim, as energias por camada dessas estruturas ( $e_{cfc}$ ,  $e_{hcp}$  e  $e_{dhcp}$ ) podem ser obtidas simplesmente dividindo as expressões acima por  $\sum_i 1 = i$ , o que resulta em:

$$e_{cfc} = \frac{E_0}{i} - (J_1 + J_2 + J_3 + \dots) \quad \text{Eq. 36}$$

$$e_{hcp} = \frac{E_0}{i} + (J_1 + J_3 + J_5 + \dots) - (J_2 + J_4 + J_6 + \dots) \quad \text{Eq. 37}$$

$$e_{dhcp} = \frac{E_0}{i} + (J_2 + J_6 + J_{10} + \dots) - (J_4 + J_8 + J_{12} + \dots) \quad \text{Eq. 38}$$

Considerando as interações até os segundos vizinhos ( $n \leq 2$ ) e chamando o termo  $\frac{E_0}{i}$  de  $J_0$ , chega-se a:

$$e_{cfc} = J_0 - J_1 - J_2 \quad \text{Eq. 39}$$

$$e_{hcp} = J_0 + J_1 - J_2 \quad \text{Eq. 40}$$

$$e_{dhcp} = J_0 + 0 + J_2 \quad \text{Eq. 41}$$

Como mencionado no método da supercélula, a energia de falha de empilhamento é definida como a diferença energética entre a estrutura com e sem a falha de empilhamento ( $E_{falhada} - E_{perfeita}$ ) dividida pela área total da falha ( $A$ ). Essa

diferença energética pode ser calculada através do modelo de parametrização energética apresentado (já que a estrutura falhada pode ser representada como ...↑↑↓↑↑... e a estrutura cfc perfeita, como ...↑↑↑↑↑...) (CHANDRAN e SONDDHI, 2011; DODARAN et al, 2021).

Restringindo as interações entre as camadas atômicas àquelas entre primeiros e segundos vizinhos, essa diferença energética corresponde a  $4J_1 + 4J_2$ . Embora os parâmetros  $J_0$ ,  $J_1$  e  $J_2$  sejam desconhecidos, existe uma combinação linear das energias por camada das estruturas cfc, hcp e dhcp que é igual a  $4J_1 + 4J_2$ . No caso em questão, tem-se (CHANDRAN e SONDDHI, 2011; DODARAN et al, 2021):

$$E_{falhada} - E_{perfeita} = 4J_1 + 4J_2 = 2e_{dhcp} + e_{hcp} - 3e_{cfc} \quad \text{Eq. 42}$$

Assim, a energia de falha de empilhamento pelo modelo da interação axial até segundos vizinhos pode ser escrita como:

$$EFE = \frac{E_{falhada} - E_{perfeita}}{A} = \frac{2e_{dhcp} + e_{hcp} - 3e_{cfc}}{A} \quad \text{Eq. 43}$$

As energias  $e_{cfc}$ ,  $e_{hcp}$  e  $e_{dhcp}$  são as energias por camada das estruturas cfc, hcp e dhcp, respectivamente, cujas células unitárias podem ser construídas de modo que as estruturas tenham o mesmo número de átomos em cada camada, por exemplo, 1 átomo por camada. A área  $A$  corresponde à área do plano (111) da estrutura cfc que contenha o mesmo número de átomos, no caso, 1 átomo. Alternativamente, pode-se pensar nas energias  $e_{cfc}$ ,  $e_{hcp}$  e  $e_{dhcp}$  como as energias por átomo dessas estruturas e na área  $A$ , como a área por átomo do plano (111) da estrutura cfc, que é simplesmente o inverso da densidade atômica desse plano,  $\rho_{(111)}$ . Deve-se ter em mente, no entanto, que as energias  $e_{hcp}$  e  $e_{dhcp}$  não são as energias associadas ao estado fundamental dessas estruturas, mas sim aquelas associadas às estruturas com a razão c/a ideal com o mesmo volume específico que a estrutura cfc (CHANDRAN e SONDDHI, 2011; DODARAN et al, 2021; KAUFMAN et al, 2017).

Por coincidência matemática, o modelo da interação axial até terceiros vizinhos ( $n \leq 3$ ) resulta na mesma expressão para a energia de falha de empilhamento. Dessa forma, na literatura, a expressão derivada pode ser descrita como uma aproximação de segunda ou de terceira ordem. Tal aproximação é geralmente suficiente para a maioria dos casos, mas pode ser melhorada incluindo interações de maior ordem (CHANDRAN e SONDDHI, 2011; DODARAN et al, 2021; KAUFMAN et al, 2017).

No entanto, para uma aproximação de primeira ordem ( $n \leq 1$ ), a diferença energética entre as estruturas com e sem a falha de empilhamento passa a ser igual apenas a  $4J_1$ . A única combinação linear possível das energias das estruturas cfc, hcp e dhcp que resulta em  $4J_1$  é  $2(e_{hcp} - e_{cfc})$ . Assim, pelo modelo da interação axial, uma aproximação de primeira ordem para a energia de falha de empilhamento é (DODARAN et al, 2021):

$$EFE = \frac{2(e_{hcp} - e_{cfc})}{A} \quad \text{Eq. 44}$$

Como mencionado anteriormente,  $e_{cfc}$ ,  $e_{hcp}$  e  $A$  podem ser interpretados como as energias por átomo das estruturas cfc e hcp e a área por átomo do plano (111) da estrutura cfc. A área por átomo do plano (111) da estrutura cfc é simplesmente o inverso da densidade atômica desse plano, ou seja:

$$EFE = 2\rho_{(111)}(e_{hcp} - e_{cfc}) \quad \text{Eq. 45}$$

Essa equação é análoga à equação clássica para a energia de falha de empilhamento apresentada na seção 4.1, contudo, sem as componentes de deformação elástica e interfacial. Portanto, de acordo com o modelo de parametrização energética de Danteneer e Haeringen, o modelamento clássico da propriedade em questão desconsidera interações de segunda ordem e acima e se trata de uma aproximação de primeira ordem (DODARAN et al, 2021).

O modelamento clássico da energia de falha de empilhamento parte da consideração de que a falha se trata de uma camada hcp em uma matriz cfc e, assim, modela essa propriedade em função da diferença de energia livre entre essas estruturas, da energia de deformação elástica e da energia interfacial entre as fases. No entanto, pelo próprio modelo de Danteneer e Haeringen, a energia de um dado empilhamento, como o hcp, é resultado de todas as interações entre planos possíveis para essa estrutura. O empilhamento AB característico da falha de empilhamento intrínseca, contudo, não está em um ambiente hcp para que a diferença de energia efetiva seja a diferença energética entre essas estruturas. Embora as contribuições energéticas associadas a interações de ordem crescente sejam cada vez menores, elas são importantes e não devem ser consideradas desprezíveis quando se objetivam resultados representativos da realidade, o que justifica a preferência pela aproximação de terceira ordem. (DODARAN et al, 2021).

#### 4.4. COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS

Os métodos da supercélula e da interação axial possuem diferentes vantagens e desvantagens, que podem levar à opção por um ou outro método, dependendo dos objetivos iniciais.

O método da supercélula permite facilmente a obtenção de parte da chamada curva GSFE (do inglês “*generalized stacking fault energy*”), que mostra a dependência da energia à medida que um plano compacto é deslocado ao longo de uma direção do tipo  $\langle 112 \rangle$ . A curva GSFE encontra-se esquematizada na Figura 8.

A primeira parte da curva GSFE corresponde ao cisalhamento do cristal cfc perfeito em um plano pertencente à família  $\{111\}$  ao longo de uma direção do tipo  $\langle 112 \rangle$  (que deve estar contida no plano de cisalhamento). Quando o deslocamento for igual a  $1/6\langle 112 \rangle$ , cada átomo no plano de cisalhamento e acima dele terá sido deslocado de posições do tipo A para posições do tipo B, de posições do tipo B para posições do tipo C, e de posições do tipo C para posições do tipo A, e uma falha de empilhamento intrínseca terá sido gerada no cristal. A estrutura falhada trata-se de uma estrutura de equilíbrio metaestável e está associada a um mínimo de energia local na curva GSFE. Para um deslocamento de aproximadamente  $1/12 [112]$ , ou seja, metade do deslocamento total necessário para formar a falha intrínseca, a curva GSFE assume um valor de máximo, denominado USFE (do inglês “*unstable stacking fault energy*”). Ele se trata de uma espécie de energia de ativação à formação da falha de empilhamento e é um parâmetro importante na determinação do mecanismo de deformação principal que será ativado na deformação plástica do material. Essa primeira parte da curva GSFE poderia ser obtida realizando cálculos de otimização nas cinco supercélulas apresentadas na Figura 7. Já a segunda parte da curva GSFE corresponde ao cisalhamento do cristal com a falha de empilhamento intrínseca no plano  $\{111\}$  imediatamente adjacente ao plano em que o cristal foi cisalhado anteriormente, também, ao longo de uma direção do tipo  $\langle 112 \rangle$ . Quando cada átomo tiver sido deslocado, novamente, de posições do tipo A para posições do tipo B, de posições do tipo B para posições do tipo C, e de posições do tipo C para posições do tipo A, uma falha de empilhamento extrínseca terá sido formada no cristal. Entre as energias de falha de empilhamento intrínseca e extrínseca, há, na curva GSFE, um outro máximo, denominado UTFE (do inglês “*unstable twinning fault energy*”) (CAI et al, 2014; ZAMBRANO, CASTAÑEDA e CAMARGO, 2018).

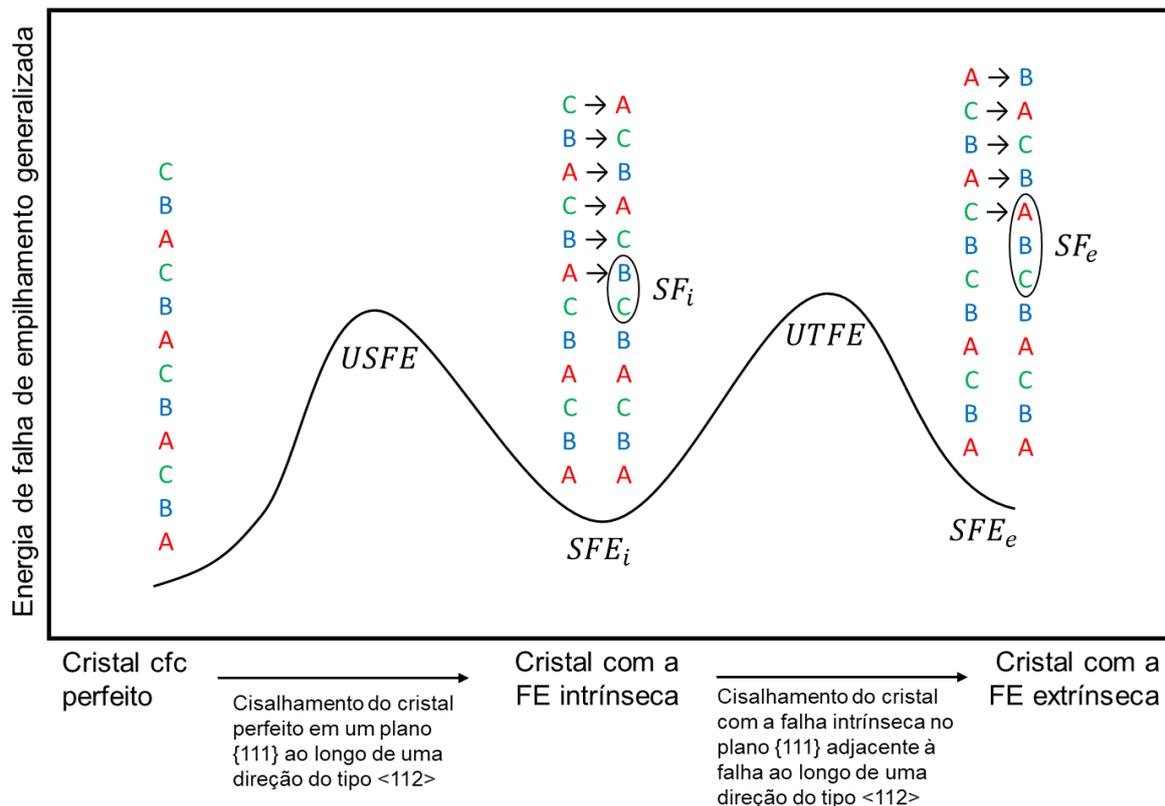


Figura 8 – Curva GSFE (do inglês “generalized stacking fault energy”). Os termos FE, USFE, SF<sub>i</sub>, SFE<sub>i</sub>, UTFE, SF<sub>e</sub> e SFE<sub>e</sub> referem-se, respectivamente, a falha de empilhamento, energia de falha de empilhamento instável, falha de empilhamento intrínseca, energia de falha de empilhamento intrínseca, unstable twinning fault energy, falha de empilhamento extrínseca, e energia de falha de empilhamento extrínseca. Adaptado de CAI, 2014.

Como visto, o método da interação axial permite o cálculo da energia de falha de empilhamento intrínseca a partir das energias por átomo das estruturas cfc, hcp e dhcp. Esse método pode ser expandido de maneira análoga para o cálculo da energia de falha de empilhamento extrínseca (e, também, da energia de contorno de macla) a partir do mesmo conjunto de variáveis, isto, das energias por átomo das três estruturas em questão. No entanto, esse método não pode ser aplicado para determinar as energias de máximo da curva GSFE, ou seja, USFE e UTFE, que, fora a energia de falha de empilhamento intrínseca, são parâmetros também importantes na determinação de quais mecanismos serão ativados durante a deformação plástica de um material metálico cfc. Esses dois parâmetros estão associados a deslocamentos intermediários entre posições do tipo A, B e C, o que impossibilita a associação de um valor à variável binária *S* para esse plano. Em outras palavras, o modelo da interação axial só pode ser aplicado à determinação da energia de falha

de empilhamento generalizada de estruturas de equilíbrio, seja ele estável ou metaestável. Dessa forma, o método da supercélula fornece muito mais informação além dos valores de energia e falha de empilhamento intrínseca e extrínseca em relação ao método da interação axial (KAUFMAN et al, 2017).

Como mencionado anteriormente, as supercélulas envolvidas no método da supercélula possuem uma quantidade de átomos muito superior em relação às estruturas cfc, hcp e dhcp convencionalmente utilizadas no método da interação axial e, portanto, o método da supercélula é muito mais computacionalmente intenso, o que pode inviabilizar a sua aplicação, dependendo dos recursos computacionais disponíveis ou dos objetivos do estudo. O tempo de um dado cálculo de DFT depende dos parâmetros de *input* especificados (que incluem, por exemplo, as energias cinéticas de corte para funções de onda e para a densidade e a malha k no *software* Quantum Espresso) e, também, da célula unitária da estrutura. Um cálculo de otimização estrutural sobre a estrutura mais estável de um elemento puro, por exemplo, Ni, a partir de sua célula unitária mínima, demora poucos minutos em um computador pessoal convencional, mesmo considerando comportamento ferromagnético; já um cálculo de otimização estrutural da mesma estrutura, mas a partir de uma supercélula com vários átomos, pode ser impossível nesse mesmo computador (caso limitado pela memória RAM do sistema) ou demorar várias horas.

Em contrapartida, a exatidão da energia de falha de empilhamento determinada pelo modelo da interação axial depende da seleção dos empilhamentos a partir dos quais essa propriedade será calculada. Chandran e Sondhi aplicaram o modelo da interação axial até terceiros vizinhos no cálculo da energia de falha de empilhamento intrínseca do Ni considerando diferentes empilhamentos. Considerando apenas os empilhamentos ABC e AB, o que corresponde numericamente à aproximação de primeira ordem, a energia de falha de empilhamento calculada foi de 139.08 mJ/m<sup>2</sup>; com os empilhamentos convencionalmente utilizados, ABC, AB e ABCB, a energia calculada foi de 131.04 mJ/m<sup>2</sup>; quando as estruturas ABC, ABCB, ABCBCB, ABCBCBCB foram utilizadas, a energia de falha de empilhamento obtida foi 130.77 mJ/m<sup>2</sup>. Ambos esses valores se encontram próximos à energia de falha de empilhamento experimental do Ni, cerca de 125 mJ/m<sup>2</sup>, o que evidencia a capacidade do método da interação axial de resultar em energias de falha de empilhamento precisas (CHANDRAN e SONDHI, 2011).

Os autores também testaram diferentes empilhamentos no cálculo da energia de falha de empilhamento intrínseca de ligas Ni-Co tanto pelo método da supercélula quanto pelo modelo da interação axial (até terceiros vizinhos). A aleatoriedade das soluções sólidas foi tratada fazendo a média das energias de supercélulas de diferentes configurações totalizando a mesma proporção entre Ni e Co, ao invés do emprego de um dos métodos apresentados (como CPA). De modo geral, ambos os métodos funcionaram bem para baixas concentrações de Co, até cerca de 20 at.%; no entanto, para maiores concentrações, o modelo da interação axial passou a subestimar consideravelmente a energia de falha de empilhamento. Para a liga com 40% de cobalto, a energia de falha de empilhamento calculada pelo método da supercélula foi de 65.1 mJ/m<sup>2</sup>, próximo ao valor experimental de 76.2 mJ/m<sup>2</sup>; já pelo método da interação axial, os valores obtidos foram consideravelmente menores, entre 2.63 e 31.53 mJ/m<sup>2</sup>, dependendo das sequências de empilhamento utilizadas. Os autores atribuíram essa subestimação à transformação de fase cfc → hcp que ocorre abaixo de 700 K para ligas com cerca de 70 at.% de Co. Quando apenas as estruturas cfc e hcp foram consideradas (portanto, considerando apenas interações até primeiros vizinhos), a energia calculada pelo método da interação axial foi a mais baixa, 2.63 mJ/m<sup>2</sup> (CHANDRAN e SONDHI, 2011).

Deve-se ter em mente que exemplos como esse não são regra, isto é, o modelo da interação axial é, em geral, capaz de gerar resultados precisos, como os pesquisadores em questão observaram para o níquel puro. Essa capacidade, aliada à menor exigência de recursos computacionais, justifica o amplo emprego desse método no cálculo da energia de falha de empilhamento de metais puros e ligas pela literatura (KAUFMAN et al, 2017).

Não obstante, o método da supercélula resulta, em geral, em resultados mais precisos que o método da interação axial, já que ele leva em consideração tanto os efeitos da relaxação dos átomos na falha de empilhamento e próximos a ela quanto os efeitos de interações de ordem mais elevadas entre os planos compactos da falha e os demais planos do cristal. Deve-se ter em mente, entretanto, que existem variações do modelo da interação axial que incluem o efeito dessa relaxação e que tal método pode ser generalizado para incluir interações de maior ordem. Não obstante, no método da supercélula, fora o erro inerente à teoria do funcional da densidade, a única fonte de erro presente é a interação entre falhas de empilhamento

pertencentes a diferentes células unitárias, que, entretanto, pode ser considerada desprezível desde que as falhas sejam suficientemente espaçadas (CHANDRAN e SONDHI, 2011; KAUFMAN et al, 2017; RAZUMOVSKIY et al, 2016).

A determinação da energia de falha de empilhamento de soluções sólidas através do método da supercélula, contudo, esbarra em um fator complicador quando a aleatoriedade é modelada distribuindo os elementos químicos de modo aleatório na supercélula, já que energia de falha de empilhamento é muito sensível às posições dos átomos em relação à falha de empilhamento. Zhao, Stocks e Zhang calcularam, através do método em questão, as energias de falha de empilhamento de ligas à base de Ni e, utilizando o caso das ligas Ni-Co como exemplo, os pesquisadores observaram que a energia de falha de empilhamento calculada era muito sensível às posições dos átomos de Co na célula unitária. Para uma mesma liga, quanto maior a proporção Co na falha de empilhamento, mais negativa era a energia de falha de empilhamento calculada, o que os pesquisados atribuíram a metaestabilidade da fase cfc do Co puro frente à fase hcp. Dessa forma, visando à determinação de um intervalo para a energia de falha de empilhamento de uma solução sólida pelo método em questão, faz-se preciso construir diversas supercélulas, cada uma com uma diferente distribuição quanto aos elementos químicos, e, então, tratar estatisticamente os resultados para permitir uma comparação a valores experimentais, o que torna mais demorado o estudo dessa propriedade (ZHAO, STOCKS e ZHANG, 2017).

Deve-se ressaltar, no entanto, que, em soluções sólidas concentradas, devido justamente a essa sensibilidade da energia de falha de empilhamento quanto à composição química da falha, essa propriedade é de fato intervalar e sua distribuição tem influência direta no comportamento local de linhas de discordâncias na estrutura. Assim, a possibilidade de calcular um intervalo para a energia de falha de empilhamento, embora requeira maior esforço do ponto de vista computacional, pode ser interpretada como uma outra vantagem do método da supercélula frente ao método da interação axial (ZHAO, STOCKS e ZHANG, 2017).

Dessa forma, fica claro que as diferentes vantagens e desvantagens dos métodos de cálculo da energia de falha de empilhamento apresentados devem ser levadas em consideração na seleção de um método para o estudo dessa propriedade. Em geral, pode-se concluir que, embora o método da supercélula forneça muito mais informações (como a curva GSFE e a distribuição de energia de falha de

empilhamento em função da distribuição dos elementos químicos na estrutura), ele é muito mais dispendioso do ponto de vista computacional e não pode ser rapidamente aplicado a uma maior quantidade de composições, como o método da interação axial.

Por fim, em cálculos através da teoria do funcional da densidade, deve-se atentar ao fato de que existe uma fonte de erro importante, proveniente da aproximação selecionada para o funcional de correlação e troca. Essa fonte de erro está presente nos valores de energia de falha de empilhamento calculados através de ambos os métodos e sua magnitude não pode ser facilmente estimada de antemão. Deve-se ter em mente, ainda, que cálculos de DFT podem ser sistematicamente melhorados, visando, por exemplo, incluir os efeitos da polarização de spins (comportamento magnético) e da temperatura (GIUSTINO, 2014).

## CONCLUSÃO

A energia de falha de empilhamento é uma das mais importantes propriedades de materiais metálicos cuja estrutura cristalina é cfc, devido ao seu papel central na ativação dos efeitos TRIP e TWIP durante a deformação plástica. Nesse contexto, métodos computacionais baseados na mecânica quântica, que são capazes de prever essa e outras propriedades, são de grande importância de modo a guiar o desenvolvimento de novas ligas, especialmente, multicomponentes, mediante esforço experimental otimizado. Assim, esse trabalho consistiu em uma revisão de literatura acerca dos dois principais métodos de determinação da energia de falha de empilhamento, os métodos da supercélula e do modelo da interação axial, através da teoria do funcional da densidade.

Na primeira parte deste trabalho, foram brevemente apresentados os principais fundamentos e conceitos associados à teoria do funcional da densidade, isto é, a equação de Schrödinger de muitos corpos, os teoremas de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham. Além disso, foram apresentados o esquema genérico de resolução das equações de Kohn-Sham visando à determinação da densidade eletrônica e o conceito de otimização estrutural, as classes de funcionais de correlação e troca existentes e as principais técnicas de cálculo para soluções sólidas.

Já na segunda parte, foram detalhados os referidos métodos de cálculo da energia de falha de empilhamento, ou seja, os métodos da supercélula e do modelo da interação axial. Ao passo que o método da supercélula é mais completo do ponto de vista informacional, já que permite a determinação da curva GSFE e a obtenção de um intervalo para a energia de falha de empilhamento de soluções sólidas concentradas, e mais preciso, já que considera os efeitos da relaxação estrutural na região próxima à falha e, também, interações de ordem mais elevadas entre a falha e a matriz cfc, o método em questão é muito mais dispendioso do ponto de vista computacional. Nesse contexto, o método da interação axial, que geralmente resulta em estimativas razoáveis, se configura como um método que pode ser muito mais facilmente aplicado a uma grande quantidade de composições distintas. Contudo, embora o modelo da interação axial possa ser generalizado para incluir o efeito de interações de maior ordem visando a resultados mais precisos, ele é sensível às estruturas selecionadas como *input*. Ponderar sobre todas essas vantagens e desvantagens é fundamental à seleção do método mais adequado a um dado caso.

## REFERÊNCIAS

NAVA, E. I. G.; CASTILLO, P. E. J. R. D. Understanding martensite and twin formation in austenitic steels: A model describing TRIP and TWIP effects. *Acta Materialia*, 128, 120-134, 2017. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.02.004.

KRISTIANSEN, H. E. Time Evolution of Quantum Mechanical Many-Body Systems. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Matemática, Universidade de Oslo, Oslo, 2017.

GRIFFITHS, D. J. Introduction to Quantum Mechanics. Segunda edição. Estados Unidos: Pearson Education, 2005.

GIUSTINO, F. Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties & Predictions. Primeira edição. Reino Unido: Oxford University Press, 2013.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Segunda edição. Alemanha: Wiley-VCH, 2001.

COTTENIER, S. Computational Materials Science. Universidade de Gante, 2018. Disponível em: <<https://compmatphys.epotentia.com/>>. Acesso em: 19 de dezembro de 2022.

RAPPOPORT, D. et al. Which Functional Should I Choose? Universidade da Califórnia, Irvine, 2008. Disponível em: <<https://dft.uci.edu/pubs/RCFB08.pdf>>. Acesso em: 28 de dezembro de 2022.

FRITSCH, D.; SCHORR, S. Climbing Jacob's ladder: A density functional theory case study for  $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . *Journal of Physics-Energy*, 3, 015002, 1-12, 2021. DOI 10.1088/2515-7655/abc07b.

HASNIP, P. J. Electronic structure, plane waves and pseudopotentials: DFT Spectroscopy Workshop. Universidade de Cambridge, 2009. Disponível em: <<http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/oxford/hasnip1.pdf>>. Acesso em: 2 de janeiro de 2023.

MARTIN, R. M. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. Primeira edição. Reino Unido: Cambridge University Press, 2004.

NEUGEBAUER, J; HICKEL, T. Density functional theory in materials science. *WIREs: Computational Molecular Science*, 3, 438-448, 2013. DOI: 10.1002/wcms.1125.

ÖSTLIN, A. Electronic Structure Studies and Method Development for Complex Materials. Dissertação (Licenciatura) – Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2013.

TIAN, F. A Review of Solid-Solution Models of High-Entropy Alloys Based on Ab Initio Calculations. *Frontiers in Materials*, 4, 36, 1-10, 2017. DOI: 10.3389/fmats.2017.00036.

HULL, D.; BACON, D. J. Introduction to Dislocations. Quinta edição. Reino Unido, Butterworth-Heinemann, 2011.

FÖLL, H. Iron, Steel and Swords: Stacking faults. Universidade de Kiel, s.d. Disponível em: [https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap\\_5/backbone/r5\\_3\\_3.html](https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_5/backbone/r5_3_3.html). Acesso em: 10 de março de 2023.

SUN, X. et al. Can experiment determine the stacking fault energy of metastable alloys? *Materials and Design*, 199, 109396, 1-10, 2021. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.109396.

CHANDRAN, M.; SONDHI, S. K. First-principle calculation of stacking fault energies in Ni and Ni-Co alloy. *Journal of Applied Physics*, 109, 103525, 1-6, 2011. DOI: 10.1063/1.3585786.

TIAN, L. et al. A first principles study of the stacking fault energies for fcc Co-based binary alloys. *Acta Materialia*, 136, 215–223, 2017. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.07.010.

DODARAN, M. et al. A theoretical calculation of stacking fault energy of Ni alloys: The effects of temperature and composition. *Computational Materials Science*, 191, 110326, 1-10, 2021. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110326.

DANTENEER, P. J. H.; HAERINGEN, W. Stacking-fault energies in semiconductors from first-principles calculations. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 20, L, 883-887, 1987. DOI: 10.1088/0022-3719/20/32/001.

KAUFMAN, J. L. et al. Stacking fault energies of nondilute binary alloys using special quasirandom structures. *Physical Review B*, 95, 094112, 1-8, 2017. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.094112.

CAI, T. et al. Competition between slip and twinning in face-centered cubic metals. *Journal of Applied Physics*, 116, 163512, 1-6, 2014. DOI: 10.1063/1.4898319.

ZAMBRANO, O. A.; CASTAÑEDA, J. A.; CAMARGO, M. Towards the comprehension of the stacking fault energy in Fe-Mn-Al-C steel. Proceedings of the 6th. European Conference on Computational Mechanics, 2018. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/325464654\\_Towards\\_the\\_comprehension\\_of\\_the\\_Stacking\\_fault\\_Energy\\_in\\_Fe-Mn-Al-C\\_steels](https://www.researchgate.net/publication/325464654_Towards_the_comprehension_of_the_Stacking_fault_Energy_in_Fe-Mn-Al-C_steels)>. Acesso em: 18 de fevereiro de 2023.

RAZUMOVSKIY, V. I. et al. Effect of thermal lattice expansion on the stacking fault energies of fcc Fe and Fe<sub>75</sub>Mn<sub>25</sub> alloy. Physical Review B, 93, 054111, 1-8, 2016. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.054111.

ZHAO, S.; STOCKS, M. G.; ZHANG, Y. Stacking fault energies of face-centered cubic concentrated solid solution alloys. Acta Materialia, 134, 334-345, 2017. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.05.001.

## APÊNDICE A – Autoestados, autofunções e autovalores

Na álgebra linear, diz-se que um dado escalar  $a$  é um autovalor de um operador genérico  $\hat{A}$  que atua sobre uma função  $f$  se o resultado dessa operação for igual ao produto entre esse escalar e a função  $f$ , isto é:

$$\hat{A}f = af$$

Pode-se perceber que a expressão acima é análoga à equação de Schrödinger independente do tempo, que é derivada naturalmente a partir da equação dependente do tempo quando o operador hamiltoniano independe do tempo. A equação de Schrodinger independente do tempo é escrita como:

$$\hat{H}\psi = E_{tot}\psi$$

Para evidenciar que a equação de Schrödinger possui infinitas soluções, as quais descrevem estados quânticos associados a diferentes níveis de energia total, pode-se reescrever a equação de Schrödinger independente do tempo como:

$$\hat{H}\psi_n = E_{tot,n}\psi_n$$

Diz-se, assim, que (1) as funções  $\psi_n$  são as autofunções do operador hamiltoniano, (2)  $E_{tot,n}$  são os autovalores do operador hamiltoniano e (3) os estados quânticos descritos por  $\psi_n$  e com energia total  $E_{tot,n}$  são os autoestados do sistema.

Para um sistema que se encontre no autoestado descrito por  $\psi_n$ , associado ao autovalor  $E_{tot,n}$ , o valor de expectativa da propriedade da energia total é

$$\langle E_{tot} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \hat{H} \psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Mas  $\hat{H}\psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_{tot,n}\psi_n$ . Logo:

$$\langle E_{tot} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) E_{tot,n} \psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Como  $E_{tot,n}$  é uma constante, pode-se retirá-la da integral:

$$\langle E_{tot} \rangle = E_{tot,n} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Se a função de onda estiver normalizada à unidade, segue que:

$$\langle E_{tot} \rangle = E_{tot,n}$$

Esse resultado diz que o valor de expectativa da energia total é o próprio autovalor associado à autofunção que descreve tal estado, ou seja, a energia total associada a esse estado quântico, o que é natural e compreensível.

No caso geral, a função de onda  $\psi$  (solução geral da equação de Schrödinger) é uma combinação linear das autofunções  $\psi_n$  (associadas a autovalores  $E_{tot,n}$ ), ou seja:

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

O valor de expectativa da propriedade energia total pode ser calculado de maneira análoga:

$$\langle E_{tot,n} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \hat{H} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Substituindo a solução geral  $\psi$  pelo somatório de autofunções:

$$\langle E_{tot} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right]^* \hat{H} \left[ \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Após alguma álgebra, chega-se a:

$$\langle E_{tot} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_{tot,n}$$

Da normalização da função de onda  $\psi$ , pode-se mostrar que:

$$\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1$$

Dessa forma, pode-se perceber que o valor de expectativa da energia total – que mais rigorosamente corresponde ao valor médio das medições de energia total em infinitos sistemas idênticos – depende dos coeficientes associados às autofunções que descrevem os autoestados possíveis do sistema. Quando uma medição é realizada sobre o sistema, o valor medido deve ser um dos valores permitidos para a energia total, isto é, um dos autovalores do operador hamiltoniano. Nesse contexto, o coeficiente  $|c_n|^2$  pode ser interpretado como a probabilidade de que a função de onda colapse quando da medição para a autofunção  $\psi_a$  e, conseqüentemente, que o valor da energia total medido seja o autovalor associado,  $E_{tot,a}$  (GRIFFITHS, 2005).

## APÊNDICE B – Relação entre energia interna e energia livre

Os cálculos de DFT são, a princípio, cálculos para o estado fundamental de um sistema. Como visto na seção 4.1, a energia de falha de empilhamento é definida em função da diferença de energia livre entre um sistema com a falha de empilhamento e um sem esse defeito. No entanto, a diferença energética que pode ser prontamente determinada através de cálculos de DFT é a diferença de energia total (que corresponde à diferença de energia interna para sistemas em repouso e sobre os quais não atuam forças externas). No entanto, nas condições dos cálculos (a 0 K), é possível demonstrar que a diferença de energia livre ( $\Delta G$ ) entre estruturas devidamente otimizadas (sobre as quais não atuam forças externas) é igual à diferença de energia interna ( $\Delta U$ ).

A energia livre de Gibbs ( $G$ ) é uma função de estado cuja variação, a pressão e temperatura constantes, está diretamente relacionada à espontaneidade de uma determinada transformação. Essa função é definida em função de três outras funções de estado, entalpia ( $H$ ), entropia ( $S$ ), e temperatura ( $T$ ), como:

$$G = H - TS$$

A função de estado entalpia, por sua vez, é definida em função da energia interna ( $U$ ), da pressão ( $P$ ), e do volume ( $V$ ) como  $H = U + PV$ , o que permite reescrever a energia livre de Gibbs como:

$$G = U + PV - TS$$

Diferenciando:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Nas condições em que os cálculos via teoria do funcional da densidade são realizados,  $P = 0$  (para estruturas devidamente otimizadas),  $dP = 0$  (uma vez que ambas as estruturas envolvidas se encontram otimizadas), e  $T = dT = 0$  (visto que a temperatura é 0 K em qualquer cálculo).

Dessa forma:

$$dG = dU$$

Portanto, integrando, pode-se provar o que se desejava:

$$\Delta G = \Delta U$$