



Domingos Lopes da Silva Júnior

Propriedades estruturais e energéticas de
defeitos extensos no gelo I_h

Campinas - 2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

Domingos Lopes da Silva Júnior

Propriedades estruturais e energéticas de
defeitos extensos no gelo I_h

*Tese apresentada ao Instituto de Física
“Gleb Wataghin” da Universidade Esta-
dual de Campinas para obtenção do título
de Doutor em Ciências.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Maurice de Koning*

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DE DOUTORADO DEFENDIDA
PELO ALUNO DOMINGOS LOPES DA SILVA JÚ-
NIOR, E ORIENTADO PELO PROF. DR. MAURICE
DE KONING.

Prof. Dr. Maurice de Koning
Orientador

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "M. de Koning", written over the printed name of the supervisor.

Campinas - 2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

Si38p Silva Junior, Domingos Lopes da, 1982-
Propriedades estruturais e energéticas de efeitos extensos no gelo Ih / Domingos Lopes da Silva Junior. -- Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Maurice de Koning.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Gelo hexagonal. 2. Discordâncias parciais. 3. Falhas de empilhamento. 4. Deformação plástica. 5. Simulação computacional. I. Koning, Maurice de, 1969- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Structure and energetics properties of extended defects in ice Ih

Palavras-chave em inglês:

Hexagonal ice

Partial dislocations

Stacking fault

Plastic deformation

Computational simulation

Área de Concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Maurice de Koning [Orientador]

Renato Pessoa Vale

Caetano Rodrigues Miranda

Silvio Antonio Sachetto Vitiello

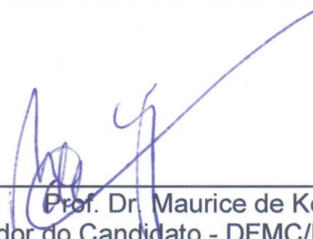
Alex Antonelli

Data da Defesa: 16-08-2013


Programa de Pós-Graduação em: Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **DOMINGOS LOPES DA SILVA JUNIOR – R.A. 069801** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 16 / 08 / 2013.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Maurice de Koning
Orientador do Candidato - DFMC/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Renato Pessoa Vale – IF/UFMG



Prof. Dr. Caetano Rodrigues Miranda – UFABC



Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello – DFMC/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Alex Antonelli – DFMC/IFGW/UNICAMP

Resumo

Usando a abordagem da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), estudamos propriedades estruturais de falhas de empilhamento e discordâncias parciais na fase sólida mais comum da água, conhecida como gelo I_h . Uma das principais características do gelo I_h é o desordenamento protônico, que exerce forte influência nas estruturas destes defeitos extensos. O deslocamento relativo entre camadas para produzir as falhas de empilhamento no gelo I_h é responsável por criar uma série de violações nas regras do gelo conhecidas como defeitos Bjerrum. Nas otimizações de geometria por DFT observamos que as moléculas apresentaram uma forte tendência de reconstrução para eliminar os defeitos Bjerrum. Entretanto, a desordem protônica dificulta que todos os defeitos Bjerrum sejam corrigidos espontaneamente. Estes defeitos remanescentes são responsáveis por elevar consideravelmente a energia de formação da falha de empilhamento, contrariando as estimativas experimentais. Tal contradição sugere que não há concentrações significativas de defeitos Bjerrum em falhas de empilhamento no gelo I_h . De fato, os nossos resultados para as energias de formação de falhas de empilhamento sem defeitos Bjerrum são muito próximos de zero, concordando com as estimativas experimentais. Uma energia de formação de falha de empilhamento baixa indica que a dissociação de discordâncias perfeitas em discordâncias parciais é favorável. Nós investigamos propriedades estruturais de discordâncias parciais conhecidas como parciais 30° e 90° . Observamos uma semelhança muito grande entre as estruturas destas parciais no gelo I_h com o caso do silício. Assim como no silício, as moléculas de água presentes no caroço destas parciais apresentam uma ligação quebrada. Em ambas as parciais observamos uma forte tendência de reconstrução de caroço para restabelecimento desta ligação. Novamente, a desordem protônica dificulta o restabelecimento de todas as ligações quebradas espontaneamente criando defeitos de reconstrução conhecidos como defeitos de anti fase (APD) que também são observados no silício. Fizemos simulações que comparam as energias das parciais não-reconstruídas com as totalmente reconstruídas e os nossos resultados mostraram uma grande redução do excesso de energia com a reconstrução. Isto sugere que as discordâncias parciais no gelo I_h são reconstruídas. A discordância parcial 90° apresenta dois tipos de reconstrução um deles conhecido como período simples e o outro como período duplo. A diferença de energia entre estas reconstruções é tão pequena que é plausível que estas reconstruções coexistam em um mesmo caroço. Esta coexistência é mais uma das semelhanças entre o caso do gelo I_h e do silício. Os principais resultados desta Tese foram publicados em *Physical Review B* **85**, 024119 (2012).

Abstract

Using the Density Functional Theory (DFT) approach, we studied the structural properties of stacking faults and partial dislocations in the most common solid phase of water, known as ice I_h . One of the main features of Ice I_h is the proton disorder, which has a strong influence on the structures of these defects. The relative displacement between layers to produce the stacking faults in ice I_h is responsible for creating violations of the ice rules known as Bjerrum defects. In DFT geometric optimizations we observed that molecules show a strong tendency to reconstruct to eliminate the Bjerrum defects. However, the proton disorder prevents the correction of all Bjerrum defects spontaneously. These remaining defects are responsible for higher stacking-fault energies, contradicting experimental estimates. This contradiction suggests that there is no significant concentration of Bjerrum defects in stacking faults in ice I_h . Indeed fact, our results for stacking fault energies without Bjerrum defects are almost zero, consistent with the experimental estimates. Low stacking fault energies suggest that dissociation of perfect dislocations into two partials is favorable. We investigated the structural properties of 30° and 90° partial dislocations. We observed that the structures of partial dislocations in ice I_h is very similar to the case of silicon. As in silicon, the water molecules in the partial dislocation core have one dangling bond. In both partials we observed a strong tendency of reconstruction to fix this dangling bond. Again, the proton disorder prevents the full correction of dangling bonds to occur spontaneously, creating reconstruction defects known as anti phase defects, that are also observed in silicon. We compare the non-reconstructed with fully reconstructed partial dislocations and observed a large reduction of excess energies associated with reconstruction. This suggests that partial dislocation in ice I_h are reconstructed. The 90° partial has two types of reconstruction. One is known as single period and another as double period. The energy difference between both is so small that it is plausible that these reconstructions coexist in the same core. This coexistence is yet another similarity between ice I_h and the silicon. The main results of this Thesis were published in Physical Review B **85**, 024119 (2012).

Sumário

Resumo	vii
Abstract	viii
Sumário	ix
Lista de figuras	xvii
Lista de tabelas	xxv
1 Introdução	1
1.1 A importância da água	1
1.2 Ocorrência e importância do gelo	6
1.2.1 Gelo na Terra	7
1.2.2 Gelo na atmosfera	10
1.2.3 Gelo no meio interstelar	12
1.3 Propriedades do gelo	13
1.4 Objetivos	16
2 A estrutura do gelo I_h	18
2.1 A molécula de água	18
2.2 Ligações de hidrogênio	20
2.3 Estrutura cristalina do gelo I_h	24
2.4 Desordem protônica	29
3 Defeitos extensos na deformação plástica	32
3.1 Deformação plástica	32
3.2 Discordâncias	36

3.2.1	Aspectos geométricos e estruturais	36
3.3	Movimento de discordâncias	47
3.4	Propriedades elásticas de discordâncias	54
3.4.1	Lei de Hooke generalizada	55
3.4.2	Energia elástica de uma discordância retilínea	60
3.5	Discordâncias parciais e falhas de empilhamento	65
3.6	Discordância em estruturas similares ao do gelo I_h	72
3.6.1	Discordâncias em estruturas hexagonais	73
3.6.2	Discordâncias na rede cúbica do diamante	78
4	Simulação computacional de discordâncias	81
4.1	Abordagem por cálculos de primeiros princípios	81
4.2	Fundamentos de DFT	82
4.2.1	Aproximação da densidade local	89
4.2.2	Aproximação do gradiente generalizado	90
4.3	Método das ondas planas	90
4.4	Detalhes computacionais	92
4.5	Condições periódicas de contorno	92
4.6	Interações de momentos de dipolo - Soma de Ewald	97
4.7	Geração de células do gelo I_h	99
4.7.1	Momento de dipolo nulo	102
4.7.2	Algoritmo recursivo	103
5	Resultados	105
5.1	Testes de convergência	105
5.2	Falhas de Empilhamento no Gelo I_h	107
5.3	Discordâncias parciais no gelo I_h	125
6	Conclusões e perspectivas	137
6.1	Conclusões	137
6.2	Perspectivas	139
	Bibliografia	139
	Anexo	149

Dedico esta Tese ao meu sobrinho Guilherme.

“Mesmo desacreditado e ignorado por todos, não posso desistir, pois para mim, vencer é nunca desistir.”

Albert Einstein.

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Maurice de Koning pela orientação e pelo apoio necessário para a realização deste trabalho.

Gostaria de agradecer também o Prof. Alex Antonelli por suas contribuições durante as reuniões de grupo.

À todos os professores do IFGW pelo excelente trabalho desenvolvido neste instituto.

Meus sinceros agradecimentos à todos funcionários do IFGW em especial agradeço à Luciana, Gilvani e ao Armando da CPG e à Emília do DFMC.

Aos meus colegas de grupo Josué, Samuel, Rodrigo, Pedro e ao Alexandre pelas sugestões durante as reuniões de grupo e também nos corredores deste instituto. Valeu mesmo!!!

Agradeço a todos aos meus amigos que conviveram comigo durante meu doutorado. Agradecimentos especiais ao Olímpio, Renato Pessoa, Karl Marx, Diego Gratiere, Marcelo Zimmer, Udson, Ranyere e Zenner quanto a estes agradeço também às respectivas loucas sem juízo que aceitaram casar ou namorar com estes caras rsss..., são elas Cássia, Nathália, Louislene, Maiara, Rachel, Josee, Samanta e Kátia. Agradeço também ao Júlio, Duber, Vitor, Jhon, Giovani, Mônica, Lisan, Daniel, Cesar e ao Renato Russo. Agradeço a vocês pelo apoio e pelos momentos de lazer durante esta jornada. Gente MUITO OBRIGADO!!!

Agradeço a toda minha família pelo apoio de sempre na minha jornada com os estudos. Agradecimentos especiais à minha Mãe, ao meu Pai e aos meus irmãos!!! Sem vocês este trabalho não seria possível!!!

Aninha eu agradeço a você pelo apoio e carinho por estar ao meu lado nos momentos difíceis, agradeço por ter compreensão nos momentos de minha ausência enquanto trabalhava nesta Tese. “Bigadu viu Aninha!!!”

Este trabalho contou com o financiamento da CAPES e com recursos computacionais do CCJDR/IFGW e CENAPAD/UNICAMP.

Lista de Figuras

1.1	Comparação entre os pontos de fusão e ebulição da água com outras substâncias similares. Figura retirada e modificada a partir da ref. [14].	3
1.2	Curva de congelamento da água quente e água fria. A Figura (a) mostra uma curva do tempo gasto para o congelamento da água em função da temperatura inicial. A Figura (b) mostra um gráfico qualitativo da temperatura da água em função do tempo e mostra também o tempo para o congelamento comparando dois recipientes com diferentes temperaturas no instante inicial.	5
1.3	Comportamento não usual da densidade da água em função da temperatura. A reta vertical mostra a temperatura de densidade máxima em 4°C e a reta inclinada em vermelho mostra o comportamento de um líquido usual. Figura retirada da referência [22].	6
1.4	Mostra de maneira simplificada a formação de uma geleira. Acima da linha vermelha a neve não derrete e é acumulada e abaixo desta linha a neve é derretida. Figura retirada da referência [31].	9
1.5	Mostra a distribuição de diferentes tipos de solos congelados (<i>permafrost</i>) no hemisfério norte. Figura retirada da referência [33].	10
1.6	As diferentes fases cristalinas do gelo e as condições de temperatura e pressão em que cada uma delas é estável. Figura retirada da referência [40].	14
1.7	Mudança de comportamento do gelo em (a) o gelo pode ser facilmente quebrado e em (b) camadas de gelo estão deslizando geleira abaixo sem se fraturar.	15
1.8	Em (a) mostra uma foto da Confederation Bridge a maior ponte sobre águas congeladas do mundo. Em (b) mostra em detalhe um dos pilares da ponte ilustrando como o formato cônico consegue fraturar o gelo	15
2.1	Em (a) geometria de uma molécula de água livre e em (b) uma representação do vetor de momento de dipolo da molécula.	18

2.2	Geometria dos pares isolados “ <i>lone pairs</i> ” na molécula de água. Figura retirada e modificada de [67](versão on-line).	19
2.3	A variação da energia da ligação de hidrogênio em função da orientação das moléculas. Figura retirada da referência [14].	22
2.4	Configuração de equilíbrio para um dímero de água (H_2O) ₂ . Figura retirada e modificada de [6].	23
2.5	A estrutura do gelo I_h as moléculas em azul estão destacando a célula primitiva e as moléculas em verde estão destacando as moléculas nos vértices de um tetraedro que engloba a molécula de cor preta.	25
2.6	As seis orientações possíveis para uma molécula de água no sítio da rede.	26
2.7	Projeção da estrutura cristalina do gelo I_h no plano $\{11\bar{2}0\}$ mostrando que a estrutura cristalina do gelo I_h pode ser vista como o empilhamento de bicamadas resultando em um empilhamento representado por $\dots ABABABAB\dots$. As setas do lado direito mostram os planos pertencentes a uma bicamada.	27
2.8	Projeção da estrutura do gelo I_h no plano (0001). Moléculas rotuladas com A pertencem à uma camada A e moléculas rotuladas com B pertencem à uma camada B . As posições C permanecem desocupadas em todo o cristal.	28
3.1	Uma curva típica tensão-deformação dos materiais ilustrando a sequência de estágios da resposta do material devido a aplicação de uma tensão. Fonte: http://www.doitpoms.ac.uk/	33
3.2	Diferença entre a deformação elástica e a deformação plástica em (a) mostra que na deformação elástica as ligações são esticadas mas podem voltar ao normal, enquanto que em (b) na deformação plástica o material não volta ao estágio inicial devido ao ao deslizamento de planos atômicos. Fonte: referência [104].	34
3.3	Em (a) uma rede cúbica simples antes da deformação e em (b) esta mesma estrutura depois da deformação. Figura retirada da referência [63].	35
3.4	Um bloco de material contínuo no estágio inicial antes da deformação, o retângulo em vermelho é faca de Volterra que seleciona a parte do material que será movida para produzir a deformação. Fonte: http://www.tf.uni-kiel.de	37
3.5	Construção de Volterra (a) mostra que o deslocamento do material foi perpendicular à linha da discordância criando uma discordância edge em (b) o deslocamento foi paralelo a linha da discordância criando uma discordância screw. Fonte: http://www.tf.uni-kiel.de	38

3.6	Em (b) mostra que se toda a parte superior do cristal for movida simultaneamente nenhum defeito cristalino interno será criado. Em (c) mostra que se a parte que estiver em cima da linha pontilhada permanecer inalterada uma discordância será formada separando os átomos que foram movido dos que permaneceram nos seus sítios regulares. Figura retirada da referência [63].	39
3.7	Produzindo uma discordância screw. Figura retirada da referência [63].	40
3.8	Dois tipos básicos de discordância em (a) uma discordância edge e em (b) uma discordância screw	41
3.9	Uma discordância mista.	41
3.10	Discordância em Molibdênio em diferentes estágios de deformação. Figura retirada da referência [63].	42
3.11	Circuito de Burgers. Figura retirada da referência [64].	43
3.12	Independência do vetor de Burgers com o circuito. Figura retirada da referência [63].	45
3.13	Mostra o circuito maior em p circulando duas discordâncias e o vetor de Burgers resultante é a soma dos vetores de Burgers das duas discordâncias englobadas pelo circuito. A seção transversal C foi retirada de uma parte do material depois da junção das duas discordâncias em uma só e o circuito q mostra que o vetor de Burgers resultante é dado por $\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3$. Figura retirada da referência [63].	46
3.14	Movimento de discordância produzindo deformação plástica. Em (a) rede cúbica simples sem imperfeições, em (b) aplica-se uma tensão necessária para nuclear uma discordância, de (c) até (e) a discordância se move até produzir uma deformação. Figura retirada da referência [63].	47
3.15	(b) mostra que a discordância edge executou um movimento conservativo, ou seja, do tipo glide. Em (c) mostra que a discordância edge executou um movimento não conservativo chamado de climb. Partes (e) e (f) mostram que a discordância screw pode se movimentar em qualquer plano de forma conservativa. Figura retirada da referência [63].	49
3.16	Bandas de deformação. Figura retirada da referência [65].	50
3.17	Mostra que as discordâncias de sinais opostos se movem em direções opostas mesmo sendo submetidas à aplicação da mesma tensão. Figura retirada da referência [65].	51

3.18	Em (a) mostra como a discordância exerga a barreira de Peierls para poder se movimentar de um vale para outro em função da tensão de cisalhamento. Em (b) mostra que a discordância pode se movimentar para o próximo vale através da formação de kinks. Figura retirada da referência [63].	53
3.19	Vetor deslocamento \vec{u} , onde P é a posição de um ponto arbitrário no material antes da deformação e P' é a posição deste mesmo ponto após a deformação. Figura retirada da referência [65].	55
3.20	Em (a) mostra que para deslocamentos infinitesimais as componentes $e_{xy} = e_{yx}$ pode ser dado pelos ângulos como descrito na Figura e em (b) mostra que a deformação resultante pode ser dada pela soma dos dois ângulos. Figura retirada da referência [65].	56
3.21	Componentes do tensor tensão. Figura retirada da referência [65].	57
3.22	Campo de tensão ao redor da discordância screw. Figura retirada da referência [65].	60
3.23	Campo de tensão ao redor da edge. Figura retirada da referência [65].	63
3.24	Mostra a reação de uma discordância perfeita se dissociando em duas parciais.	66
3.25	Dissociação de uma discordância perfeita em duas discordâncias parciais criando uma falha de empilhamento.	67
3.26	Distância de equilíbrio entre as parciais.	69
3.27	Estrutura cristalina cúbica de face centrada: (a) célula unitária, (b) mostra o plano (111) e as direções principais, (c) arranjo dos átomos no plano (111) e (d) mostra como os planos são empilhados uns sobre os outros, cada plano forma uma camada resultando em um empilhamento ABC. Figura retirada da referência [65]	70
3.28	Escorregamento de planos $\{111\}$ da fcc. Figura retirada da referência [65] . . .	71
3.29	(a) e (b) mostram o empilhamento correto da fcc (c) e (d) mostram que uma camada B aparece no lugar de uma camada A , caracterizando uma falha de empilhamento. Figura retirada da referência [112].	72
3.30	Estrutura cristalina hexagonal de agrupamento compacto em (a) mostra a célula unitária e o arranjo hexagonal dos átomos em (b) mostra que o empilhamento correto da hcp é alternado entre uma camada A e uma camada B . Figura retirada da referência [65]	74
3.31	Escorregamento de planos. Fonte: http://practicalmaintenance.net/?p=1135 . .	75
3.32	Sistemas de escorregamento para a hcp. Figura retirada da referência [113] . . .	76

3.33	Vetores se Burgers para uma estrutura hexagonal de agrupamento compacto. Figura retirada da referência [65].	77
3.34	(a) Mostra a célula primitiva da rede cúbica do diamante. (b) Mostra o arranjo tetraédrico das ligações e as principais direções cristalinas. Figura retirada da referência [65].	78
3.35	Projeção no plano $(01\bar{1})$ da estrutura do diamante mostrando o empilhamento em bicamadas e as posições do plano shuffle e glide. Figura retirada da referência [65].	79
3.36	Em (a) configuração do caroço da discordância parcial 30° mostrando que há ligações rompidas e em (b) mostra a reconstrução deste caroço refazendo as ligações quebradas. Figura retirada da referência [65].	80
4.1	Demonstração do ciclo autoconsistente para resolver a equação de Kohn-Sham até o cálculo dos observáveis $O = O[\rho]$	88
4.2	Mostra o funcionamento das condições periódicas de contorno para um cristal bidimensional. Observe que quando a molécula 1 sai da caixa original mostrada no centro da Figura uma imagem desta molécula entra na face oposta. Figura retirada da referência [141]	94
4.3	Mostra que a vizinhança das moléculas na borda da caixa não depende somente das moléculas originais mas também das imagens mais próximas. Figura retirada da referência [141]	94
4.4	Mostra a diferença entre a pbc convencional e a pbc modificada. O lado esquerdo mostra duas imagens separadas por uma linha tracejada horizontal sob pbc convencional tal que não há criação de falha de empilhamento. Já o lado direito mostra duas imagens separadas pela mesma linha tracejada de uma caixa que está sob pbc modificada tal que há a criação de uma falha de empilhamento entre as imagens [131].	96
4.5	Mostra um dipolo de discordância separadas por uma distância a procedimento necessário para simulação de discordâncias em um cristal submetido a condições periódicas de contorno. Os vetores $-\vec{b}$ e \vec{b} mostram que os vetores de Burgers de cada discordância estão em direções opostas. Figura retirada da referência [63].	97
4.6	Construção de uma soma convergente sobre imagens periódicas para corrigir a contribuição espúria na energia devido a interação entre o dipolo e suas imagens. Figura retirada da referência [144].	99

4.7	Definição dos vetores \hat{a} e \hat{b} que determinam as orientações das moléculas de água.	100
5.1	Convergência da energia total em função da energia de corte de ondas planas. Os pontos em círculo e na cor preta representam o cristal do gelo I_h perfeito e os pontos em triângulo e na cor vermelha representam a estrutura do gelo I_h com uma falha de empilhamento. As linhas foram plotadas somente para guiar os olhos.	106
5.2	Teste de convergência da diferença de energia entre a estrutura do gelo com uma falha de empilhamento e a estrutura do gelo I_h perfeito. Observe que a convergência é alcançada para uma energia de corte de ondas planas próximo de 400 eV. A linha no gráfico foi plotada somente para guiar os olhos.	107
5.3	Projeção da estrutura do gelo I_h no plano $(11\bar{2}0)$ mostrando o empilhamento de bicamadas. De acordo com a notação de Frank explicada no texto o empilhamento correto do gelo I_h pode ser representado por $\cdots \triangle \nabla \triangle \nabla \triangle \nabla \triangle \nabla \cdots$ esta sequência está mostrada do lado direito da Figura.	109
5.4	Projeção da estrutura do gelo I_h no plano $(11\bar{2}0)$ mostrando uma discordância parcial limitando uma falha de empilhamento que nesta Tese será chamada de falha 1. Figura retirada da referência [6].	110
5.5	Duas imagens da célula contendo uma falha de empilhamento 1 as linhas tracejadas mostram as posições das falhas de empilhamento entre duas imagens. O empilhamento característico da falha 1 pode ser conferido do lado esquerdo da Figura ao longo da vertical.	111
5.6	Projeção da estrutura do gelo I_h no plano $(11\bar{2}0)$ mostrando uma discordância parcial limitando uma falha de empilhamento que nesta Tese será chamada de falha 2. Figura retirada da referência [6].	112
5.7	Duas imagens da célula contendo uma falha de empilhamento 2 as linhas tracejadas mostram as posições das falhas de empilhamento. O empilhamento característico da falha 2 pode ser conferido do lado esquerdo da Figura ao longo da vertical.	113
5.8	Projeção da estrutura do gelo I_h no plano $(11\bar{2}0)$ mostrando uma discordância parcial limitando uma falha de empilhamento que nesta Tese será chamada de falha 3. Figura retirada da referência [6].	114

5.9	Duas imagens da célula contendo uma falha de empilhamento 3 as linhas tracejadas mostram as posições das falhas de empilhamento. O empilhamento característico da falha 3 pode ser conferido do lado esquerdo da Figura ao longo da vertical.	115
5.10	Projeção da estrutura do gelo I_h no plano (0001). Moléculas rotuladas com A pertencem à uma camada A e moléculas rotuladas com B pertencem à uma camada B . As posições C permanecem desocupadas em todo o cristal, mas se uma camada se deslocar por um vetor de Burgers parcial dado por \vec{b}_1 ou \vec{b}_2 a posição C será ocupada.	116
5.11	Em (a) estrutura da falha de empilhamento não reconstruída em (b) mostra o resultado de uma otimização livre por DFT mostrando a tendência de correção dos defeitos Bjerrum.	117
5.12	Distribuição das distâncias O-O, O-H e dos ângulos das moléculas. Pontos e linhas na cor preta representam o cristal de gelo I_h perfeito enquanto que a falha de empilhamento 1 não reconstruída está representada por pontos e linhas em vermelho.	119
5.13	Em (a) mostra a falha de empilhamento 1 não reconstruída em (b) mostra a estrutura resultante depois de uma correção manual e uma relaxação livre por DFT.	120
5.14	Distribuição das distâncias O-O, O-H e dos ângulos das moléculas. Pontos e linhas na cor preta representam o cristal de gelo I_h perfeito enquanto que a falha de empilhamento 1 reconstruída está representada por pontos e linhas em vermelho.	123
5.15	Distribuição das distâncias O-O, O-H e dos ângulos das moléculas. Pontos e linhas na cor preta representam o cristal de gelo I_h perfeito enquanto que a falha de empilhamento 2 reconstruída está representada por pontos e linhas em vermelho.	123
5.16	Distribuição das distâncias O-O, O-H e dos ângulos das moléculas. Pontos e linhas na cor preta representam o cristal de gelo I_h perfeito enquanto que a falha de empilhamento 3 reconstruída está representada por pontos e linhas em vermelho.	124
5.17	Dois exemplos de dissociação de discordâncias no plano basal da estrutura do gelo I_h em (a) a dissociação de uma discordância screw, em (b) a dissociação de uma discordância 60°	125

5.18	Estrutura do caroço de discordância parcial 30° no gelo I_h . As linhas tracejadas mostram as posições dos caroços das discordâncias parciais. Moléculas em cinza claro realizam somente três ligações de hidrogênio. Em (a) dipolo de discordâncias antes da relaxação. Em (b) mostra a estrutura obtida através de uma otimização livre por DFT a partir da estrutura em (a).	127
5.19	Estrutura de caroço da discordância parcial 30° no silício. Em (a) a estrutura do caroço não reconstruído, em (b) a estrutura do caroço com um APD separando duas fases de reconstrução do caroço. Figura retirada da referência [118]. . . .	128
5.20	Estrutura do caroço da discordância parcial 30° no gelo I_h em (a) a estrutura do caroço não reconstruído com periodicidade b moléculas em cinza claro possuem uma ligação de hidrogênio a menos, em (b) a estrutura do caroço reconstruído com periodicidade $2b$	130
5.21	Estrutura de caroço da discordância parcial 90° em (a) mostra o caroço não reconstruído moléculas em cinza claro tem uma ligação de hidrogênio quebrada, em (b) mostra a reconstrução em período simples.	133
5.22	Estrutura do caroço da discordância parcial 90° no silício reconstruído em período simples. Figura retirada da referência [117].	135
5.23	Estrutura do caroço da discordância parcial 90° no silício reconstruído em período duplo. Figura retirada da referência [117].	135
5.24	Estrutura do caroço da discordância parcial 90° para a estrutura cristalina do gelo I_h em (a) mostra a estrutura do caroço não reconstruído e em (b) mostra a reconstrução do caroço em período duplo.	136

Lista de Tabelas

4.1	As 24 orientações possíveis para uma molécula de água na estrutura do gelo I_h . Tabela retirada da referência [146].	101
4.2	As coordenadas x , y e z de cada uma das oito moléculas de água presentes na base ortorrômbica. As coordenadas estão dadas em termos de x_i^0 , y_i^0 e z_i^0 . Tabela retirada da referência [146].	102
5.1	Energias da falha de empilhamento 1 não reconstruída para quatro amostras distintas.	118
5.2	Resultados obtidos para as energias de formação das três falhas de empilhamento sendo que cada falha tem quatro amostras distintas.	121
5.3	Resultados dos módulos dos momentos de dipolo para todas as células usadas nas simulações	122
5.4	Resultados da energia de formação das falhas de empilhamento γ para todas as células reconstruídas depois da correção da energia espúria.	122

Capítulo 1

Introdução

1.1 A importância da água.

Substância sem cor, sem cheiro e sem gosto. Aparentemente esta descrição não corresponde com algo interessante ou importante, mas neste caso trata-se de uma exceção, esta descrição corresponde à água. A água é vital, sem ela a vida das plantas e dos animais não seria possível na Terra. Além da importância biológica, as grandes massas de água nos rios e oceanos também proporcionam relevância tecnológica, por exemplo para a geração de energia em usinas hidrelétricas e nucleares.

A água é a substância mais abundante do planeta Terra e pode ser encontrada naturalmente nos três estados da matéria sólido, líquido e gasoso. Os oceanos detêm a maior parte da água líquida da Terra. A massa de água encontrada nos oceanos é de aproximadamente $1,4 \times 10^{21}$ kg, cobrindo cerca de 70% da superfície do planeta [1, 2]. Infelizmente a água dos oceanos não é própria para consumo humano devido à alta concentração de sal. A maior reserva de água doce, como é chamada a água apropriada para consumo humano, está no estado sólido e se encontra nas calotas polares na Antártida. Elas retêm aproximadamente 99,997% da água doce e a água acessível ao consumo humano para uso na agricultura, doméstico e industrial não chega a 0,003% [1]. Mais uma ocorrência da água no estado sólido e também de água doce

pode ser encontrada em cordilheiras de altitudes elevadas. Água no estado sólido também pode ser vista caindo do céu em forma de neve. A água em forma de gás está presente na atmosfera e a sua presença no ar é fundamental para manter uma boa qualidade de respiração. É bem conhecido os riscos à saúde nos dias em que a umidade do ar está muito baixa. O corpo humano é formado aproximadamente por 65% de água e sem o consumo dela uma pessoa morreria em poucos dias. Não precisa ser especialista e nem cientista para saber um pouco sobre qual é a influência que a água tem sobre o planeta, pois constantemente há notícias nos jornais e na televisão sobre o que acontece com as condições climáticas quando há mudanças nas correntes marítimas os exemplos mais conhecidos destes fenômenos são *El niño* e o *La niña*. Sabe-se que estes fenômenos podem causar variações bruscas de temperatura causando sérios prejuízos na agricultura e conseqüentemente na sociedade em geral. Não há dúvidas de que a água tem uma importância vital e é justamente por isso que é preciso entendê-la em todos os aspectos desde um ponto de vista microscópico ao macroscópico ou global e quem sabe assim um dia seja possível obtê-la, usufruí-la e principalmente preservá-la com maior qualidade e eficiência.

Devido à importância e à ampla influência que a água tem sobre o planeta, desempenhando um papel chave desde processos e reações químicas que ocorrem a nível celular até em processos que ocorrem em um nível global como as condições climáticas não é surpreendente dizer que há muito tempo a água tem atraído a atenção de pesquisadores de diversos campos da ciência [1–12]. No entanto, apesar do vasto estudo sobre a água, o entendimento completo das suas propriedades ainda é uma tarefa inacabada. Do ponto de vista da estrutura molecular a água é uma substância bastante simples, ela é formada somente por três átomos, sendo dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio [1, 12]. Muitas propriedades físicas e químicas da água são tão peculiares e chamam tanto a atenção que coletivamente são chamadas de *anomalias da água* [1, 2, 10, 12–14]. A seguir serão mencionadas algumas propriedades não

usuais da água. Uma descrição mais completa de cada uma delas e de outras podem ser encontradas nas referências [1, 2, 14].

Alto ponto de fusão e ebulição - A água possui altas temperaturas de fusão e de ebulição quando comparadas com substâncias com estruturas moleculares semelhantes. [1, 2, 10, 12, 14], a Figura (1.1) mostra as temperaturas de fusão e ebulição para diferentes substâncias com massas moleculares diferentes, observe que a água tem um comportamento não usual de acordo com seu peso molecular. Este comportamento não usual da água é crucial para a manutenção

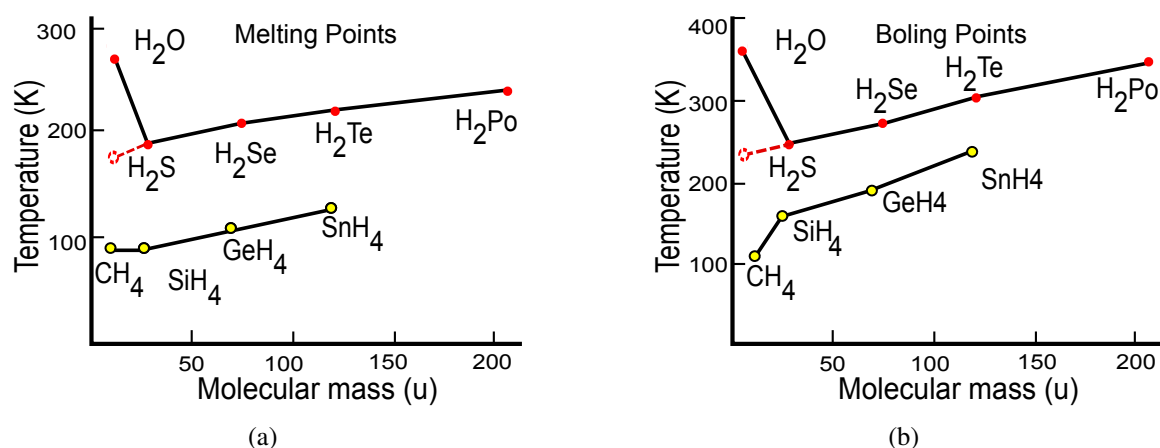


Figura 1.1: Comparação entre os pontos de fusão e ebulição da água com outras substâncias similares. Figura retirada e modificada a partir da ref. [14].

da vida na Terra pois se ela tivesse comportamento semelhante ao das outras substâncias, a água não seria encontrada de forma abundante nos três estados da matéria.

Alta capacidade térmica - A água tem uma capacidade térmica elevada, ou seja, ela é capaz de absorver grandes quantidades de calor com um pequeno aumento na temperatura. Essa propriedade é vital, uma vez que ela possibilita que os oceanos ajudem a manter o equilíbrio térmico do planeta absorvendo grande quantidade de calor durante o dia devido à radiação solar e liberando lentamente este calor durante a noite sem variações bruscas da temperatura [1, 10, 14, 15]. Uma vez que o corpo humano é composto em sua maior parte por água, esta propriedade também é de extrema importância uma vez que a água se torna o fator

responsável por manter a temperatura ideal para o funcionamento das proteínas.

Água quente congela mais rápido do que água fria, Efeito Mpemba - Em determinadas condições uma quantidade de água em uma temperatura mais alta pode congelar mais rapidamente do que a mesma quantidade de água em uma temperatura inicial mais baixa submetida às mesmas condições. Este fenômeno totalmente contra-intuitivo ficou conhecido como efeito Mpemba. Erasto B. Mpemba conta uma história interessante de como ele começou a observar este fenômeno fazendo sorvete e ao questionar seus professores de física sobre o que observou eles diziam que provavelmente Mpemba estava enganado. O relato de Mpemba sobre o ocorrido foi publicado duas vezes na mesma revista e pode ser conferido nas referências [16,17]. A Figura 1.2 ilustra este comportamento da água. Algumas tentativas teóricas e experimentais para explicar este efeito estão resumidas na referência [14]. Estudos mais amplos e detalhados podem ser vistos nas referências [18–21] mas até agora não há uma explicação totalmente aceita.

Máximo de densidade a 4 °C - Para um líquido usual a densidade tende a aumentar à medida que a temperatura diminui. O mesmo não acontece com a água cuja a densidade que atinge um valor máximo em aproximadamente 4 °C [1, 15, 22–24], como mostra a figura (1.3). Esta é uma das anomalias mais conhecidas da água e mostra um comportamento muito diferente de outros líquidos como ilustrado pela reta em vermelho também na mesma figura. Esta propriedade juntamente com a propriedade de que a água no estado sólido tem densidade menor do que na fase líquida tem consequências vitais para o planeta. A primeira delas é que toda a água e não somente uma parte dela é resfriada pelo menos até 4 °C antes de qualquer parte começar a congelar. A segunda é o fato dos mares, lagos e rios começarem a congelar a partir da superfície, produzindo uma camada de gelo que flutua sobre a parte líquida. Este fato permite a vida marinha, pois a camada de gelo funciona como isolante térmico que ajuda a manter a temperatura da água em uma condição favorável à vida [1].

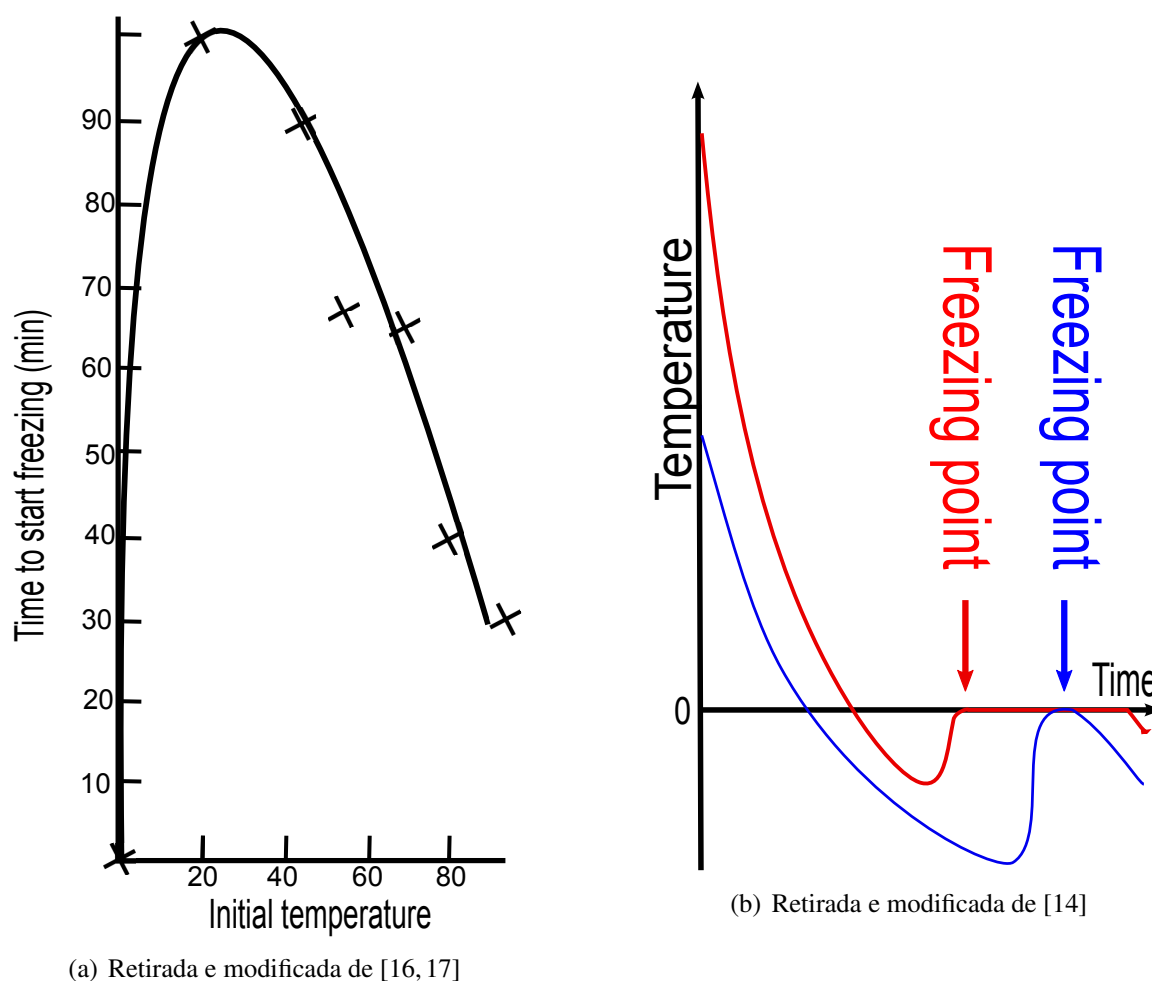


Figura 1.2: Curva de congelamento da água quente e água fria. A Figura (a) mostra uma curva do tempo gasto para o congelamento da água em função da temperatura inicial. A Figura (b) mostra um gráfico qualitativo da temperatura da água em função do tempo e mostra também o tempo para o congelamento comparando dois recipientes com diferentes temperaturas no instante inicial.

A água possui muitas propriedades anômalas e juntamente com a sua influência sobre o planeta e a vida, se tornou a substância mais importante para ser investigada na Física da matéria condensada.

As propriedades mencionadas até aqui estão relacionadas à água de forma geral, mas a partir da seção seguinte serão abordados aspectos relacionados especificamente à fase sólida da água. Ela também apresenta um grande desafio à ciência a começar pelo fato da água líquida poder se cristalizar em pelo menos 13 formas cristalinas diferentes [6, 12, 25].

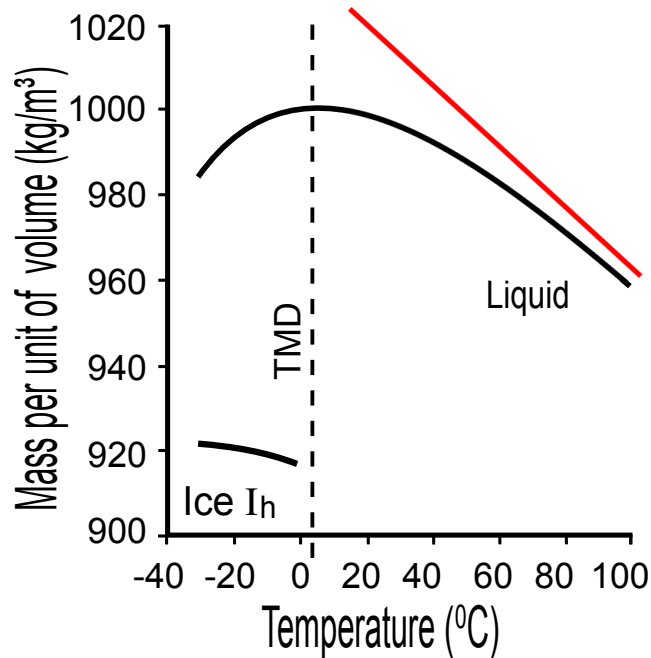


Figura 1.3: Comportamento não usual da densidade da água em função da temperatura. A reta vertical mostra a temperatura de densidade máxima em 4°C e a reta inclinada em vermelho mostra o comportamento de um líquido usual. Figura retirada da referência [22].

1.2 Ocorrência e importância do gelo

O nosso planeta depende fortemente da abundância da água nos três estados da matéria, sólido, líquido e gasoso. Esta Tese concentra-se somente na fase sólida da água, mais conhecida como gelo. Especificamente, o gelo ao qual nós referimos é a fase cristalina caracterizada pela estrutura hexagonal, conhecida como o gelo I_h . O gelo é um dos sólidos mais abundantes da Terra e pode ser facilmente obtido resfriando a água em um refrigerador comum. Atualmente 10% da massa continental está coberta por gelo, e dependendo da época do ano, o gelo pode chegar a cobrir 5% da superfície da Terra somente ao redor de um dos polos. A maior parte do gelo na Terra encontra-se em latitudes elevadas, mas o gelo também pode ser encontrado naturalmente em baixas latitudes no topo de montanhas de altitudes elevadas como é o caso da Cordilheira dos Andes e do Himalaia. Há microcristais de gelo presente na atmosfera e em várias regiões é possível encontrar gelo em forma de neve. O gelo pode também ser facilmente

obtido em um refrigerador caseiro apenas resfriando a água. Além de ser abundante em nosso planeta, o gelo também é encontrado fora do planeta Terra em cometas e outros planetas. A seguir serão abordadas algumas ocorrências naturais de gelo na natureza com uma breve descrição do comportamento do gelo e do importancia dele em cada uma destas situações.

1.2.1 Gelo na Terra

Em regiões onde o inverno é rigoroso é comum observar o congelamento da água de rios e lagos. A água encontrada nos rios em geral tem concentrações muito baixas de sal e por isso recebe o apelido de água doce. O gelo obtido resfriando este tipo de água também recebe o apelido de gelo de água doce.* Dependendo do estágio de formação e das suas características físicas este tipo de gelo pode ainda receber outras classificações tais como: *bubbly ice* quando o gelo é formado aprisionando uma grande quantidade de bolhas de ar e *frazil ice* que é o primeiro estágio de formação do gelo na superfície da água [6,25]. Pelo fato da densidade do gelo ser menor do que da água líquida, a formação do gelo ocorre na superfície do lago ou rio. Uma vez que uma camada significativa de gelo se acumula na superfície, a temperatura da água abaixo dela tende a não abaixar mais do que 0 °C mesmo que a temperatura ambiente atinja patamares muito menores como -40 °C. Isso só ocorre pelo fato do gelo ser isolante térmico e a sua ação é essencial para a vida nos lagos e nos rios.

Apesar do gelo em geral ser formado a partir da superfície há um caso curioso de um tipo de gelo conhecido como *anchor ice* que é formado no fundo dos rios. Os mecanismos de formação deste gelo ainda são desconhecidos mas a explicação mais aceita é que em noites muito frias em um rio ou lago aberto algumas pedras ou até mesmo o solo no fundo tem a capacidade de perder calor muito rapidamente funcionando como um centro de congelamento [25]. O gelo formado desta maneira fica preso a pedras no fundo do rio até que a flutuabilidade do gelo consegue levanta-las até a superfície. Alguns cientistas estão investigando como *anchor ice*

*Uma tradução do inglês do termo *fresh water ice*.

pode contribuir para o transporte de cascalhos e de outros materiais do fundo do rio e qual a sua contribuição para a vida nos rios. Alguns artigos científicos já reportaram a observação de *anchor ice* carregando pedras de até 9.5 kg [26–30].

Ao resfriar a água do mar o tipo de gelo obtido é classificado como gelo do mar (do inglês “*sea ice*”). A rede cristalina do gelo I_h é uma rede altamente seletiva e em geral não aceita substituição de moléculas de água por outras impurezas. Uma consequência disso é que se o resfriamento for suficientemente lento haverá uma expulsão total do sal da fase cristalina obtendo assim gelo puro. No planeta há diferentes regimes de temperatura e isso faz com que o gelo encontrado no mar apresente diferentes concentrações de sal. Em um regime de temperatura que varia de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ à $-40\text{ }^\circ\text{C}$ a primeira camada de gelo formada apresenta uma concentração de sal em torno de 20% *. Por outro lado é possível encontrar também gelo do mar com concentrações de sal por volta de 4% , onde mais do que 99% do sal foi repelido durante o resfriamento [6, 25].

Qualquer região onde há grandes quantidades de neve acumuladas ocorre conversão do floco em gelo “*bulk*”. Este fenômeno faz com que a camada de gelo aumente cada vez mais formando o que é conhecido como geleira. Algumas camadas de gelo em geleiras na Antártida chegam a ter quase 4 km de altura [25]. Este acúmulo de gelo faz com que as camadas mais profundas da geleira fiquem sujeitas a altas pressões devido ao seu próprio peso. Nestas condições o gelo demonstra um comportamento plástico maleável e as camadas de gelo tendem a escoar do topo da geleira para a base. Se a geleira estiver localizada em uma região fria e fizer divisa com o mar este escoamento pode fazer com que grandes blocos de gelo se desprendam da geleira e passem a flutuar no mar. Estes blocos de gelo são conhecidos como *icebergs* [6, 25]. Geleiras também podem ser encontradas no meio do continente em latitudes mais baixas como é o caso das geleiras localizadas nos topos das cordilheiras dos Andes na América do Sul e do

*Partes por mil, ou seja, para cada quilograma de gelo encontra-se 20 gramas de sal.

Himalaia na Ásia. Estas geleiras desempenham um papel fundamental em esculpir a paisagem, formando rios e vales.

Anatomia de uma geleira

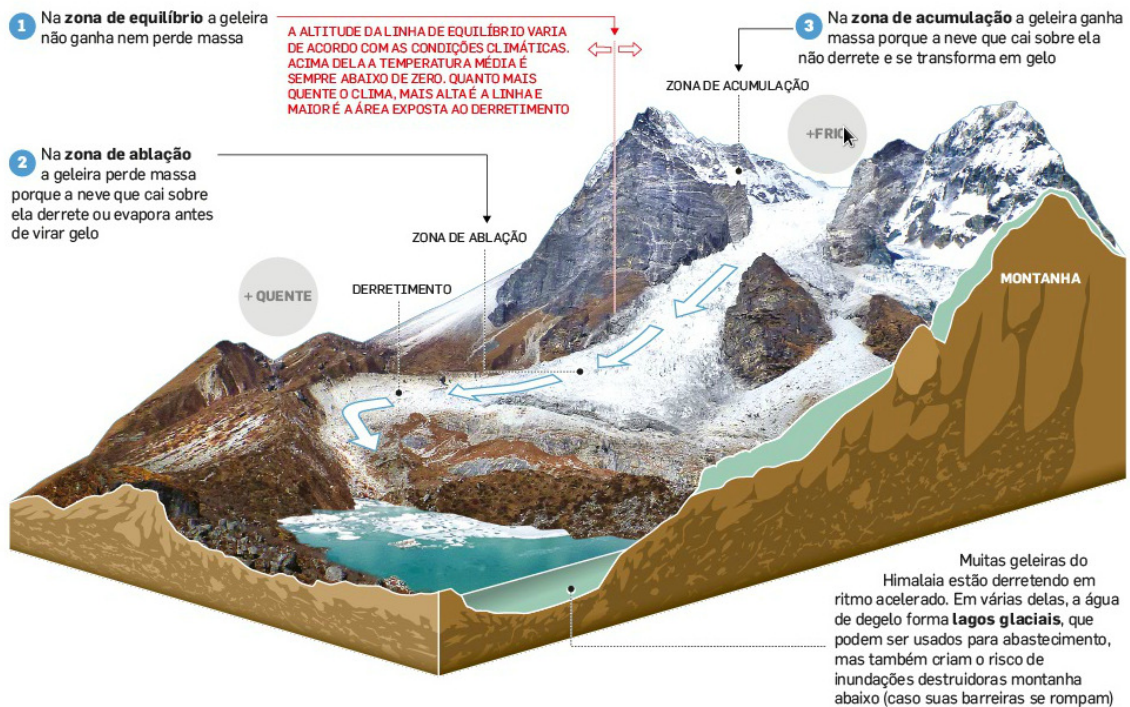


Figura 1.4: Mostra de maneira simplificada a formação de uma geleira. Acima da linha vermelha a neve não derrete e é acumulada e abaixo desta linha a neve é derretida. Figura retirada da referência [31].

A Figura (1.4) mostra a anatomia de uma geleira, que pode ser dividida em duas partes separadas por uma linha imaginária de equilíbrio. A região acima da linha de equilíbrio é chamada de zona de acumulação. A neve que cai nesta região não derrete e acaba sendo convertida em gelo. Abaixo da linha de equilíbrio está a zona de ablação onde a neve que cai é totalmente derretida. A altura da linha de equilíbrio depende das condições climáticas e o que tem preocupado os ambientalistas é o derretimento acelerado destas geleiras, ou seja, a linha de equilíbrio está subindo cada vez mais. Este derretimento acelerado pode resultar em falta de água para as comunidades que tem como fonte de obtenção de água o derretimento da neve presente nas geleiras [31,32].

O solo que permanece congelado por mais de dois anos consecutivos recebe o nome de “*permafrost*” [6]. Quase 25% de toda área continental é ocupada por permafrost e dependendo da idade e da região onde for encontrado recebe várias classificações. A Figura (1.5) mostra a distribuição dos diferentes tipos de permafrost no hemisfério norte. Além de influenciar a

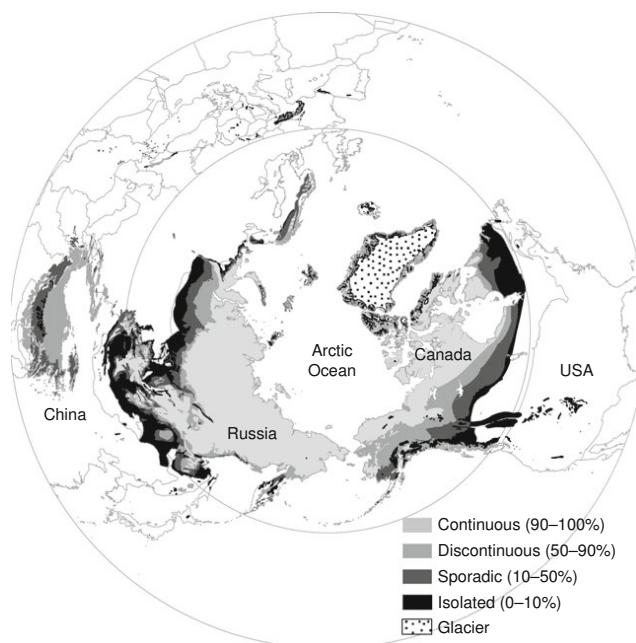


Figura 1.5: Mostra a distribuição de diferentes tipos de solos congelados (*permafrost*) no hemisfério norte. Figura retirada da referência [33].

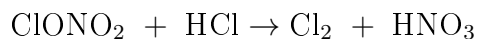
vegetação local, o solo congelado também afeta fortemente a construção de estruturas sobre ele, uma vez que as propriedades mecânicas deste tipo de solo são muito sensíveis a mudanças de temperatura. Desta maneira, para algumas construções civis é preciso usar métodos artificiais para controlar o degelo ou até mesmo manter o solo congelado durante o ano todo [6, 33].

1.2.2 Gelo na atmosfera

A formação de gelo também desempenha um papel fundamental nas propriedades físicas das nuvens e conseqüentemente no clima do planeta [6, 7, 34, 35]. As nuvens são formadas com o resfriamento adiabático de ar úmido na atmosfera. Este resfriamento ocorre tal que o vapor de água alcança um estágio de super-resfriamento e então é condensado. Este vapor de água

super-resfriado pode causar alguns problemas, pois ao ser atravessado por uma aeronave este vapor congela imediatamente, aderindo às superfícies das asas, podendo causar dificuldades nas condições de voo [6,36]. As nuvens são formadas em altitudes que variam entre 6 e 12 km um tipo comum é formado na parte mais alta da troposfera e é conhecida como cirro. Elas são formadas por microcristais de gelo, e dependendo do tempo, podem cobrir até 30% do globo [35]. Sabe-se que em alguns tipos de nuvem pode haver movimentação de cargas, causando um desbalanço eletrostático na nuvem. Este desbalanço pode ocasionar descargas elétricas entre nuvens e até mesmo entre as nuvens e o solo. Uma vez que microcristais de gelo desempenham um papel importante, o entendimento das propriedades do gelo se faz necessário para entender fenômenos de descarga elétrica [6,7].

Propriedades relacionadas à superfície do gelo ganharam mais atenção quando foi descoberto que a superfície do gelo presente na estratosfera é responsável por catalizar a reação química



a qual está envolvida na depreciação da camada de ozônio [6,37].

Outro fenômeno relevante relacionado à ocorrência de gelo na atmosfera é a formação e a precipitação de neve. Cristais de neve são formados a partir do congelamento do vapor de água. O crescimento de cristais de neve na natureza é um problema de interesse da física não somente por se tratar de um caso particular de transição de fase mas também pela riqueza de variedades e de simetrias em que estes cristais de neve são formados [38]. Além disso, uma propriedade física da neve de extrema importância é a capacidade de refletir aproximadamente 90% da radiação ultravioleta que ela recebe. Evidentemente, esta propriedade é essencial para manter o equilíbrio térmico do planeta. A neve também desempenha um papel fundamental nas condições de vida em algumas comunidades que dependem da neve como fonte de obtenção de água [32,39].

1.2.3 Gelo no meio interstelar

O gelo também está presente em sistemas fora do planeta Terra, como em cometas, asteroides, satélites naturais de outros planetas e também em outros planetas. Os astrônomos costumam chamar de gelo qualquer componente volátil congelado. Alguns exemplos são amônia, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e nitrogênio. Há uma grande quantidade deste tipo de gelo no sistema solar e devido às condições de temperatura na maior parte do sistema solar sabe-se que o mais abundante é mesmo o gelo da água. Além existir em 13 fases cristalinas diferentes o gelo ainda pode ser encontrado em fase amorfa e devido as condições de formação da maioria dos astros interestelares, estima-se que a fase amorfa é a mais abundante do universo [1, 6, 25, 40]. Estima-se que transições de gelo amorfo para outras fases cristalinas do gelo podem ocorrer em função de mudanças de temperatura na superfície de alguns astros, assim como acontece com os cometas ao se aproximarem do Sol. O estudo de diferentes formas do gelo encontrado na superfície de satélites naturais e de planetas podem fornecer dados sobre a história geológica das mesmas. Para obter tal propósito é preciso ter um completo entendimento das características físicas e químicas do gelo. Propriedades essenciais para o estudo de gelo interstelar são as propriedades óticas e mecânicas. Propriedades óticas são essenciais pois é através de espectroscopia de infravermelho que é possível observar e identificar a composição e a fase cristalina do gelo interstelar [41–43]. As propriedades mecânicas, por outro lado, são fundamentais para o entendimento da história geológica dos astros, pois muitos deles são formados em grande parte por gelo [43–52]. Propriedades biológicas do gelo também são de extrema importância para o entendimento da origem da vida e por isso cientistas buscam compostos orgânicos no gelo interstelar de cometas e outros planetas. Cientistas também tentam simular em laboratório condições similares àquelas encontradas no meio interstelar na tentativa de encontrar reações que podem gerar compostos orgânicos e até mesmo formação de aminoácidos que formam a base das proteínas [53–56].

1.3 Propriedades do gelo

Nas seções anteriores foram abordadas algumas ocorrências de gelo na natureza e discutimos brevemente o papel desempenhado pelo gelo em cada uma destas situações. O gelo possui várias propriedades físicas interessantes e algumas delas são essenciais para a vida na Terra. Um dos aspectos mais interessantes é a riqueza do diagrama de fases da água que além da fase líquida, apresenta pelo menos 13 fases cristalinas distintas dependendo das condições de temperatura e pressão conforme mostra a Figura (1.6). Em relação à fase mais abundante na Terra, o gelo hexagonal I_h , várias características são de interesse específico. As Propriedades elétricas do gelo estão diretamente envolvidas na eletrodinâmica das nuvens, e a sua compreensão é necessária para entender o comportamento de descargas elétricas em tempestades [6]. Propriedades relacionadas à superfície são relevantes para o entendimento de catálise de reações químicas que ocorrem na atmosfera.

Nesta Tese estamos interessados nas propriedades mecânicas do gelo. Elas são muito importantes para projetos de engenharia que lidam com a presença de grandes quantidades de gelo [6]. Exemplos incluem o desenho do formato de navios quebra-gelo e pilares de estruturas como pontes e plataformas de petróleo. O outro ponto de interesse envolve a compreensão da dinâmica de grandes massas de gelo, como geleiras.

A experiência comum dia a dia mostra que o gelo I_h é um material quebradiço. entretanto em largas escalas como em geleiras o gelo pode ter um comportamento maleável, ou seja, ele pode se deformar plasticamente sem fraturar [6, 8, 25, 33, 39, 57]. A Figura (1.7) ilustra bem este comportamento dual do gelo. A Figura (1.7(a)) mostra uma situação onde o gelo pode ser facilmente fraturado, trata-se de uma fina camada de gelo formada sobre um lago. Já a Figura (1.7(b)) mostra o topo de uma geleira onde o gelo está se deformando plasticamente sem se fraturar. As setas indicam uma rugosidade causada pela separação de duas camadas de gelo que estão fluindo montanha abaixo em velocidades diferentes. Este comportamento dual,

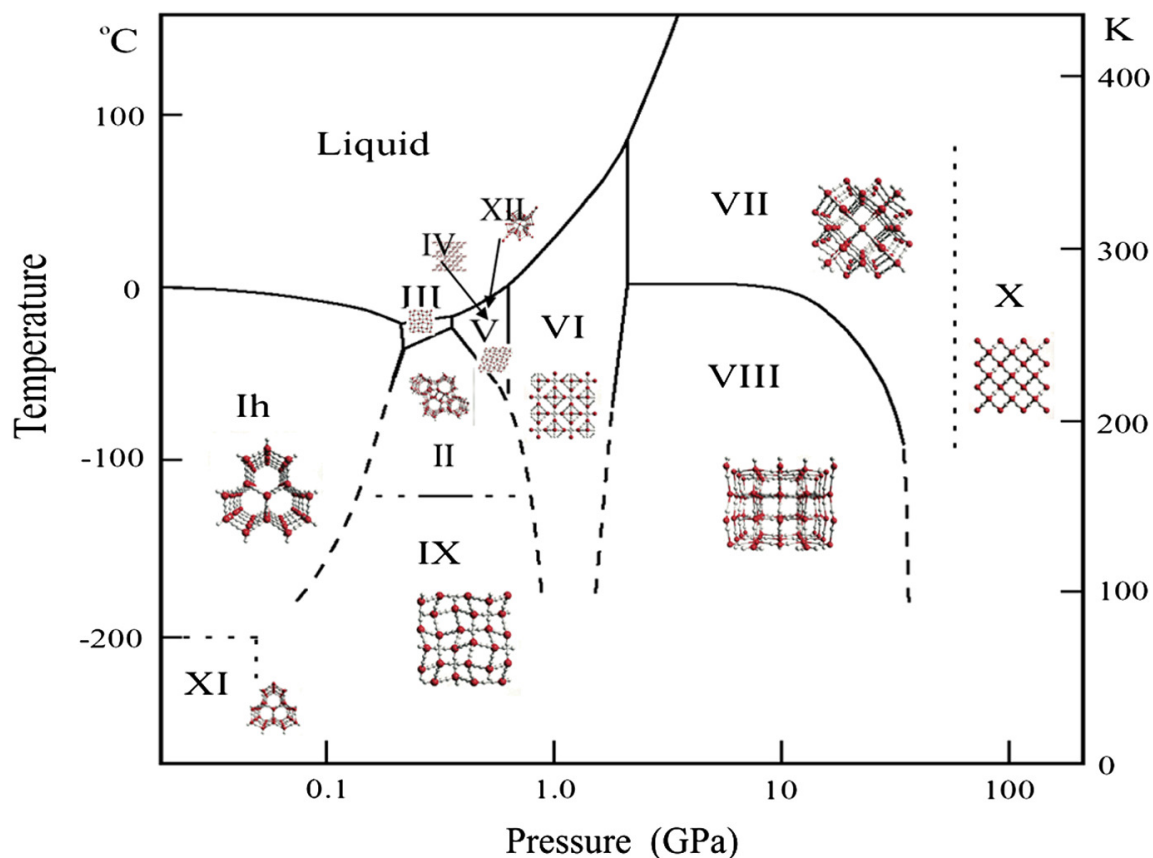


Figura 1.6: As diferentes fases cristalinas do gelo e as condições de temperatura e pressão em que cada uma delas é estável. Figura retirada da referência [40].

ou seja, quebradiço em certas situações e maleável em outras, não está entendido. O que se sabe é que se aplicar uma tensão de tal forma que a taxa de deformação seja suficientemente lenta é possível obter no gelo uma transição quebradiço-maleável [6,8,25,57–60]. McConnel e Kidd [6,58] conseguiram em laboratório dobrar um bastão de gelo em 90°, de forma maleável, mas para conseguir tal feito eles gastaram 6 horas! Este tempo é extremamente longo se comparado ao tempo necessário para dobrar um fio de cobre, sem quebrar, o que pode ser feito numa fração de segundos.

Na Figura (1.8) temos uma imagem da ponte *Confederation Bridge* (1.8(a)) situada no Canadá. Ela é a maior ponte sobre águas congeladas do mundo e tem 12,9 km de comprimento [61]. Na figura (1.8(b)) mostra em detalhe um dos pilares desta ponte. Por estar sobre águas



(a) Quebradiço



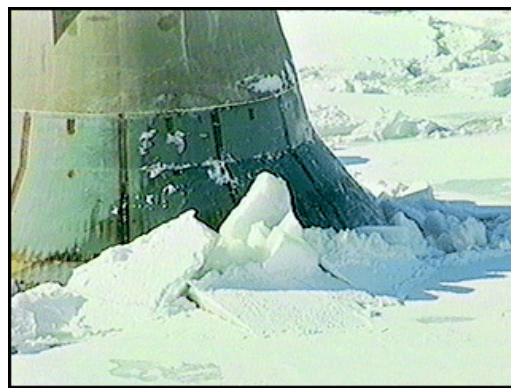
(b) Maleável. Figura retirada de [8]

Figura 1.7: Mudança de comportamento do gelo em (a) o gelo pode ser facilmente quebrado e em (b) camadas de gelo estão deslizando geleira abaixo sem se fraturar.

congeladas os pilares desta ponte sofrem constantes impactos com blocos de gelo carregados pela água. Para minimizar os danos em estruturas é preciso ter um conhecimento sobre os aspectos mecânicos do gelo. No caso desta ponte o melhor formato encontrado para o pilar foi um formato cônico que tende a dobrar os blocos de gelo que se aproximam dos pilares até que os mesmos se quebrem, como mostrado na figura (1.8(b)).



(a)



(b)

Figura 1.8: Em (a) mostra uma foto da Confederation Brigde a maior ponte sobre águas congeladas do mundo. Em (b) mostra em detalhe um dos pilares da ponte ilustrando como o formato cônico consegue fraturar o gelo

Para entender o comportamento mecânico de qualquer material é essencial entender os processos microscópicos de deformação plástica. O contexto deste trabalho é o entendimento

destes mecanismos no gelo I_h . Como em qualquer outro material, a deformação plástica do gelo é controlada por defeitos extensos tais como discordâncias, falhas de empilhamento e limites de grão. A deformação plástica também pode sofrer influência de outros defeitos, mas é o movimento de discordâncias induzindo deslizamento de planos atômicos que fornece o mecanismo fundamental para a deformação plástica. Uma vez que a deformação plástica ocorre através de deslizamento de planos atômicos, então a facilidade com os quais se movimentam através do cristal controla propriedades mecânicas do material, determinando, por exemplo, se o material terá um comportamento quebradiço ou será maleável [60,62–65]. No caso do gelo I_h existem muitos dados experimentais em relação ao comportamento plástico. No entanto, não existe ainda uma racionalização destas medidas em termos de uma visão microscópica de defeitos na estrutura cristalina.

Esta lacuna motiva esta Tese e seus objetivos serão descritos na próxima seção.

1.4 Objetivos

Com o propósito de dar uma contribuição para o entendimento dos mecanismos microscópicos que governam a deformação plástica no gelo I_h , o objetivo deste trabalho consiste em investigar a estrutura e a energética de discordâncias e de falhas de empilhamento na estrutura do gelo I_h através de métodos computacionais. Os métodos computacionais são baseados em cálculos através da Teoria do Funcional da Densidade, que permitem uma análise microscópica detalhada não disponível através de experimentos em laboratório.

Esta Tese está organizada da seguinte maneira no Capítulo 2 serão apresentadas a estrutura do gelo I_h e algumas características essenciais para o entendimento das estruturas de discordâncias e falhas de empilhamento. No Capítulo 3 serão abordados alguns aspectos teóricos sobre discordâncias e os mecanismos de deformação plástica. No Capítulo 4 serão descritos os aspectos mais relevantes da metodologia utilizada, seguido por uma apresentação

dos resultados no Capítulo 5. Finalmente serão apresentadas as nossas conclusões e perspectivas no Capítulo 6. Em anexo está o artigo publicado no Physical Review B com os principais resultados desta Tese.

Capítulo 2

A estrutura do gelo I_h

2.1 A molécula de água

O gelo I_h é formado por moléculas de água compostas cada uma por dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio, representadas pela fórmula química H_2O . A estrutura de uma molécula de água livre pode ser vista na Figura (2.1(a)). As ligações entre o oxigênio e os hidrogênios são covalentes. Para uma molécula livre, a distância de equilíbrio entre o átomo de oxigênio e os átomos de hidrogênio, ou seja, o comprimento da ligação covalente O-H é $0,9572 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ e o ângulo entre as ligações covalentes, ou seja, o ângulo H-O-H é $104,52 \pm 0,05^\circ$ [6].

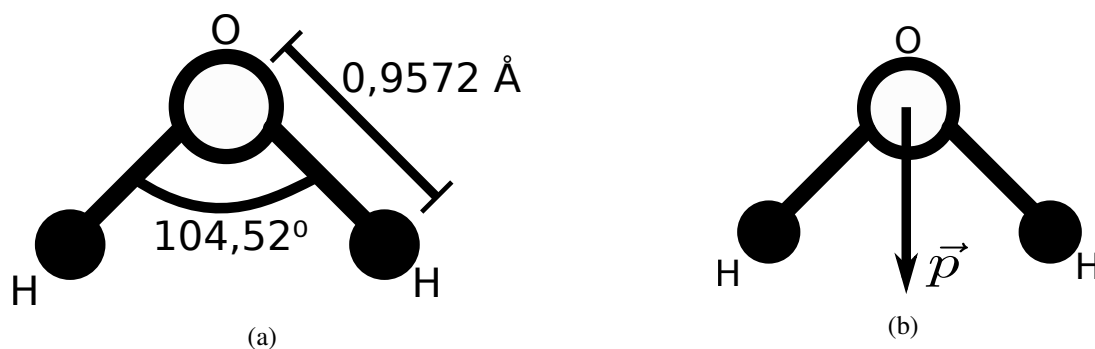


Figura 2.1: Em (a) geometria de uma molécula de água livre e em (b) uma representação do vetor de momento de dipolo da molécula.

A molécula de água tem 10 elétrons, oito do átomo de oxigênio e um de cada um dos

átomos de hidrogênio. Dois dos 10 elétrons ocupam os orbitais do tipo 1s e estão fortemente ligados ao núcleo do átomo de oxigênio. Os oito elétrons restantes ocupam orbitais do tipo 2s e 2p do átomo de oxigênio estes são perturbados significativamente pela presença dos átomos de hidrogênio. O orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) contribui fortemente para a formação de pares de elétrons isolados (“*lone pairs*”) na molécula de água. Este par de elétrons isolados são responsáveis pelo padrão de ligação tetraédrico entre as moléculas de água que será discutido nas próximas seções. A Figura (2.2) mostra a geometria da molécula de água incluindo os pares de elétrons isolados, eles podem ser vistos como se fossem dois orbitais desocupados e direcionados para as ligações não ocupadas pelos dois hidrogênios [6, 66, 67]. Devido a presença dos hidrogênios a carga eletrônica não é distribuída simetricamente ao redor

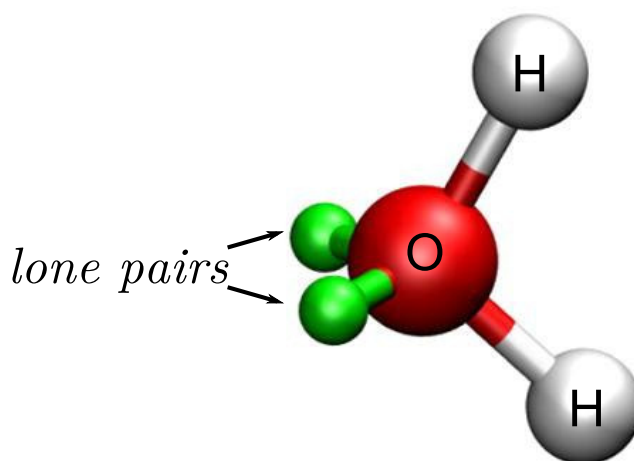


Figura 2.2: Geometria dos pares isolados “*lone pairs*” na molécula de água. Figura retirada e modificada de [67](versão on-line).

do núcleo do oxigênio. Uma consequência da distribuição de carga é que a molécula carrega um momento de dipolo elétrico permanente direcionado ao longo do ângulo bissetor H-O-H com a extremidade positiva apontada para o lado dos hidrogênios, como mostrado na Figura (2.1(b)). A magnitude do momento de dipolo para uma molécula de água livre foi determinado por Clough *et al.* em 1973 [6, 68] com valor estabelecido em 1,8546 Debye. Este valor é muito próximo do valor calculado através de métodos *ab initio* por Xantheas e Dunning [69]. Sabe-se

que o momento de dipolo da molécula de água é diferente nas fases condensadas devido às interações intermoleculares.

2.2 Ligações de hidrogênio

A ligação de hidrogênio ocorre quando um átomo de hidrogênio permanece entre dois átomos com eletronegatividade alta como F, O, Cl e N [6, 70–72]. Este tipo de ligação tem importância não somente em determinar muitas das propriedades da água mas também em outros sistemas principalmente em sistemas biológicos. O formato e as propriedades das proteínas, por exemplo, são fortemente influenciados pelas ligações de hidrogênio e a proteína pode perder as suas funções biológicas caso elas sejam desfeitas [71]. Os primeiros a proporem que a coesão entre as moléculas de água se dá através de ligações de hidrogênio foram Latimer e Rodebush [1, 73] em um trabalho publicado em 1920. Mais tarde também foi reconhecido que as ligações de hidrogênio também são responsáveis pela organização tetraédrica das moléculas de água no gelo I_h . É conhecido também que as ligações de hidrogênio são responsáveis pelo alto ponto de ebulição de algumas substâncias. De fato, esta é uma das explicações físicas de uma das anomalias da água ilustrada na Figura (1.1) [6, 12, 14, 74]. Para ter uma ideia da influência das ligações de hidrogênio no ponto de ebulição de algumas substâncias podemos comparar as temperaturas de ebulição de substâncias onde há ligações de hidrogênio com substâncias similares mas não há ligações de hidrogênio. No grupo de substâncias onde a coesão é dominada por ligações de hidrogênio temos na primeira categoria HF (19,5 °C), na segunda categoria H_2O (100 °C) e na terceira NH_3 (-33,3 °C). No grupo das substâncias que não há ligações de hidrogênio temos na primeira categoria HCl (-88,9 °C), na segunda categoria H_2S (-60,7 °C) e na terceira PH_3 (-87,4 °C) [6].

No gelo I_h a ligação de hidrogênio ocorre quando um átomo de hidrogênio ligado covalentemente com o oxigênio de sua própria molécula é atraído por um outro oxigênio de uma

molécula vizinha, de tal forma que podemos representar esta ligação por $O \sim H \cdots O$. O comprimento da ligação $H \cdots O$ é muito maior do que o comprimento da ligação covalente $O \sim H$. A molécula na qual o átomo de hidrogênio está covalentemente ligado é chamada de “doadora de próton” e a outra molécula é chamada de “aceitadora de próton”. Cada molécula de água pode agir como doadora em duas ligações de hidrogênio e como aceitadora em duas outras ligações, sendo que, o sítio aceitador está tetraedricamente oposto à ligação covalente. Estas ligações produzem um padrão tetraédrico em torno de um oxigênio, geometricamente similar ao padrão encontrado na estrutura do diamante.

A intensidade da interação entre dois átomos participantes de uma ligação de hidrogênio é menor do que a intensidade de uma ligação covalente. Por outro lado, ligações de hidrogênio são muito mais fortes que a interação de Van der Waals [2,6,14,70]. Neste contexto é possível entender porque o gelo tem um ponto de fusão intermediário entre o diamante, onde a coesão é realizado por ligação covalente, e o gás nobre neônio, onde a coesão é realizada através de interações de Van der Waals, sendo que ambos tem pesos moleculares semelhantes [6].

Quando uma ligação de hidrogênio é formada entre duas moléculas há uma redistribuição dos elétrons nas moléculas e isso afeta a facilidade de formação de novas ligações de hidrogênio nestas moléculas. Em outras palavras, pode ser dito que se uma molécula recebe um próton aumentará a tendência para que ela doe um próton. E se ela doar um próton isso aumentará a tendência desta molécula de receber um próton. Esta redistribuição de carga eletrônica e a influência que ela tem na aceitação ou na doação de prótons é conhecido como *cooperatividade* [2,6].

A energia de uma ligação de hidrogênio é um resultado difícil de ser obtido, pois além de depender da cooperatividade, ainda depende da orientação das moléculas envolvidas. O padrão tetraédrico das ligações de hidrogênio permite apenas seis orientações possíveis para uma molécula no sítio da estrutura cristalina do gelo I_h . A Figura (2.3) mostra de uma

maneira qualitativa a alteração na energia de ligação de hidrogênio em função da orientação das moléculas envolvidas. Observe que a configuração de menor energia, e portanto a ligação mais forte, é a configuração denotada por *c*, ela recebe a nomenclatura de *trans*, pois os momentos de dipolo de cada molécula estão apontados o mais afastados quanto possível.

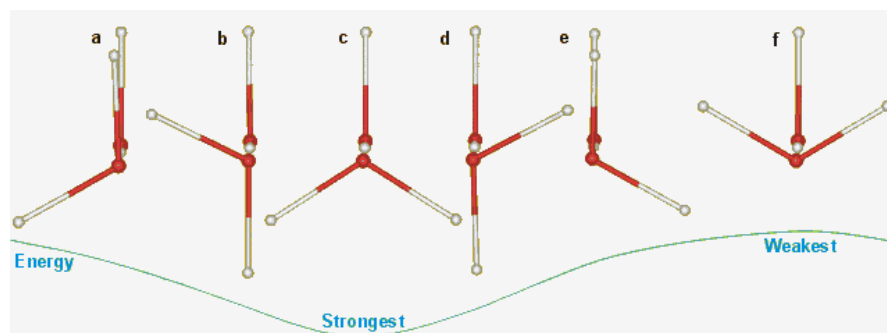


Figura 2.3: A variação da energia da ligação de hidrogênio em função da orientação das moléculas. Figura retirada da referência [14].

A ligação de hidrogênio mais simples é aquela que ocorre no dímero de água (H_2O)₂ a qual ocorre na fase gasosa e a configuração de mais baixa energia que está denotada por *c* na Figura (2.3) também pode ser vista na Figura (2.4) em outra perspectiva. A Figura (2.4) mostra uma ligação de hidrogênio para um dímero de água. Nesta configuração há somente uma ligação de hidrogênio, ou seja, um par de moléculas onde uma atua como doadora e outra como receptora. O ângulo H-O-H para as moléculas deste dímero é muito próximo do ângulo da molécula livre e o ângulo de 57° é o ângulo entre a ligação de hidrogênio e um eixo bissetor entre os *lone pairs* da molécula receptora. A distância entre os oxigênios das moléculas denotada por R_{OO} é 2,976 Å [6].

Cálculos *ab initio* reproduzem bem as características do dímero mostrado na Figura (2.4). Os resultados para R_{OO} apresenta um erro de 2% e o resultado para a energia de ligação é 0,212 eV consistente com o valor experimental dado por $0,24 \pm 0,03$ eV [6]. Apesar do sucesso destes resultados, a modelagem das ligações de hidrogênio em líquidos e sólidos não é uma tarefa trivial e a real natureza das ligações de hidrogênio ainda permanece um tópico com várias

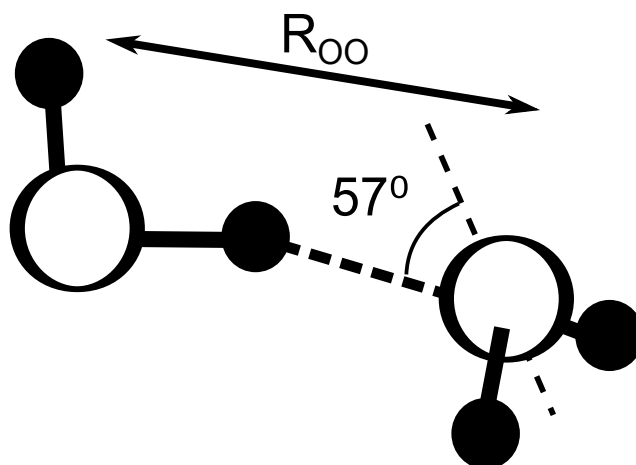


Figura 2.4: Configuração de equilíbrio para um dímero de água $(H_2O)_2$. Figura retirada e modificada de [6].

controvérsias. Alguns pesquisadores, por exemplo, defendem que há dois tipos de ligações de hidrogênio no gelo I_h , na qual uma é denominada ligação de hidrogênio forte e a outra ligação de hidrogênio fraca, sendo que estes dois tipos estão distribuídos aleatoriamente na estrutura do gelo I_h numa razão forte/fraca de 2:1 [75, 76]. Este modelo foi proposto para explicar o espectro de espalhamento de nêutrons do gelo I_h . Outros discordam deste modelo e afirmam que uma correta parametrização da ligação de hidrogênio é o suficiente para explicar o espectro, não sendo necessário considerar dois tipos de ligações. Ainda acrescentam que possíveis erros de interpretação dos resultados experimentais podem estar relacionado à desordem protônica presente no gelo I_h [77–79]. Alguns resultados experimentais sugerem que possa haver troca de cargas entre moléculas de água [80, 81], o que significa que a ligação de hidrogênio teria uma porcentagem covalente. Há sugestões de que a ligação de hidrogênio seria 90% de caráter eletrostático e 10% covalente, mas estes valores e os mecanismos de compartilhamento ainda são temas de discussão na comunidade científica [82–84].

Entender a fundo a natureza da ligação de hidrogênio é importante para o entendimento das propriedades da água inclusive nos seus estados cristalinos. No entanto, nesta Tese não temos como objetivo desvendar a natureza fundamental da ligação de hidrogênio. O leitor

interessado nesta questão poderá consultar as referências [70–72, 85–88].

Na próxima seção discutiremos aspectos estruturais do gelo I_h descrevendo como as ligações de hidrogênio estão organizadas nesta fase cristalina.

2.3 Estrutura cristalina do gelo I_h

Como já mencionado anteriormente, existem pelos menos 13 fases cristalinas do gelo [6, 12, 25, 40], dependendo das condições de temperatura e pressão. No entanto, nesta Tese os estudos serão concentrados na fase cristalina conhecida como gelo I_h . O gelo I_h é a forma cristalina mais comum na Terra. Ela pode ser obtida resfriando a água em pressão ambiente ou diretamente da condensação do vapor em temperaturas próximas de $-100\text{ }^\circ\text{C}$. A nomenclatura “I” foi atribuída por Tammann que descobriu a primeira fase do gelo para altas pressões e o índice “h” é normalmente adotado para diferenciar esta fase mais comum do gelo, que é a hexagonal, da fase metaestável que tem uma estrutura cúbica denotada por I_c [6]. A única fase naturalmente estável na superfície da Terra é a fase I_h , pois para se obter outras fases em geral é preciso ter um regime de pressões muito altas e tais regimes não são encontrados na superfície da Terra. As camadas mais espessas de gelo chegam no máximo a 4 km de altura na Antártica provocando uma pressão máxima nas camadas de baixo de 350 atm. Este regime de pressão é baixo para obter outras fases do gelo [25].

A estrutura do gelo I_h é hexagonal do tipo Wurtzita e está ilustrada na Figura (2.5). As esferas em vermelho são átomos de oxigênio enquanto os prótons são representados por esferas cinzas. Como já mencionamos, a ligação entre um oxigênio e um hidrogênio de uma mesma molécula é covalente, enquanto a ligação entre moléculas vizinhas é formada por ligações de hidrogênio, assim como mostrado na Figura. Os sítios da rede são definidos pelos átomos de oxigênio e a célula primitiva é composta por 4 moléculas que estão destacadas em azul na Figura (2.5) [6]. Cada átomo de oxigênio possui 4 vizinhos mais próximos localizados nos

vértices de um tetraedro regular. Na Figura (2.5) os 4 oxigênios mais próximos do oxigênio destacado pela cor preta estão mostrados em verde. Observe que os oxigênios em verde ocupam os vértices de um tetraedro regular. Desta maneira, cada molécula de água realiza 4 ligações de hidrogênio sendo que em duas destas ligações ela doa um próton para duas outras moléculas e nas outras duas ligações ela recebe dois prótons de duas outras moléculas [6].

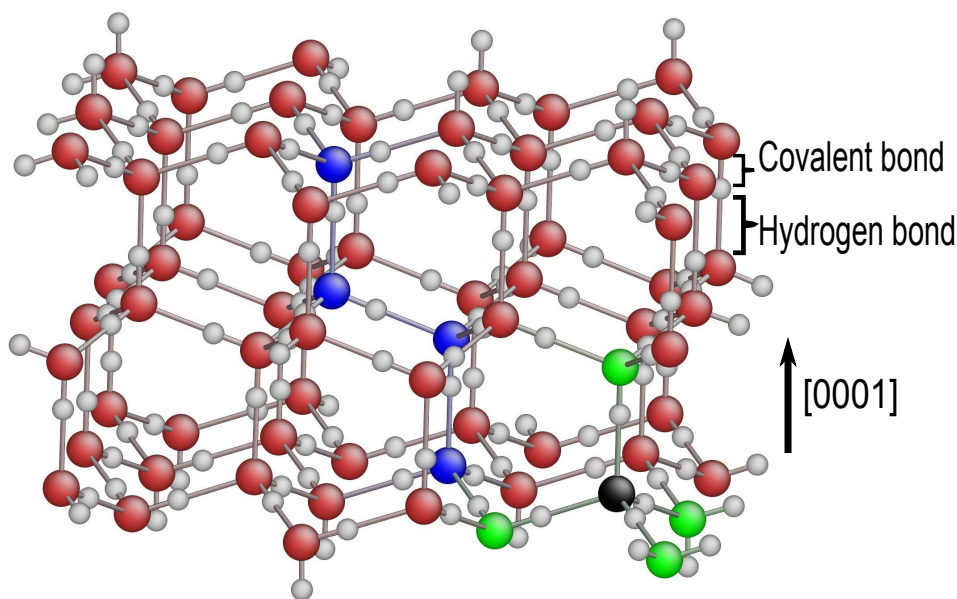


Figura 2.5: A estrutura do gelo I_h as moléculas em azul estão destacando a célula primitiva e as moléculas em verde estão destacando as moléculas nos vértices de um tetraedro que engloba a molécula de cor preta.

Um outro aspecto crucial da estrutura do gelo I_h é que não há nenhum ordenamento na orientação das moléculas de água, ou seja, há um padrão aleatório para as posições dos prótons. Esta desordem na orientação das moléculas de água na estrutura do gelo I_h é responsável pelo nomeclatura que ela recebe de “próton-desordenada”. Seguindo a simetria tetraédrica dos primeiros vizinhos há 6 possibilidades de orientação para uma molécula de água no sítio da rede. A probabilidade de ocorrência de cada uma destas 6 orientações mostradas na Figura (2.6) é a mesma para todas desde que sejam obedecidas duas regras que são conhecidas como regras do gelo de Bernal-Fowler [6, 89]:

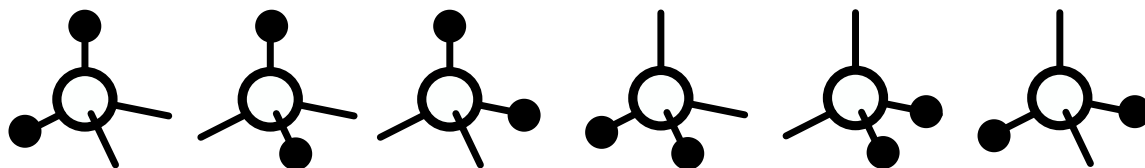


Figura 2.6: As seis orientações possíveis para uma molécula de água no sítio da rede.

1. Há dois hidrogênios adjacentes a cada oxigênio.
2. Há somente um hidrogênio por ligação de hidrogênio.

Violações destas regras do gelo produzem defeitos que são conhecidos como defeitos Bjerrums [6, 90]. Estes tipos de defeitos tem energias de formação muito altas e provocam uma grande perturbação na rede [6, 91].

A estrutura do gelo I_h pode ser vista como um empilhamento de vários planos (0001), formando bicamadas ao longo do eixo c como mostra a Figura (2.7). Seguindo o padrão do empilhamento destas bicamadas, como mostrado na Figura (2.7) umas das maneiras de representar o empilhamento correto do gelo I_h seria:

$$\dots AABBAABB \dots$$

Com o objetivo de facilitar a notação, uma bicamada AA será representada por A e uma bicamada BB será representada por B , de tal forma que agora o empilhamento é descrito por:

$$\dots ABABABAB \dots$$

A Figura (2.7) é uma projeção da estrutura do gelo I_h no plano $\{11\bar{2}0\}$ no plano do papel e na vertical está a direção $[0001]$ que coincide com o eixo c . Nesta Figura foi usada a última notação descrita acima para representar as bicamadas, sendo que as setas no lado direito da Figura indicam os dois planos que formam as bicamadas A e B , respectivamente. A Figura (2.8) mostra a projeção da estrutura cristalina do gelo I_h no plano $\{0001\}$, ou seja, o eixo c agora está saindo do papel. As linhas tracejadas indicam direções cristalinas de acordo com

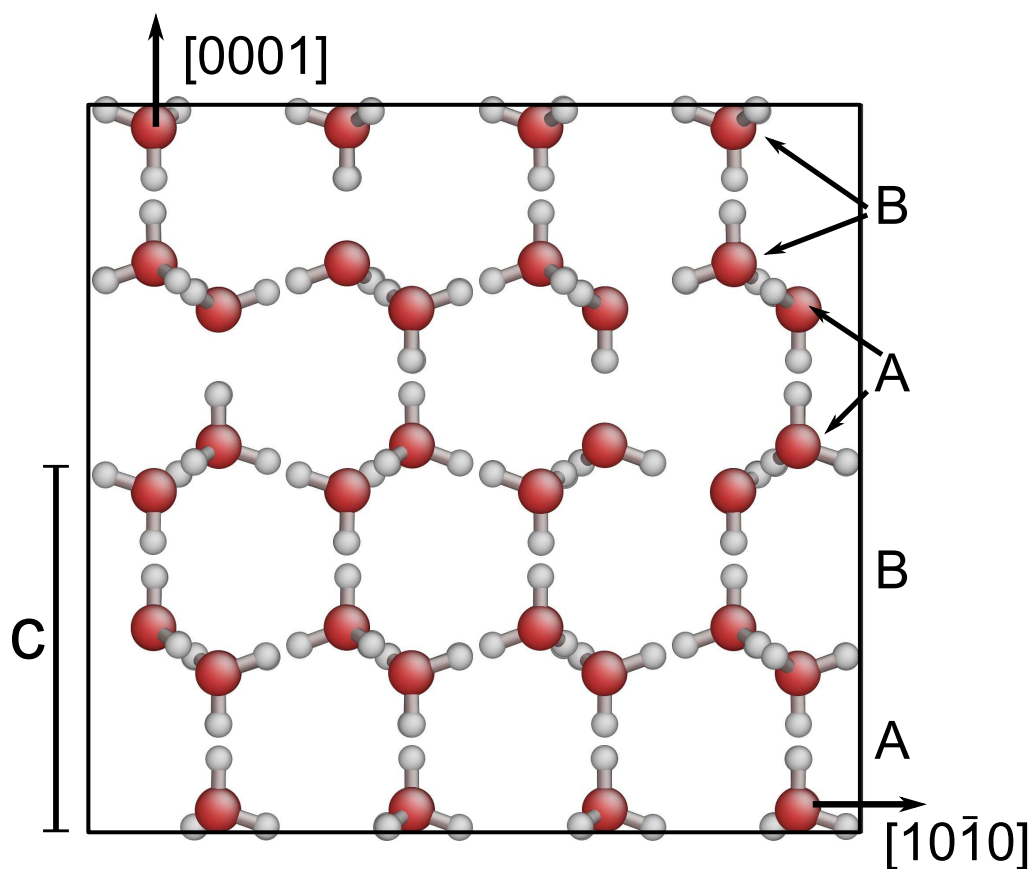


Figura 2.7: Projeção da estrutura cristalina do gelo I_h no plano $\{11\bar{2}0\}$ mostrando que a estrutura cristalina do gelo I_h pode ser vista como o empilhamento de bicamadas resultando em um empilhamento representado por $\cdots ABABABAB \cdots$. As setas do lado direito mostram os planos pertencentes a uma bicamada.

a notação dos índices de Miller para redes hexagonais. Esta Figura possibilita ver claramente o padrão hexagonal da estrutura cristalina do gelo I_h . As moléculas pertencentes à camada A estão rotuladas com A e as moléculas pertencentes a camada B estão rotuladas com B . Observe que no centro de cada hexágono há uma posição vazia, algumas delas destacadas com a letra C dentro de um círculo pontilhado. Na estrutura do gelo I_h perfeito estas posições permanecem desocupadas por todo o cristal produzindo “canais” vazios por toda a estrutura cristalina. É devido a estas posições desocupadas que o gelo I_h tem uma densidade menor que a densidade da água líquida. Com o auxílio das Figuras (2.5), (2.7) e (2.8) é possível ver que uma molécula de água realiza 3 ligações de hidrogênio com moléculas de outra camada e uma

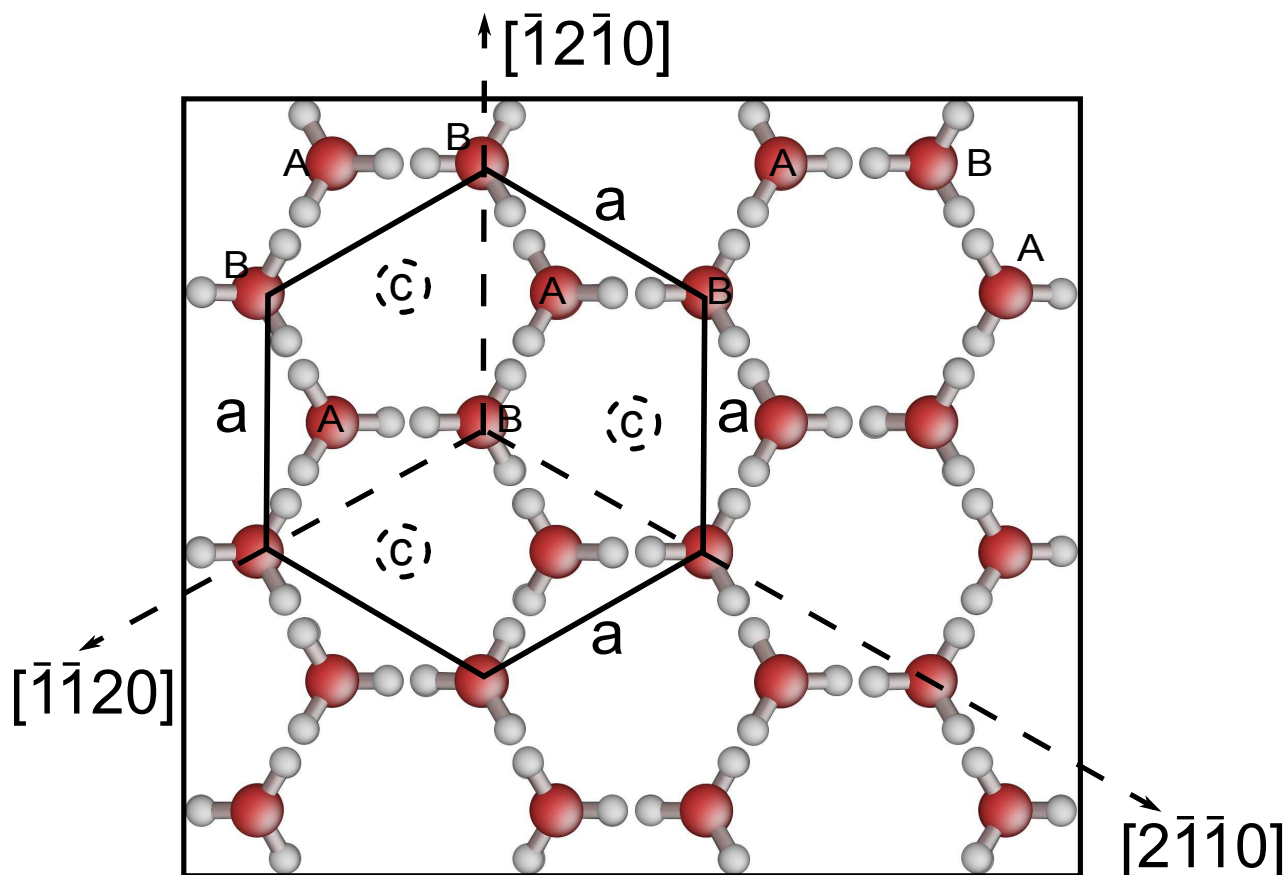


Figura 2.8: Projeção da estrutura do gelo I_h no plano (0001). Moléculas rotuladas com A pertencem à uma camada A e moléculas rotuladas com B pertencem à uma camada B . As posições C permanecem desocupadas em todo o cristal.

ligação de hidrogênio com uma molécula na sua própria camada.

As medidas mais precisas dos parâmetros de rede do gelo I_h foram feitas por Röttger *et al.* [92,93] usando radiação síncrotron e mais tarde estes resultados foram confirmados por Line e Whitworth [94] usando nêutrons [6]. A razão entre o parâmetro de rede c mostrado na Figura (2.7) e o parâmetro de rede a mostrado na Figura (2.8) é quase independente da temperatura e é dado por $c/a = 1,62806 \pm 0,00009$. Este valor é perto de $2\sqrt{2/3} = 1,63299$ previsto para uma simetria tetraédrica ideal [6]. Em uma temperatura de 253 K (-20 °C) os parâmetros de rede são $a = 4,519 \text{ \AA}$ e $c = 7,357 \text{ \AA}$ [6].

O ângulo entre as ligações covalentes da molécula de água livre como mostrado na Figura

(2.1) é $104,52 \pm 0,05^\circ$, mas no gelo I_h os oxigênios são arranjados obedecendo uma simetria tetraédrica, de tal forma que o ângulo O-O-O é próximo de $109,47^\circ$. A molécula de água é um entidade bastante rígida e o ângulo H-O-H da molécula de água na estrutura do gelo I_h é menor que o ângulo O-O-O. Resultados experimentais para o ângulo H-O-H_{gelo} apontam para um valor de $106,6 \pm 1,5^\circ$ [6]. Este valor recentemente foi confirmado através de cálculos *ab initio* [79]. O fato da molécula de água ser um pouco mais fechada do que o ângulo tetraédrico impede que a ligação de hidrogênio seja uma linha reta que liga dois oxigênios vizinhos, ou seja, o ângulo da ligação de hidrogênio representada por $O \sim H \cdots O$ não chega a ser 180° , no entanto, cálculos *ab initio* encontraram um valor de $177,65 \pm 0,64^\circ$ que é um valor bem próximo de 180° [79].

O trabalho experimental de Kuhs e Lehmann [95] revelou que o comprimento médio da ligação O-H é de $1,007 \pm 0,002 \text{ \AA}$ para uma temperatura de 15 K e $1,002 \pm 0,005 \text{ \AA}$ para uma temperatura de 223 K. Neste mesmo trabalho também foram obtidos valores médios para as distâncias entre dois oxigênios vizinhos O-O e os valores são $2,750 \pm 0,002 \text{ \AA}$ para uma temperatura de 15 K e $2,760 \pm 0,003 \text{ \AA}$ para uma temperatura de 223 K. Resultados obtidos através de métodos *ab initio* concordam muito bem com estes resultados experimentais citados acima, tanto para o comprimento da ligação O-H quanto para as distâncias O-O [79].

Nesta seção foram abordados os principais parâmetros que definem a rede cristalina do gelo I_h . Vimos que os sítios da rede são definidos pelas posições dos átomos de oxigênio e que as posições dos prótons não apresentam correlação de longo alcance resultando em uma estrutura próton-desordenada. Esta última característica merece um pouco mais de atenção e será abordada na próxima seção.

2.4 Desordem protônica

Linus Pauling foi o primeiro a propor que a estrutura do gelo I_h apresentava uma desordem

protônica, sua hipótese foi formulada em 1935 [96] e apenas em 1957 é foi obtida a primeira evidência experimental com o trabalho de difração de nêutrons realizado por Peterson e Levy [97]. Pauling não somente propôs a desordem protônica mas também deu um ousado passo, supondo que as energias de todas as configurações possíveis do gelo I_h , desde que obedecem as regras do gelo, são tão próximas que não há nenhuma preferência de ordenamento dos prótons, ou seja, todas as configurações possíveis são igualmente prováveis [6]. A desordem protônica no gelo I_h desempenha um papel chave em várias propriedades do gelo [6, 79]. Uma propriedade relevante de ser mencionada aqui é que apesar da molécula de água ser uma molécula polar, ou seja, com momento de dipolo não nulo, a estrutura do gelo I_h tem momento de dipolo resultante muito próximo de zero. Além disso, esta desordem protônica influencia fortemente os mecanismos de deformação do cristal uma vez que, como será visto nos próximos capítulos, tais mecanismos são mediados por deslizamento de planos atômicos que quebram as ligações de hidrogênio e a desordem protônica dificulta a reconstrução destas ligações de hidrogênio quebradas.

O modelo de Pauling permite estimar a entropia de ponto zero para o gelo. Usando a relação de Boltzmann, $S = k_B \ln W$, pode-se relacionar a entropia de ponto zero S_0 com o número total de configurações possíveis W obedecendo as regras do gelo, onde k_B é a constante de Boltzmann. Para fazer este cálculo é preciso considerar um cristal formado por N moléculas grande o suficiente de tal forma que as superfícies podem ser ignoradas. Neste cristal existem $2N$ ligações entre as suas moléculas com exatamente um próton em cada uma. Cada molécula pode assumir uma das 6 orientações mostradas na Figura (2.6) de tal forma que o número total de arranjos possíveis para um cristal com N moléculas é dado por 6^N . Para satisfazer as regras do gelo sabemos que a probabilidade de cada ligação ser formada corretamente é $1/2$. Então a fração de 6^N possibilidades na qual $2N$ ligações de hidrogênio serão formadas corretamente é $(\frac{1}{2})^{2N}$. Desta maneira o número total de configurações obedecendo as regras

do gelo é dado por:

$$W = 6^N \left(\frac{1}{2}\right)^{2N} = \left(\frac{3}{2}\right)^{2N}, \quad (2.1)$$

com isso, a entropia de ponto zero S_0 é dada por:

$$S_0 = Nk_B \ln \left(\frac{3}{2}\right) \approx 3,371 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}. \quad (2.2)$$

Este resultado está em muito boa concordância com dados experimentais, baseados em calorimetria, de $3,41 \pm 0,19 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ [6,98]. Esta concordância sugere que o postulado de Pauling de que todas as configurações obedecendo as regras do gelo são equiprováveis é consistente.

Neste Capítulo discutimos os principais aspectos da estrutura de gelo I_h . A estrutura cristalina do gelo I_h é uma estrutura hexagonal do tipo Wurtzita onde os sítios são definidos pelas posições dos átomos de oxigênio. Além disso, a estrutura apresenta uma desordem protônica, tal que não há nenhum ordenamento de longo alcance nas orientações moleculares, sujeito apenas às regras do gelo. No próximo Capítulo discutiremos o papel dos defeitos cristalinos na deformação plástica em geral e os aspectos pertinentes ao caso específico do gelo I_h .

Capítulo 3

Defeitos extensos na deformação plástica

3.1 Deformação plástica

Para ter uma descrição completa das propriedades mecânicas de um material é essencial entender os processos fundamentais de deformação. Em geral os materiais se deformam com a aplicação de uma tensão mecânica. Dependendo das características do material e da intensidade da tensão aplicada, a deformação provocada pode ser reversível ou irreversível. De fato, se a intensidade da tensão aplicada atingir um limite crítico uma falha drástica no material será causada, provocando uma ruptura do material [99–101].

Há vários fatores que influenciam os processos de deformação dos materiais e estes processos são relevantes em diversas áreas tecnológicas, desde materiais envolvidos em microeletrônica até as escalas da engenharia civil. A deformação de um material em função da tensão aplicada pode ser separada em dois estágios básicos. O primeiro estágio de deformação ocorre para valores relativamente pequenos de tensão para os quais a deformação é reversível, também chamada de elástica. Além de um ponto crítico de tensão (chamado de *yield stress*), a deformação alcança um segundo estágio onde passa a ser irreversível, conhecido como deformação plástica [100,102]. A Figura (3.1) mostra uma curva típica tensão-deformação (*stress–strain*) ilustrando estes dois estágios de deformação. É possível ver que no primeiro estágio, denotado

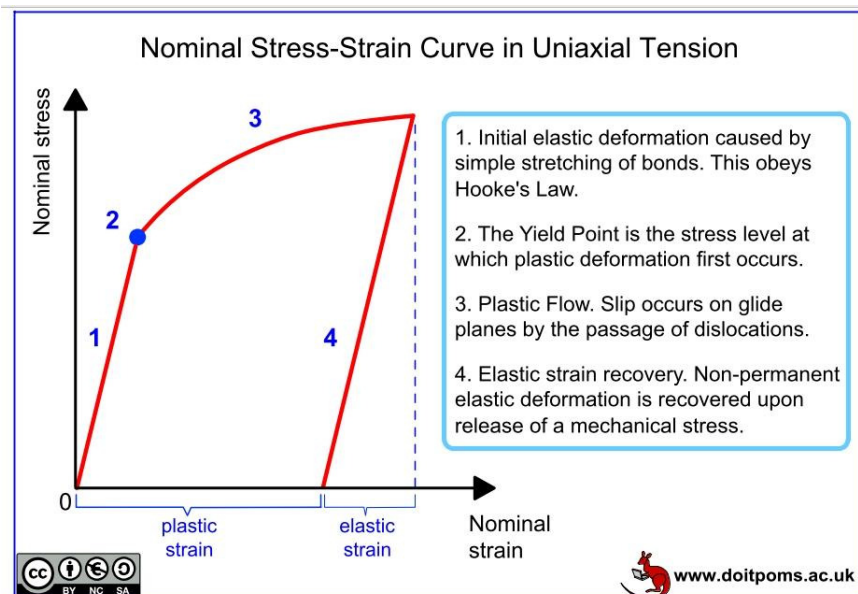


Figura 3.1: Uma curva típica tensão-deformação dos materiais ilustrando a sequência de estágios da resposta do material devido a aplicação de uma tensão. Fonte: <http://www.doitpoms.ac.uk/>

na Figura (3.1) pelo segmento 1, a resposta do material é linear, ou seja, governado pela lei de Hooke. Nesta fase a deformação ainda é reversível, ou seja, se a tensão externa for removida for a zero o material volta ao estado inicial. Depois da tensão atingir o valor crítico, denotado na Figura (3.1) pelo ponto 2, o material passa para o segundo estágio, denotado pelo segmento 3, onde a resposta do material já não é mais linear e a deformação passa a ser irreversível. A região 4 denotada na Figura (3.1) mostra que, ao reduzir a intensidade da tensão à zero, o material não volta ao estado inicial permanecendo com uma deformação irreversível conhecida como deformação plástica [100, 103].

A Figura (3.2) mostra uma visão microscópica do comportamento já ilustrado na Figura (3.1). A parte (a) mostra uma sequência de 3 configurações atômicas ao longo de um processo de deformação elástica. O lado esquerdo mostra a configuração inicial, antes de aplicação de uma tensão externa. A configuração no centro mostra que a aplicação de uma tensão externa produz uma deformação elástica na qual as ligações estão esticadas comparadas àquelas no estado inicial. Finalmente a configuração à direita mostra a situação após a remoção completa

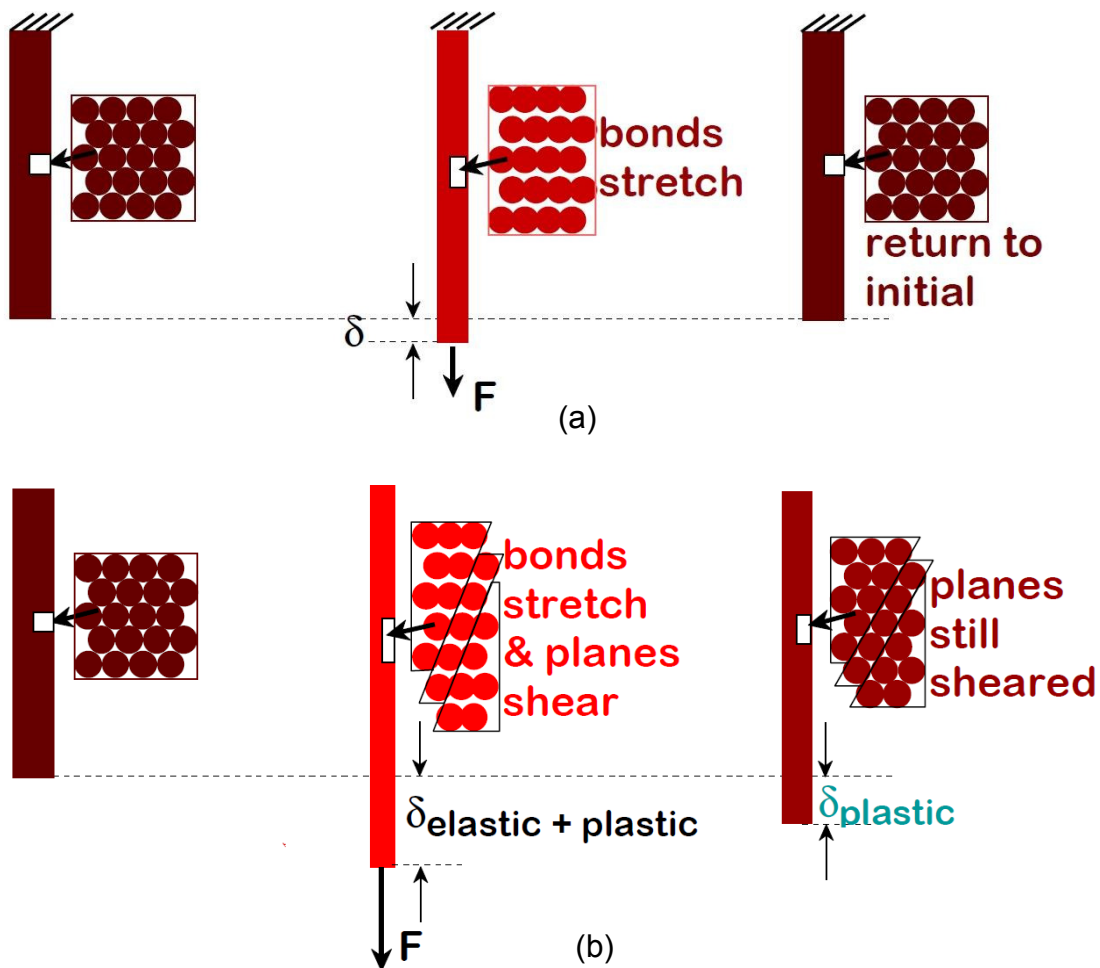


Figura 3.2: Diferença entre a deformação elástica e a deformação plástica em (a) mostra que na deformação elástica as ligações são esticadas mas podem voltar ao normal, enquanto que em (b) na deformação plástica o material não volta ao estágio inicial devido ao ao deslizamento de planos atômicos. Fonte: referência [104].

de tensão externa. As ligações voltam a ter o comprimento original e o material volta ao seu estado inicial.

Já a Figura (3.2(b)) mostra uma situação diferente. Neste caso, a tensão aplicada ultrapassa o limite elástico do material. Desta maneira, ou seja, a deformação no material será a soma de uma contribuição elástica e outra plástica. A configuração do meio mostra que, além das ligações esticadas houve também um deslizamento de planos atômicos. Nesta situação quando a tensão for retirada, as ligações voltam ao comprimento inicial mas o deslizamento

relativo dos planos atômicos permanece conforme a configuração da direita. Assim o material não volta ao estado inicial, sofrendo deformação plástica.

Com as figuras anteriores percebe-se que a deformação plástica é medida por deslizamento de planos atômicos dentro do material. São justamente estes deslizamentos que fazem da deformação plástica uma mudança irreversível. A questão chave agora para entender a deformação plástica é entender como estes deslizamentos de planos atômicos ocorrem.

A Figura (3.3(a)) mostra uma rede cristalina cúbica simples perfeita em um estado inicial sem nenhuma deformação. Já a Figura (3.1(b)) mostra a mesma rede cúbica simples em um estado final depois de ter sido deformada por um parâmetro de rede denotado pelo vetor \mathbf{b} . A

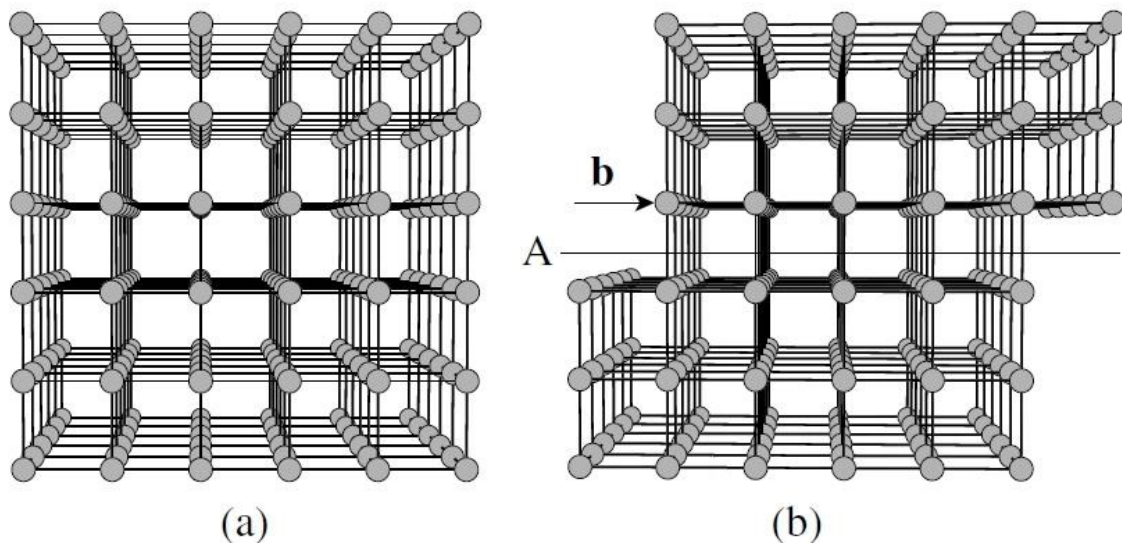


Figura 3.3: Em (a) uma rede cúbica simples antes da deformação e em (b) esta mesma estrutura depois da deformação. Figura retirada da referência [63].

comparação entre as configurações inicial e final possibilita imaginar o seguinte mecanismo de deformação: (1) desfazer simultaneamente todas as ligações dos átomos adjacentes ao plano A que separa a metade superior da metade inferior; (2) mover rigidamente a metade superior à direita por uma distância de um parâmetro de rede; (3) refazer as ligações entre os átomos adjacentes ao plano que ligam as duas metades novamente.

É fácil ver que o processo descrito acima resultaria na deformação ilustrada na Figura (3.3). No entanto, estimativas teóricas indica que este processo precisaria de uma tensão mínima da ordem de 10^4 maior do que a tensão observada experimentalmente. Tal discrepância revela que este modelo não pode descrever a deformação plástica dos materiais. Foi em 1934 que E. Orowan [105], M. Polanyi [106] e G. I. Taylor [107,108], de maneira independente, postularam que a deformação plástica poderia ser mediada por defeitos cristalinos extensos. Tais defeitos, ficaram conhecidos como discordâncias (no inglês conhecido como *dislocations*), e a primeira evidência experimental da existência deles foi obtida observada em 1953 [64]. Desde então a comunidade científica tem apostado no modelo de discordâncias para descrever a deformação plástica dos materiais cristalinos.

A questão chave para o entendimento da deformação plástica passa a depender de uma completa descrição das propriedades das discordâncias na estrutura cristalina. Nas próximas seções serão descritos alguns aspectos gerais das discordâncias e como elas podem contribuir para a deformação plástica em materiais com diferentes tipos de rede cristalina.

3.2 Discordâncias

3.2.1 Aspectos geométricos e estruturais

A discordância pode ser definida como sendo um defeito cristalino extenso linear na qual a linha da discordância se estende por todo o cristal. Formalmente, a linha da discordância é definida com a separação de duas partes do cristal num plano de deslizamento. Ela separa a parte que foi deslocada da parte que não sofreu deslocamento. A definição formal de uma discordância é um tanto abstrata e não passa uma ideia muito clara de como realmente é uma discordância dentro de um material cristalino. Para facilitar o entendimento da estrutura geométrica de discordâncias será utilizado primeiramente um método conhecido como construção de Volterra para meios contínuos.

Inicialmente considere um material contínuo, ou seja, por enquanto não será necessário pensar em sua estrutura cristalina e nem nos átomos e moléculas que a formam. Considere apenas um bloco de material contínuo como mostra a Figura (3.4). Observe que este bloco possui formato de paralelepípedo inicialmente sem nenhuma deformação. A partir desta configuração será selecionada uma parte do material através do plano limitado pelas linhas vermelhas na metade do bloco. Este plano limitado pelo retângulo em vermelho é chamado de “faca de Volterra”. A faca de Volterra corta o bloco ao meio e todo o material que estiver acima deste plano será deslocado em uma direção para produzir uma deformação no material. Observe que a linha que limita a faca de Volterra no interior do material, cuja a direção está

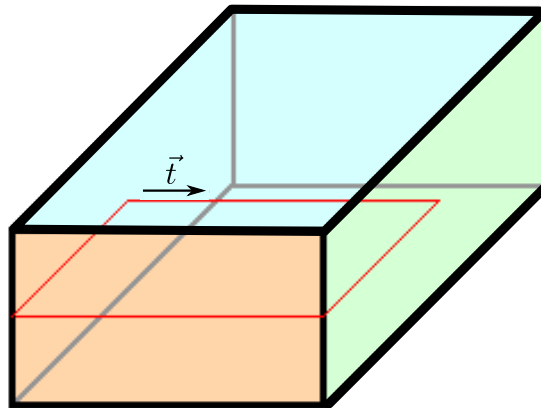


Figura 3.4: Um bloco de material contínuo no estágio inicial antes da deformação, o retângulo em vermelho é faca de Volterra que seleciona a parte do material que será movida para produzir a deformação. Fonte: <http://www.tf.uni-kiel.de>

indicada pelo vetor \vec{t} , é a linha que separa a parte do material que será deslocada da parte que permanecerá inalterada. Há duas maneiras básicas de deslocar o material para produzir uma deformação, e cada uma delas produz uma discordância com geometria diferente. Estas duas maneiras básicas estão mostradas na Figura (3.5). A Figura (3.5(a)) mostra a deformação produzida devido ao deslocamento da parte do material selecionada pela faca de Volterra na direção perpendicular ao vetor \vec{t} . Este procedimento produz uma discordância que recebe o

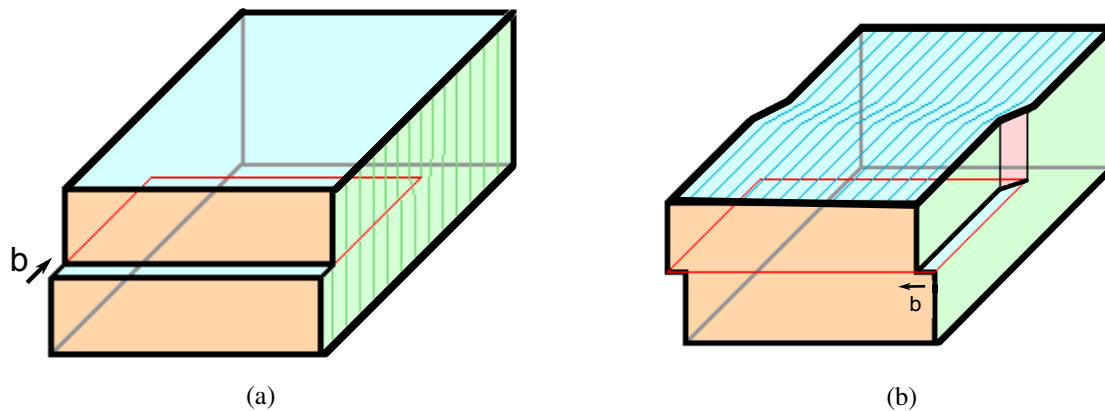


Figura 3.5: Construção de Volterra (a) mostra que o deslocamento do material foi perpendicular à linha da discordância criando uma discordância edge em (b) o deslocamento foi paralelo a linha da discordância criando uma discordância screw. Fonte: <http://www.tf.uni-kiel.de>

nome de discordância edge (no inglês *edge dislocations*). Já na Figura (3.5(b)) o deslocamento do material selecionado pela face de Volterra é deslocado na direção do vetor \vec{t} , ou seja, torcendo a parte superior do material. Este tipo de deformação produz uma discordância com uma geometria diferente da anterior e recebe o nome de discordância screw (no inglês *screw dislocations*). A partir da construção de Volterra é possível ver que estes dois tipos básicos de discordâncias podem ser caracterizados pelos vetores \vec{t} e \vec{b} . O vetor \vec{t} identifica a direção da linha da discordância, enquanto que o vetor \vec{b} identifica a direção e magnitude do deslocamento relativo entre as partes do material necessário para produzir a discordância.

Os processos de construção de Volterra não levam em conta a estrutura cristalina do material, ou seja, nada dizem sobre a configuração dos átomos e ou moléculas para produzir uma discordância. Contudo, a construção de Volterra facilita grandemente o entendimento da configuração geométrica dos átomos ao redor de uma discordância.

A Figura (3.6) mostra como construir uma discordância edge em uma rede cúbica simples. Observe que em (3.6(a)) a estrutura cristalina está perfeita sem nenhuma deformação e sem nenhum defeito cristalino. De maneira análoga ao que foi feito na construção de Volterra, o cristal foi dividido ao meio pelo plano denotado por A na Figura (3.6(b)). Se todos os

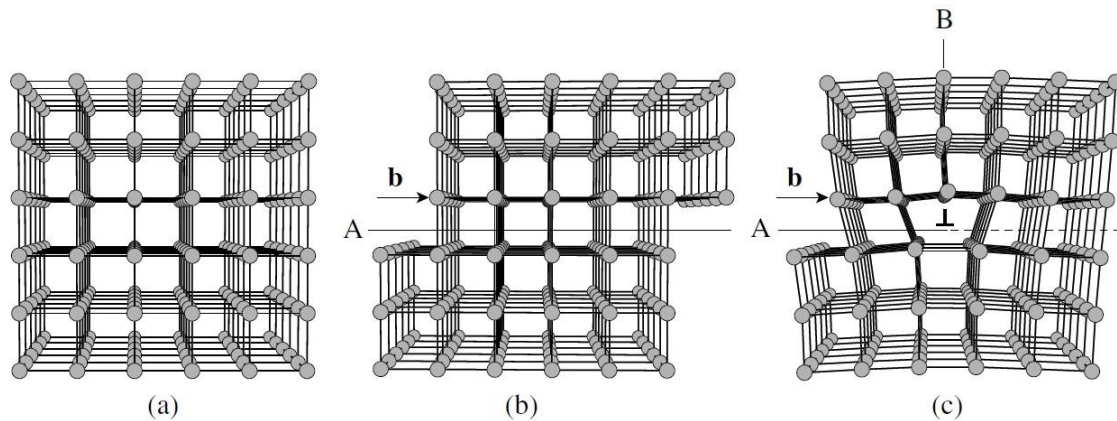


Figura 3.6: Em (b) mostra que se toda a parte superior do cristal for movida simultaneamente nenhum defeito cristalino interno será criado. Em (c) mostra que se a parte que estiver em cima da linha pontilhada permanecer inalterada uma discordância será formada separando os átomos que foram movido dos que permaneceram nos seus sítios regulares. Figura retirada da referência [63].

átomos presentes na metade de cima forem deslocados para a direita por um vetor de rede \vec{b} também conhecido como vetor de Burgers, isso provocará uma deformação no cristal como mostrada na Figura (3.6(b)). Observe que, apesar de produzir uma deformação no cristal, este procedimento não cria nenhum defeito interno na estrutura cristalina. Agora vamos executar um procedimento similar à construção de Volterra, ou seja, vamos selecionar uma parte que será deslocada e outra que permanecerá inalterada. Na Figura (3.6(c)) todos os átomos que estão acima da linha contínua denotada por A foram deslocados para a direita por um vetor de rede \vec{b} e todos os átomos que estão acima da linha tracejada permaneceram nos seus sítios sem alteração. Observe na Figura que podemos imaginar uma linha que está entrando na página separando a parte do cristal que foi deslocada da parte que permaneceu inalterada. Esta linha se propaga por todo o cristal e na Figura ela está sendo representada pelo símbolo \perp . Esta é a linha da discordância edge. Observe também que há uma linha de átomos imediatamente acima do símbolo \perp . Estes átomos têm ligações quebradas e constituem o que é chamado de caroço da discordância (do inglês *dislocation core*).

Agora vamos utilizar o procedimento de Volterra para produzir a discordância screw na

mesma rede cúbica simples. Observe que na Figura (3.7) a parte do cristal escolhida para se deslocar é a parte acima do plano com sombreamento mais escuro mostrado na Figura (3.7(b)). Ao contrário do procedimento anterior agora o cristal não será comprimido mas sim torcido tal que a direção do deslocamento dos átomos indicada na Figura pelo vetor \vec{b} coincida com a direção da linha de discordância que separa a parte deslocada da parte que permaneceu inalterada. A linha da discordância screw está representada pela linha sólida atravessando

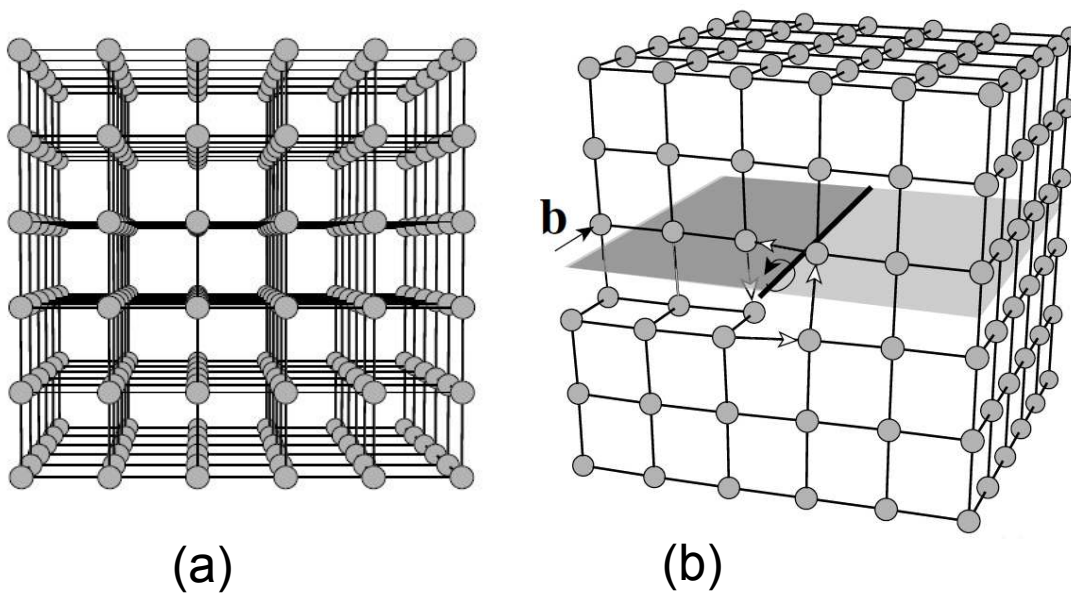


Figura 3.7: Produzindo uma discordância screw. Figura retirada da referência [63].

todo o cristal mostrada na Figura (3.7(b)). Observe que um circuito pulando átomo a átomo em volta da linha da discordância produz uma trajetória helicoidal.

Até aqui foram apresentados dois tipos básicos de discordância os quais estão mostrados lado a lado na Figura (3.8). Na Figura (3.8(a)) mostra uma discordância edge e ao lado dela na Figura (3.8(b)) está a discordância screw. Ao construir cada uma delas percebemos que o deslocamento dos átomos para produzir a discordância edge é perpendicular à linha da discordância enquanto que o deslocamento dos átomos para produzir a discordância screw está na mesma direção que a linha da discordância, mas nada impede uma situação intermediária,

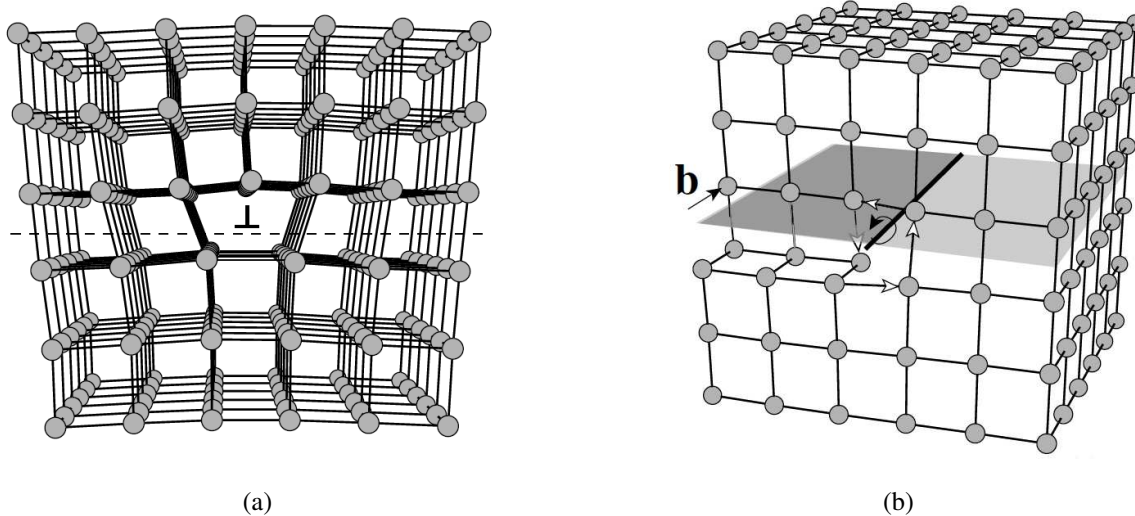


Figura 3.8: Dois tipos básicos de discordância em (a) uma discordância edge e em (b) uma discordância screw

chamada de discordância mista (do inglês *mixed dislocations*), onde a direção dos deslocamentos dos átomos está em uma inclinação intermediária entre 0 e 90°. Além disso é possível também que a linha de discordância seja curva. Nesta situação, o caráter dela muda ao longo da linha. Um exemplo é mostrado na Figura (3.9). Ao lado direito a linha da discordância

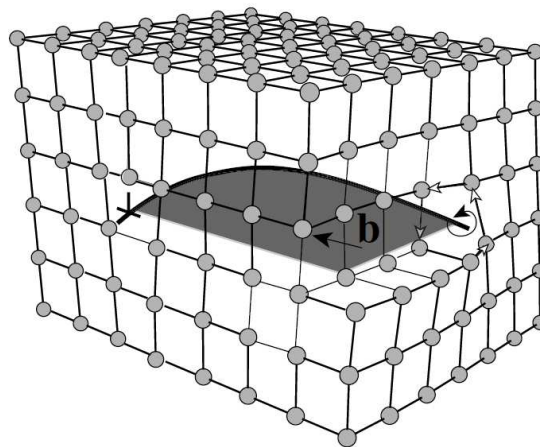


Figura 3.9: Uma discordância mista.

começa totalmente alinhada com o vetor \vec{b} , indicando um caráter do tipo screw. Ao propagar-se no interior do cristal a linha se curva em relação à direção de \vec{b} até sair na face da esquerda

do cristal totalmente perpendicular ao vetor \vec{b} . Nesta posição, a discordância tornou-se de caráter edge.

É importante ressaltar que até aqui foram mostrados alguns aspectos gerais de discordâncias e acredita-se que a abordagem utilizada tenha sido suficiente para passar uma ideia geral do conceito de discordância. Por motivos didáticos, a abordagem aqui utilizada fez uso de uma estrutura cristalina cúbica simples mostrando discordâncias isoladas, mas em uma situação real a configuração destas discordâncias apresentam estruturas bem mais complexas. Um dos motivos da complexidade é que a estrutura cristalina de sólidos reais em geral são estruturas cristalinas bem mais complexas do que a rede cúbica simples. O outro motivo é que em um processo de deformação as discordâncias não são nucleadas isoladamente, podendo ocorrer em grupos. A Figura (3.10) mostra imagens de discordâncias em um cristal de Molibdênio em diferentes estágios de deformação. Observe que as regiões escuras apresentam uma alta densidade de linhas de discordâncias emaranhadas de tal forma que é quase impossível distinguir cada uma delas individualmente. No entanto, para poder compreender o comportamento de

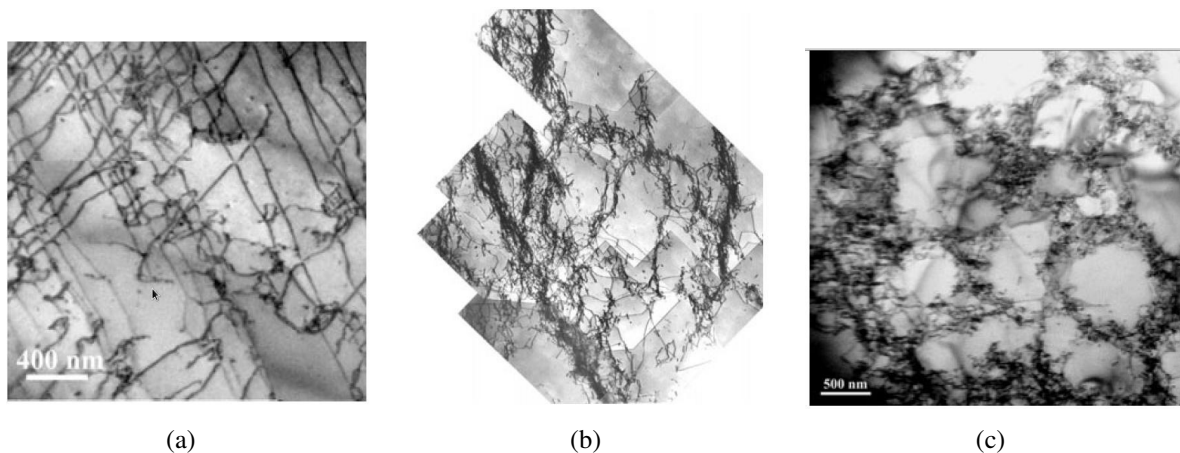


Figura 3.10: Discordância em Molibdênio em diferentes estágios de deformação. Figura retirada da referência [63].

tais grupos de discordâncias é necessário estudar as características básicas das discordâncias isoladas. Esta é a razão pela qual existem tantos trabalhos científicos estudando as propri-

idades de discordâncias em situações idealizadas para diferentes substâncias. Nesta Tese o objetivo é o mesmo, estudando as propriedades estruturais das discordâncias no gelo I_h .

O vetor de Burgers

Já mencionamos que uma discordância pode ser caracterizada por dois vetores. Um destes é o vetor que indica a direção da linha da discordância e é representado pelo vetor \vec{t} , o outro vetor indica a magnitude e a direção do deslocamento dos átomos para produzir a discordância, representado por \vec{b} . Este último recebe o nome de vetor de Burgers. É o vetor de Burgers que possibilita a maneira mais útil de identificar uma discordância em uma rede cristalina. O vetor de Burgers pode ser obtido através de um método chamado circuito de Burgers. Este circuito consiste em um contorno fechado realizado em uma região do cristal, saltando de átomo em átomo assim como mostra a Figura (3.11). Se o circuito de Burgers incluir uma discordância o número de passos necessários para fechar o circuito será diferente do número necessário para fechar o circuito em uma região de cristal perfeito. A Figura (3.11) mostra dois planos

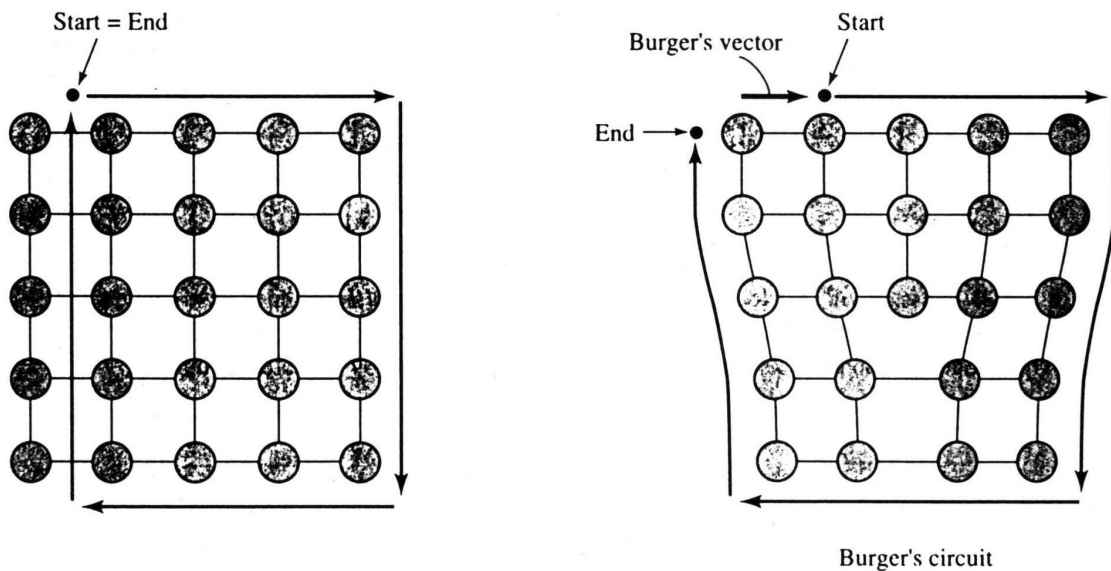


Figura 3.11: Circuito de Burgers. Figura retirada da referência [64].

atômicos. O plano da esquerda representa de um cristal perfeito, ou seja, sem presença de

discordâncias. O plano da direita mostra um cristal onde há a presença de uma discordância edge saindo da página. Observe que o circuito no plano da esquerda é formado realizando o seguinte processo: (1) partir do átomo inicial foram dados 3 passos na horizontal para a direita, (2) depois foram dados 4 passos na vertical e para baixo, (3) 3 passos na horizontal e para a esquerda, (4) finalmente mais 4 passos na vertical e para cima fechando o circuito. Observe que cada passo é equivalente a um vetor primitivo da rede e que o número de passos na direção horizontal para a direita é igual ao número de passos para esquerda e o mesmo vale para a vertical. Observe também que a posição atômica final deste circuito coincide com a posição inicial, ou seja, um circuito de Burgers executado em uma região perfeita do cristal é um circuito fechado. Agora observe que, ao tentar executar o mesmo circuito, circulando uma discordância assim como mostrado na Figura (3.11(b)) executando a mesma sequência de passos o circuito não será fechado, ou seja, a posição final não coincide com a posição inicial. Desta forma o vetor de Burgers é definido como sendo a diferença entre a posição final e a posição inicial, como mostrado na Figura (3.11(b)). Por vários motivos o vetor de Burgers é muito importante para caracterizar uma discordância. Um deles é que o vetor de Burgers é independente do circuito realizado, ou seja, para qualquer circuito que circule uma discordância o vetor de Burgers obtido em todos os circuitos será o mesmo. Para mostrar esta independência do circuito vamos utilizar a Figura (3.12). Observe que há 3 circuitos de Burgers nesta Figura. Do lado direito há o circuito nomeado como 1 e este circuito foi executado em uma região de cristal perfeito, ou seja, ele não circula uma discordância e por isso o ponto final é o mesmo ponto de partida. Já os circuitos 2 e 3 circulam a mesma discordância. Observe que apesar do circuito 3 ser maior que o circuito 2, ou seja, circulando uma área maior em torno da discordância, ele fornece um vetor de Burgers igual ao vetor fornecido pelo circuito 2. Com isso podemos concluir que não importa qual seja o circuito de Burgers escolhido, desde que ele circule a mesma discordância, que o vetor de Burgers escolhido será o mesmo. O circuito

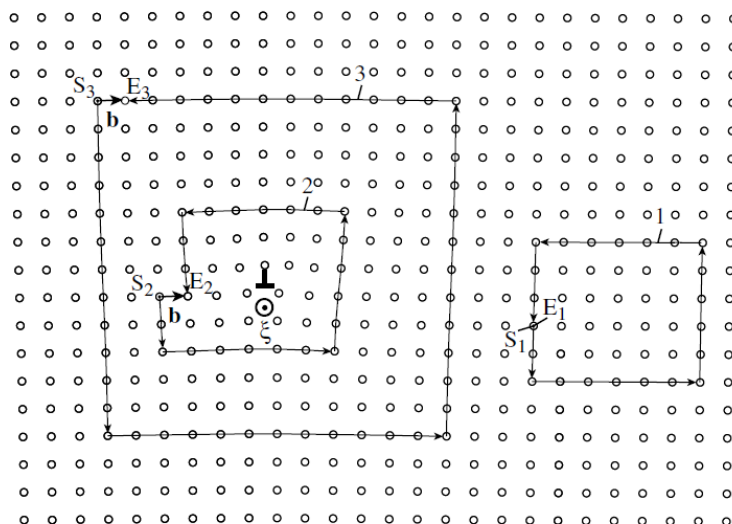


Figura 3.12: Independência do vetor de Burgers com o circuito. Figura retirada da referência [63].

de Burgers também mostra que o vetor de Burgers é um múltiplo de um vetor de rede.

Outra característica importante a ser mencionada é que o vetor de Burgers é conservado ao longo da linha da discordância. Para ilustrar este comportamento será utilizada a Figura (3.13). Ela mostra duas discordâncias ξ_2 e ξ_3 inicialmente separadas em uma região do cristal denotada pelo plano B. A discordância ξ_2 tem vetor de Burgers \vec{b}_2 e a discordância ξ_3 é caracterizada pelo vetor de Burgers \vec{b}_3 . Em um determinado ponto do cristal, nomeado na Figura por P estas discordâncias se unem, formando uma única discordância denotada por ξ_1 . Um circuito denotado na Figura pela letra q , na região do cristal C onde as duas discordâncias permanecem unidas, revela que o vetor de Burgers desta nova discordância é \vec{b}_1 . Entretanto se um circuito de Burgers for realizado contornando as duas discordâncias ξ_2 e ξ_3 na região B onde elas ainda estão separadas, este circuito fornecerá o mesmo vetor Burgers \vec{b}_1 . Este circuito foi nomeado na Figura pela letra p . O circuito p revela que o vetor de Burgers resultante da soma de duas outras discordâncias é a soma dos vetores de Burgers iniciais:

$$\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3. \quad (3.1)$$

A partir desta análise podemos perceber que o vetor de Burgers se conserva durante toda a

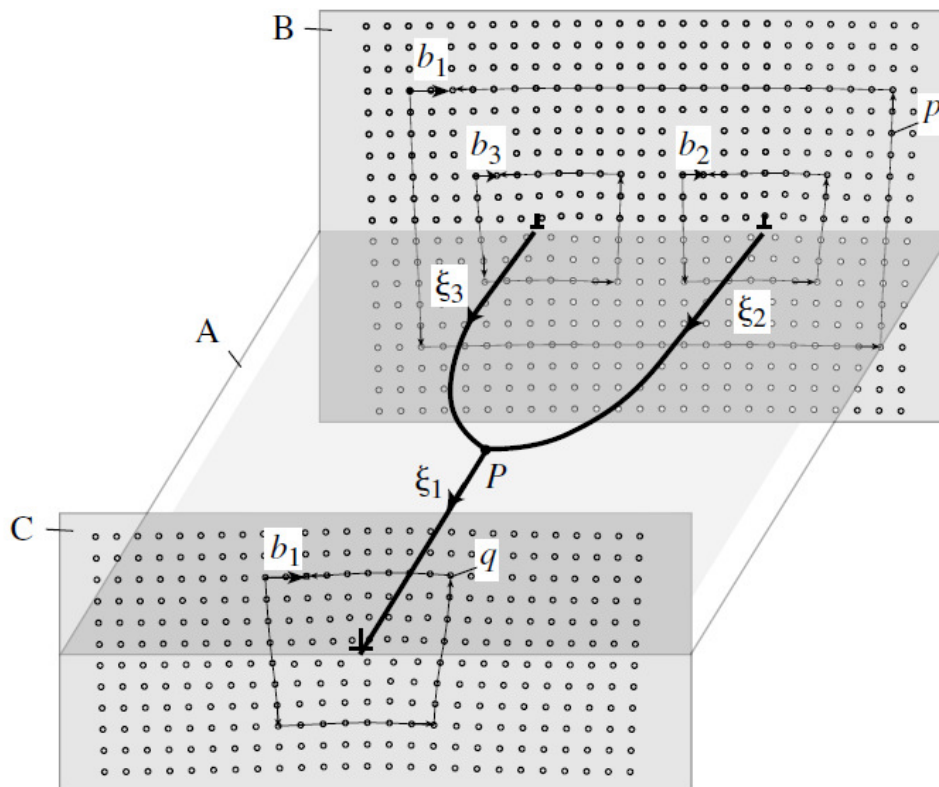


Figura 3.13: Mostra o circuito maior em p circulando duas discordâncias e o vetor de Burgers resultante é a soma dos vetores de Burgers das duas discordâncias englobadas pelo circuito. A seção transversal C foi retirada de uma parte do material depois da junção das duas discordâncias em uma só e o circuito q mostra que o vetor de Burgers resultante é dado por $\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3$. Figura retirada da referência [63].

linha da discordância, e usando a condição estabelecida pela equação (3.1), pode-se formular uma lei de conservação para o vetor de Burgers similar à lei de conservação das correntes na eletricidade. A diferença entre a lei de Kirchhoff para a conservação de correntes na eletricidade e a conservação do vetor de Burgers é que na eletricidade a grandeza conservada é um escalar enquanto que neste caso a grandeza conservada é um vetor. Para estabelecer uma lei de conservação do vetor de Burgers é preciso adotar a convenção de que em um nó todos os vetores de direção \vec{t} das discordâncias que se encontram neste nó estejam apontando para fora do nó. Seguindo esta convenção, os vetores \vec{b}_2 e \vec{b}_3 devem ser invertidos e assim podemos

estabelecer a lei de conservação para o vetor de Burgers dada por:

$$\sum_{i=1}^n \vec{b}_i = 0, \quad (3.2)$$

onde n é o número total de linhas de discordâncias conectadas no nó P. Para a Figura (3.13) $n = 3$.

3.3 Movimento de discordâncias

A deformação plástica depende de deslizamento de planos cristalinos e, como já mencionamos a estimativa teórica para a tensão mínima necessária para deformar um sólido perfeito através de um processo homogêneo é da ordem de 10^4 vezes maior do que as observações experimentais. Tal discrepância levaram E. Orowan [105], M. Polanyi [106] e G. I. Taylor [107,108] a proporem de maneira independente que a deformação plástica poderia ser mediada através de movimento de discordâncias. A Figura (3.14) mostra como o movimento de uma discordância edge pode provocar uma deformação. A parte (a) mostra uma rede cúbica simples sem

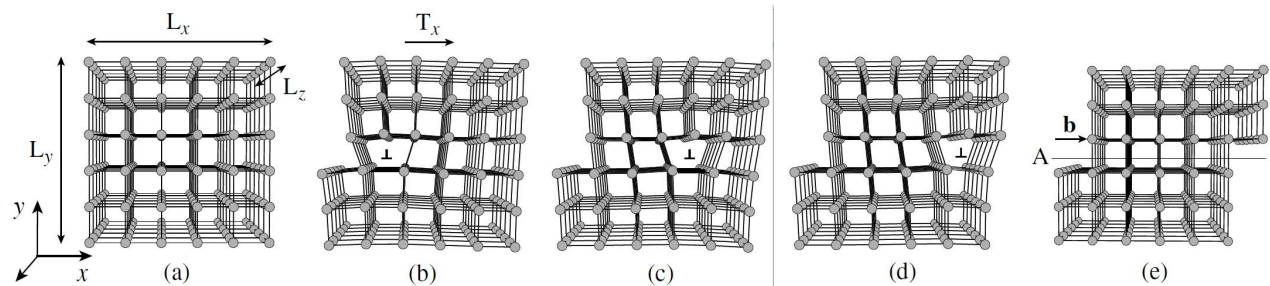


Figura 3.14: Movimento de discordância produzindo deformação plástica. Em (a) rede cúbica simples sem imperfeições, em (b) aplica-se uma tensão necessária para nuclear uma discordância, de (c) até (e) a discordância se move até produzir uma deformação. Figura retirada da referência [63].

imperfeições. A Figura (3.14(b)) mostra a aplicação de uma tensão T_x na metade superior do cristal, mantendo a metade inferior fixa até nuclear uma discordância. A linha de discordância, representada pelo símbolo \perp , está perpendicular a página e atravessa todo o cristal. As Figuras (3.14(c)) até (3.14(e)) mostram a discordância se movimentando passo a passo até criar uma deformação plástica quando ela sai do cristal do lado direito.

A Figura (3.14) representa um modelo simplificado de uma discordância em linha reta numa rede cúbica simples. Em cristais reais, como já mostrado anteriormente, as estruturas são bem mais complexas. No entanto, apesar da simplificação este modelo fornece uma base importante para o entendimento da deformação plástica em uma situação realística. O movimento de discordâncias desempenha um papel fundamental nos mecanismos de deformação plástica. Desta forma, um completo entendimento da plasticidade dos materiais somente será alcançado depois de entender quais os fatores que influenciam a mobilidade das discordâncias na estrutura cristalina. Já é conhecido que a estrutura cristalina e a estrutura do caroço da própria discordância desempenham papéis chave em sua mobilidade. Antes de levar em conta estes aspectos serão apresentadas algumas características gerais necessárias para o entendimento da mobilidade das discordâncias.

O plano formado pelo vetor de Burgers \vec{b} e o vetor que indica a direção da linha de discordância \vec{t} é conhecido como *plano glide*. A partir da definição deste plano pode-se definir dois tipos de movimento das discordâncias. Se a discordância se move neste plano glide este movimento também receberá o nome de glide. Neste caso, o número de átomos envolvidos para que a discordância execute este movimento é conservado e por isso este movimento também é conhecido como *movimento conservativo*. Se a discordância executar um movimento em uma direção perpendicular ao plano glide o movimento é conhecido como *climb*. Para que a discordância execute este movimento é necessário que tenha a adição ou remoção de átomos e por isso esse movimento também é conhecido como *movimento não conservativo*. A Figura (3.15) mostra a movimentação dos dois tipos básicos de discordância edge e screw. Observe que a Figura (3.15(a)) mostra uma discordância edge, cuja a linha da discordância está saindo da página e o vetor de Burgers na horizontal. Na parte (b) esta discordância andou uma posição cristalina para a direita na mesma direção que o vetor de Burgers, ou seja, executou um movimento glide. Observe que para executar este movimento não foi necessário adicionar e

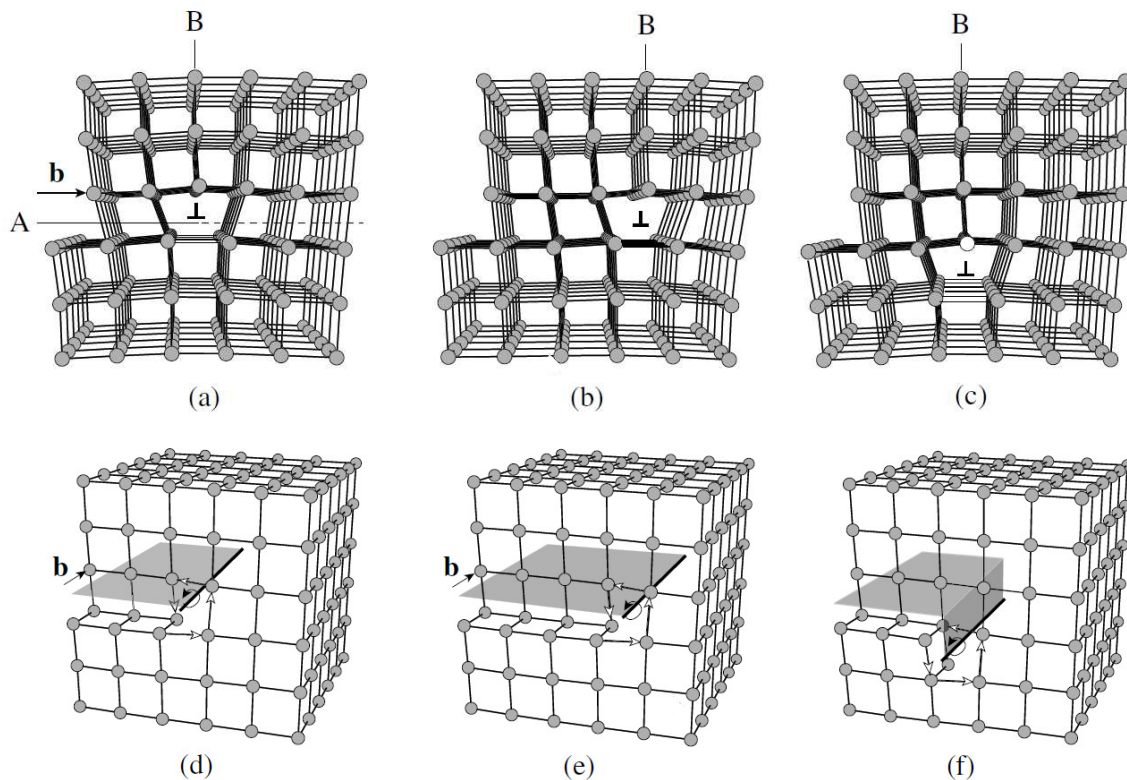


Figura 3.15: (b) mostra que a discordância edge executou um movimento conservativo, ou seja, do tipo glide. Em (c) mostra que a discordância edge executou um movimento não conservativo chamado de climb. Partes (e) e (f) mostram que a discordância screw pode se movimentar em qualquer plano de forma conservativa. Figura retirada da referência [63].

nem remover átomos. Já em (c) a discordância executa um movimento perpendicular ao vetor de Burgers e à linha de discordância, ou seja, executou um movimento climb. Observe que a discordância andou uma posição cristalina para baixo e que para isso foi necessário adicionar uma linha inteira de átomos denotada pela esfera branca. A movimentação de discordâncias screw é um pouco diferente devido ao seu aspecto geométrico, uma vez que o vetor de Burgers \vec{b} e o vetor que indica a direção da linha \vec{t} estão na mesma direção. Com isso, o plano glide da discordância screw não é unicamente definido e ela pode se mover em qualquer plano de forma conservativa.

Em cristais reais, o movimento de discordâncias pode ser uma combinação de glide e climb. No entanto, por necessitar de adição ou remoção de material, em baixas temperaturas climb é

muito difícil de ocorrer e neste regime o movimento glide é dominante. Em altas temperaturas a difusão atômica aumenta e as discordâncias podem emitir ou absorver vacâncias e com uma supersaturação destes defeitos pontuais a movimentação climb pode passar a ser dominante [63].

O movimento das discordâncias sofre forte influência da rede cristalina. Elas tendem a ser mais estáveis nos planos da rede cristalina de maior densidade atômica e a direção de movimentação tende a ser a direção que tem menor espaçamento entre os átomos. A combinação dos planos de escorregamento das discordâncias com a direção preferencial de movimentação é conhecido com sistemas de escorregamento. Estes planos podem ser facilmente observados se a superfície do cristal for suficientemente bem polida antes da deformação. A

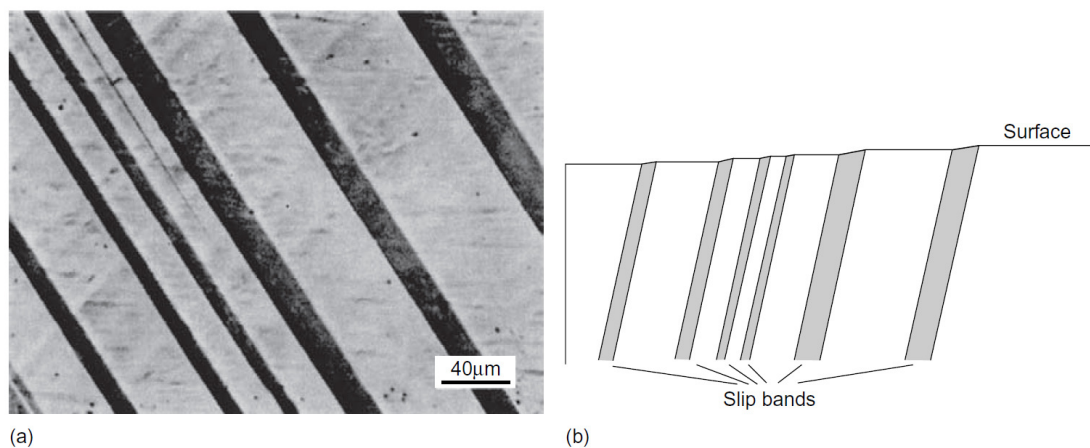


Figura 3.16: Bandas de deformação. Figura retirada da referência [65].

Figura (3.16) mostra um exemplo de uma liga de silício-ferro a 3,25 por cento. A parte (a) mostra a imagem dos degraus causados na superfície pela deformação. Em (b) está uma representação gráfica mostrando que estes degraus na superfície.

A direção no qual o movimento glide ocorre pode ser determinada por argumentos físicos. A Figura (3.17) mostra inicialmente um cristal sem deformação em (a), mas após a aplicação de uma tensão (stress) o cristal será deformado e um degrau será criado na superfície como

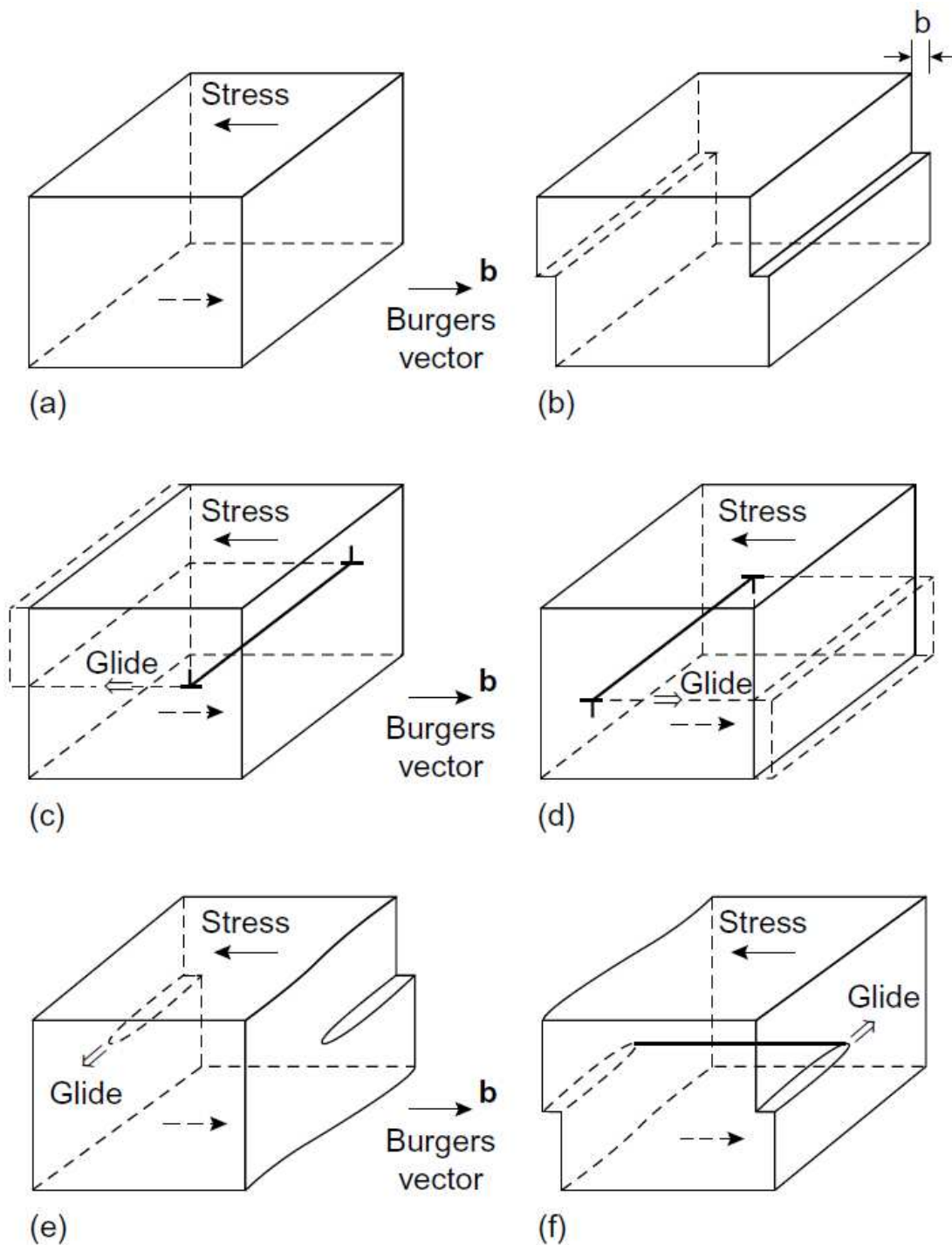


Figura 3.17: Mostra que as discordâncias de sinais opostos se movem em direções opostas mesmo sendo submetidas à aplicação da mesma tensão. Figura retirada da referência [65].

mostrado em (b). Pela definição da discordância sabemos que a discordância responsável por esta deformação tem vetor de Burgers na direção mostrada na Figura (b). Pelas Figuras

de (c) até (f) percebemos que discordâncias com sentidos opostos provocam deformação em faces opostas do material sob a aplicação da mesma tensão. Com estas observações é possível demonstrar que (1) *discordâncias com sentidos opostos executam movimento glide em direções opostas mesmo que submetidas à aplicação de uma mesma tensão* e (2) *para que a discordância execute um movimento glide é necessário a aplicação de uma tensão na direção do vetor de Burgers, independentemente da direção da linha da discordância*.

A movimentação de uma discordância é fortemente dependente da interação entre o seu caroço com a estrutura da rede cristalina, ou seja, fatores estruturais são importantes para o entendimento da mobilidade de discordâncias [109]. Os fatores que influenciam a mobilidade das discordâncias podem ser divididos em extrínsecos e intrínsecos. Extrínsecos são fatores tais como impurezas e outros defeitos que podem agir como obstáculos. Fatores intrínsecos são os que estão relacionados ao caroço da discordância. Um exemplo deste é a interação interatômica entre os átomos que formam o caroço da discordância. Tendo isto em vista, fica evidente que para entender a deformação plástica de sólidos cristalinos é essencial conhecer a estrutura do caroço das discordâncias e o comportamento destas estruturas dentro da estrutura cristalina. Para facilitar o entendimento da influência da estrutura cristalina do material na mobilidade de discordâncias será preciso definir duas grandezas. Uma delas é a barreira de energia que a discordância tem que vencer para começar a se mover em uma situação de tensão nula, chamada de barreira de Peierls. A outra é a tensão mínima necessária para a discordância entrar em movimento. Estas grandezas estão ilustradas na Figura (3.18). Devido a periodicidade da rede a energia que a discordância tem que vencer para se mover também é periódica e pode ser representada em função da sua posição como mostra a Figura (3.18(a)). Na parte superior da Figura (3.18(a)) a discordância está representada por uma linha que está saindo da página. Observe que ela está em um ponto de mínimo e para passar para a próxima posição de mínimo ela precisa vencer uma barreira de energia por unidade de comprimento

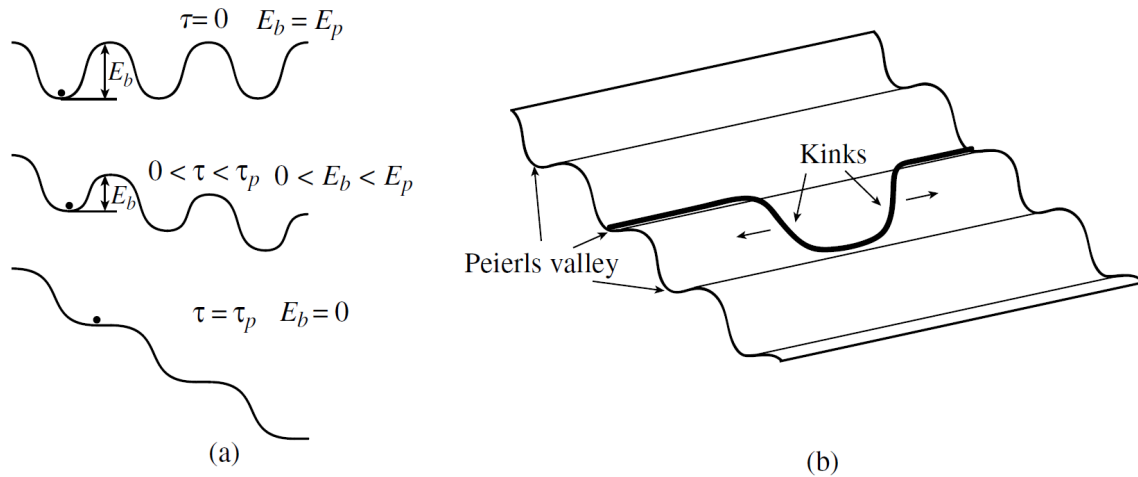


Figura 3.18: Em (a) mostra como a discordância exerga a barreira de Peierls para poder se movimentar de um vale para outro em função da tensão de cisalhamento. Em (b) mostra que a discordância pode se movimentar para o próximo vale através da formação de kinks. Figura retirada da referência [63].

dada por E_b . Se a tensão aplicada no material τ for igual a zero então o valor dessa barreira é igual à barreira de Peierls, $E_b = E_p$. Para uma situação onde há uma aplicação de uma tensão não nula mas ainda fraca temos que a barreira que a discordância tem que vencer fica menor que a barreira de Peierls. Se a tensão aplicada for aumentada podemos chegar ao limite crítico onde $\tau = \tau_p$ onde a barreira E_b passa a ser nula, e quando a discordância começa a se mover pelo cristal.

A Figura (3.18(b)) mostra que nem sempre as discordâncias se movem em linhas retas. A Figura mostra que uma discordância inicialmente em uma posição de mínimo chamada de vale de Peierls pode passar apenas um segmento da sua linha para o próximo vale, criando o que é conhecido como kink. Estes kinks podem se afastar levando assim a discordância toda para o próximo vale. Kinks são defeitos na linha de discordância que podem ser induzidos por agitação térmica e podem servir como uns dos mecanismos de mobilidade para discordâncias em estruturas cristalinas onde a barreira de Peierls é muito alta.

A barreira de Peierls além de depender da estrutura cristalina e da estrutura do caroço

da discordância também depende fortemente do tipo de coesão entre os átomos ou moléculas do material hospedeiro da discordância [63–65, 110]. Sabe-se que a ligação metálica é predominantemente não-direcional e pode ser facilmente rompida e refeita. Por esta razão, as discordâncias se movem em geral com maior facilidade em metais, e como consequência, estes materiais são mais maleáveis. Já para cristais onde a coesão é muito direcional, assim como ocorre em cristais com ligação covalente ou iônica a rede impõe uma resistência muito grande para a mobilidade das discordâncias, o que se reflete numa barreira de Peierls muito alta. A coesão no gelo I_h mediada por ligações de hidrogênio também altamente direcional e possui a barreira de Peierls alta. Além disso a mobilidade de discordância na estrutura do gelo I_h ainda se torna bem complexa pelo fato de ser um cristal molecular próton-desordenado. Como será mostrado no Capítulo 5 a desordem protônica influencia fortemente a estrutura do caroço da discordância e conseqüentemente sua mobilidade.

3.4 Propriedades elásticas de discordâncias

Com a descrição das discordâncias feita até aqui é fácil perceber que elas provocam distorções na rede, pois os átomos que estão ao redor de uma discordância estão deslocados dos seus sítios regulares, provocando uma tensão interna no material. Vimos também que as discordâncias são caracterizadas pelo vetor de Burgers. O objetivo desta seção é quantificar o grau de distorção em função do vetor de Burgers. Esta quantificação é realizada através de uma expressão para a energia elástica armazenada no cristal devido a presença de uma discordância com vetor de Burgers \vec{b} . Para realizar este objetivo usamos resultados da teoria elástica dos meios contínuos. Uma descrição completa desta teoria foge dos objetivos deste trabalho e por isso aqui mostraremos apenas alguns resultados obtidos da teoria elástica para meios contínuos isotrópicos. Embora a elasticidade da maioria dos materiais não ser uma propriedade isotrópica, a teoria elástica isotrópica descreve de maneira satisfatória muitas

propriedades relevantes ao estudo das discordâncias, entre elas a energia de uma discordância, a energia de interação entre duas discordâncias e a energia de interação entre as discordâncias e defeitos pontuais [63–65]. Antes de chegar em uma relação entre a energia elástica de uma discordância e o vetor de Burgers é preciso definir algumas grandezas que serão abordadas na subseção seguinte.

3.4.1 Lei de Hooke generalizada

A tensão e a deformação em um material são descritas por uma linguagem tensorial e a lei de Hooke generalizada relaciona o tensor da tensão aplicada com o tensor de deformação [64, 65, 100, 101, 111]. Para apresentar esta lei primeiro será necessário mostrar como são calculados os elementos dos tensores de deformação e tensão. Para calcular os elementos do tensor da deformação definimos um vetor deslocamento \vec{u} , que descreve a diferença de posição de um ponto do material antes e depois de ser deformado. Este vetor será representado como

$$\vec{u} = [u_x, u_y, u_z], \quad (3.3)$$

onde as componentes u_x , u_y e u_z representam projeções de \vec{u} nos eixos x , y e z como mostrado na Figura (3.19). De acordo com a teoria elástica linear as nove componentes do tensor deformação são obtidas a partir das primeiras derivadas parciais em relação a estas componentes.

As componentes diagonais, conhecidas como *deformação normal*, são definidas como

$$\begin{aligned} e_{xx} &= \frac{\partial u_x}{\partial x} \\ e_{yy} &= \frac{\partial u_y}{\partial y} \\ e_{zz} &= \frac{\partial u_z}{\partial z}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

e representam a razão entre a variação do comprimento deformado e o comprimento original

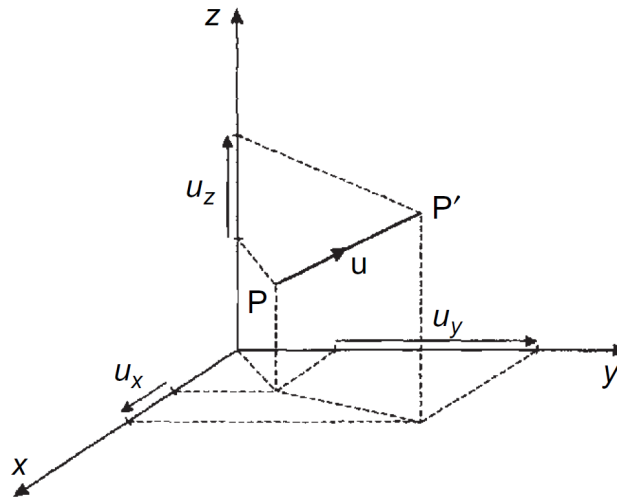


Figura 3.19: Vetor deslocamento \vec{u} , onde P é a posição de um ponto arbitrário no material antes da deformação e P' é a posição deste mesmo ponto após a deformação. Figura retirada da referência [65].

em cada uma das direções x , y e z respectivamente. Ainda restam as 6 componentes

$$\begin{aligned}
 e_{yz} &= e_{zy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \right) \\
 e_{zx} &= e_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) \\
 e_{xy} &= e_{yx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right)
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

conhecidas como *deformações de cisalhamento*. A Figura (3.20) mostra uma representação gráfica para as componentes e_{xy} e e_{yx} . Ela mostra um pequeno elemento de área $ABCD$ no plano xy que foi deformando para uma nova forma $AB'C'D'$ sem alterar a área. O ângulo entre os lados AB e AD inicialmente paralelos a x e y respectivamente foi diminuído de $2e_{xy}$. Este ângulo pode ser facilmente observado se for aplicada uma rotação no novo elemento de área sem deforma-lo como mostra a Figura (3.20(b)).

A partir do tensor de deformação é possível determinar a variação de um pequeno elemento de volume devido ao processo de deformação. Esta alteração é dada pela seguinte equação:

$$V + \Delta V = V(1 + e_{xx})(1 + e_{yy})(1 + e_{zz}) \tag{3.6}$$

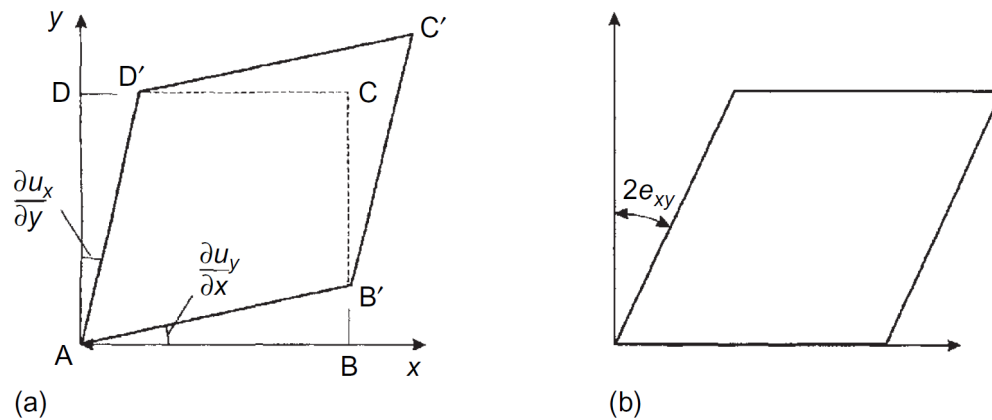


Figura 3.20: Em (a) mostra que para deslocamentos infinitesimais as componentes $e_{xy} = e_{yx}$ pode ser dado pelos ângulos como descrito na Figura e em (b) mostra que a deformação resultante pode ser dada pela soma dos dois ângulos. Figura retirada da referência [65].

A razão entre a variação do volume ΔV e o volume inicial V denotada simplesmente por Δ é conhecida como dilatação volumétrica. Considerando apenas deformações infinitesimais a dilatação é dada por

$$\Delta = \frac{\Delta V}{V} = (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}). \quad (3.7)$$

Do ponto de vista da teoria elástica, um elemento de volume no material está sobre a ação de forças aplicadas à superfície que o limita. A tensão mecânica é definida como a força por unidade de área desta superfície. Para ter uma completa descrição da tensão mecânica são necessários não somente o módulo e a orientação da força mas também de uma orientação da superfície. Como consequência disso, para descrever a tensão aplicada a um elemento de volume como mostrado na Figura (3.21) é preciso de um tensor com 9 componentes. As componentes do tensor são dadas pelos os elementos σ_{ij} , onde i e j podem ser x , y e z . Cada elemento σ_{ij} é definido como sendo a força por unidade de área na direção $+i$ aplicada à uma superfície cujo vetor normal aponta na direção $+j$. O vetor normal à superfície é escolhido como sendo apontado de dentro do volume para fora. Desta forma, para uma face com o vetor normal na direção $-j$ o elemento σ_{ij} é a força por unidade de área exercida na direção $-i$

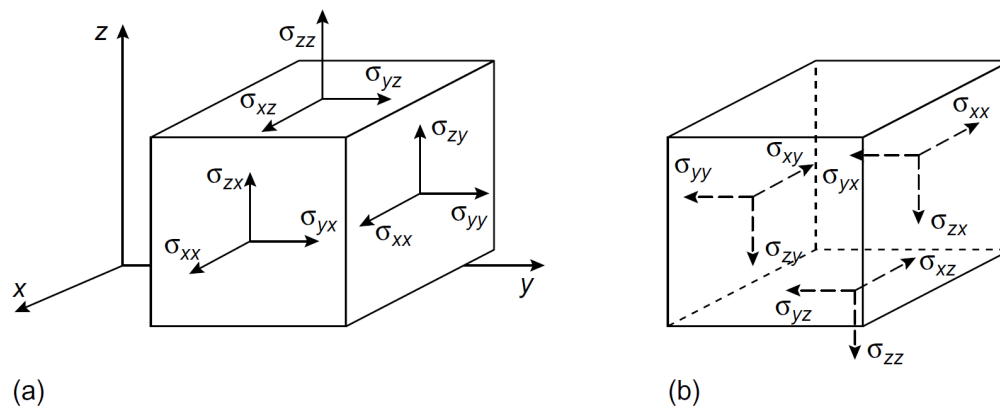


Figura 3.21: Componentes do tensor tensão. Figura retirada da referência [65].

como mostrado na Figura (3.21(b)).

As 6 componentes com $i \neq j$ são conhecidas como tensões de cisalhamento. Do ponto de vista da teoria elástica para meios contínuos e isotrópicos e sem torque interno tem-se que a condição de equilíbrio:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{xy} &= \sigma_{yx} \\
 \sigma_{xz} &= \sigma_{zx} \\
 \sigma_{yz} &= \sigma_{zy}
 \end{aligned}
 \tag{3.8}$$

As 3 outras componentes σ_{xx} , σ_{yy} e σ_{zz} são conhecidas como tensão normal. Da maneira como o tensor tensão foi definido acima, a pressão hidrostática agindo em um elemento de volume é dada por

$$p = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}).
 \tag{3.9}$$

Agora que já foram definidos os tensores de deformação e da tensão podemos estabelecer uma relação entre eles. Em um regime de elasticidade linear a *lei de Hooke generalizada* diz que a cada componente do tensor tensão é linearmente proporcional a cada componente do tensor deformação. Para sólidos isotrópicos somente duas constantes de proporcionalidade são

necessárias e a lei de Hooke generalizada pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{xx} &= 2Ge_{xx} + \lambda(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) \\
 \sigma_{yy} &= 2Ge_{yy} + \lambda(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) \\
 \sigma_{zz} &= 2Ge_{zz} + \lambda(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) \\
 \sigma_{xy} &= 2Ge_{xy} \quad \sigma_{yz} = 2Ge_{yz} \quad \sigma_{zx} = 2Ge_{zx}
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

onde λ e G recebem o nome de constantes Lamé [65]. G é mais conhecido com módulo de cisalhamento. Outras constantes elásticas também são úteis e frequentemente usadas. Algumas delas são: O *módulo de Young*, E , a *razão de Poisson*, ν e *módulo volumétrico*, K . E é definido como sendo a razão entre uma tensão normal aplicada ao longo de um eixo e a deformação provocada ao longo deste mesmo eixo. Já a razão de Poisson ν é definida como o negativo da razão entre deformação provocada lateralmente e a deformação da direção da tensão aplicada. K é definido como sendo o negativo da razão entre a pressão infinitesimal aplicada pela variação de volume. De acordo com a lei de Hooke dada em (3.10) podemos relacionar estas constantes entre elas, por exemplo temos:

$$E = 2G(1 + \nu) \tag{3.11}$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + G)} \tag{3.12}$$

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}. \tag{3.13}$$

Um material submetido a deformação armazena energia elástica. Isso ocorre porque em um material deformado os átomos estão fora das suas posições de equilíbrio. Desde que a energia é a soma de todos os deslocamentos multiplicado pela força necessária para produzir cada deslocamento então temos que a energia elástica por volume pode ser escrita por:

$$dE_{el} = \frac{1}{2}dV \sum_{i=x,y,z} \sum_{j=x,y,z} \sigma_{ij}e_{ij}. \tag{3.14}$$

3.4.2 Energia elástica de uma discordância retilínea

Nesta subseção vamos aproveitar as relações anteriores para estimar a energia elástica por unidade de comprimento de uma discordância retilínea de comprimento infinito em um cristal também com dimensões infinitas. Para fazermos isso é preciso ter conhecimento do estado de tensão que ela produz no meio onde ela está inserida. Os valores de tensão ao redor de uma discordância são descritos através de um campo tensorial conhecido como campo de tensão [64,65]. Primeiramente calcularemos o campo de tensão para uma discordância screw. Para

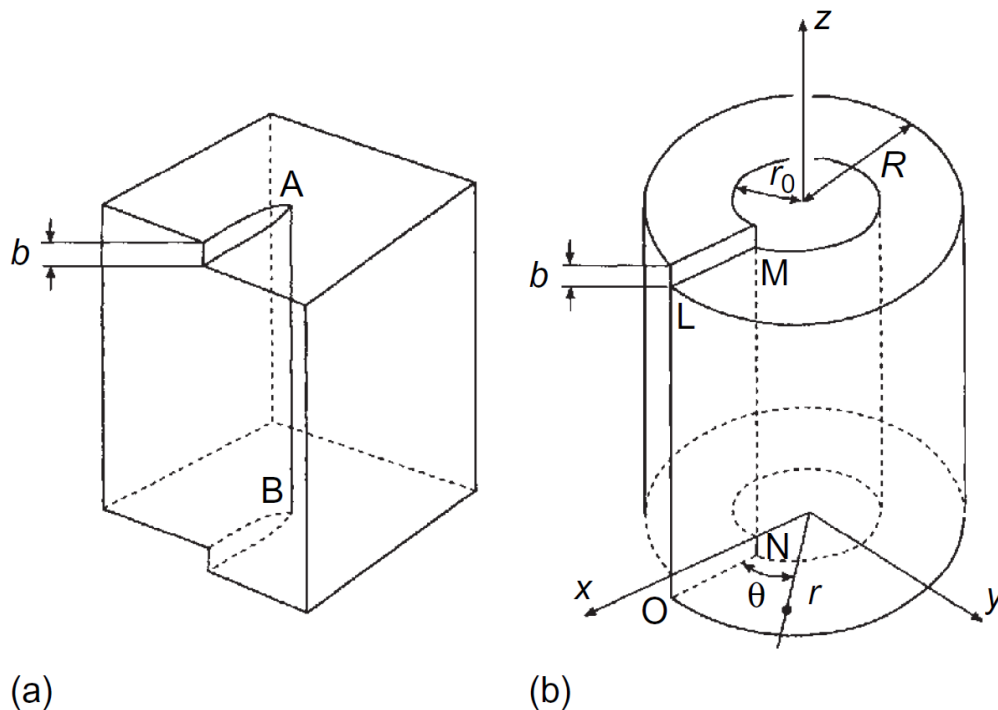


Figura 3.22: Campo de tensão ao redor da discordância screw. Figura retirada da referência [65].

auxiliar o cálculo considere a discordância screw como mostrado na Figura (3.22(a)). Agora considere um cilindro de um material elástico que foi deformado de tal maneira que produz a mesma distorção provocada pela discordância screw, conforme mostra a Figura (3.22(b)). Um retângulo radial dado por $LMNO$ foi cortado na direção radial e paralelo ao eixo z e as superfícies livres sofreram um deslocamento relativo dado por b e na direção z . Neste caso,

b representa o módulo do vetor de Burgers necessário para produzir a discordância screw mostrada na Figura (3.22(a)).

Agora o próximo passo é calcular o tensor de deformação para o cilindro deformado. Para isso é necessário calcular as componentes do vetor deslocamento \vec{u} . Note que não há deslocamento nas direções x e y de tal forma que temos:

$$u_x = u_y = 0. \quad (3.15)$$

Uma vez que a única componente não nula é a u_z é razoável supor que, para um material isotrópico, o deslocamento u_z aumenta uniformemente de zero até b a medida que θ varia de 0 até 2π . Assim temos

$$u_z = \frac{b\theta}{2\pi} = \frac{b}{2\pi} \arctan\left(\frac{y}{x}\right). \quad (3.16)$$

Das equações (3.5) e (3.6) é fácil ver que as componentes do tensor deformação são dadas por:

$$\begin{aligned} e_{xx} &= e_{yy} = e_{zz} = e_{xy} = e_{yx} = 0 \\ e_{xz} &= e_{zx} = -\frac{b}{4\pi} \left(\frac{y}{x^2 + y^2} \right) = -\frac{b}{4\pi} \left(\frac{\sin\theta}{r} \right) \\ e_{yz} &= e_{zy} = \frac{b}{4\pi} \left(\frac{x}{x^2 + y^2} \right) = \frac{b}{4\pi} \left(\frac{\cos\theta}{r} \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

A partir da lei generalizada de Hooke em (3.10) e das equações em (3.17) podemos então calcular o campo de tensão de tal forma que as componentes são dadas por;

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0 \\ \sigma_{xz} &= \sigma_{zx} = -\frac{Gb}{2\pi} \left(\frac{y}{x^2 + y^2} \right) = -\frac{Gb}{2\pi} \left(\frac{\sin\theta}{r} \right) \\ \sigma_{yz} &= \sigma_{zy} = \frac{Gb}{2\pi} \left(\frac{x}{x^2 + y^2} \right) = \frac{Gb}{2\pi} \left(\frac{\cos\theta}{r} \right) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Estas equações podem ser reescritas em uma forma mais simples utilizando coordenadas ci-

líndricas:

$$\begin{aligned}\sigma_{rz} &= \sigma_{xz}\cos\theta + \sigma_{yz}\sin\theta \\ \sigma_{\theta z} &= -\sigma_{xz}\sin\theta + \sigma_{yz}\cos\theta.\end{aligned}\tag{3.19}$$

Desta forma as únicas componentes não nulas são

$$\begin{aligned}e_{\theta z} &= e_{z\theta} = \frac{b}{4\pi r} \\ \sigma_{\theta z} &= \sigma_{z\theta} = \frac{Gb}{2\pi r}.\end{aligned}\tag{3.20}$$

A partir das equações (3.20) percebe-se que as componentes dos tensores de deformação e tensão são proporcionais a $1/r$ e, portanto, divergem para quando $r \rightarrow 0$. Em sólidos reais as discordâncias não produzem deformações e tensões infinitas e por isso o cilindro na Figura (3.22(b)) está mostrado com uma parte oca de raio r_0 . Em cristais reais não há furos como este mostrado na Figura e r_0 é adotado como sendo um limite da validade da teoria elástica para discordâncias. Em outras palavras, para distâncias menores que r_0 a teoria elástica deixa de ser válida e nesta região é preciso usar um modelo atômico para descrever as propriedades das discordâncias. Esta região onde a teoria elástica deixa de ser válida é conhecida como *caroço* da discordância.

Para a discordância edge a obtenção das componentes do campo de tensão é uma tarefa bem mais complicada mas pode ser resolvida de uma maneira similar àquela feita com a discordância screw. Para isso considere a discordância edge mostrada na Figura (3.23(a)). Ao lado na Figura (3.23(b)) um cilindro foi deformado para produzir o mesmo campo de tensão produzido pela discordância. É possível mostrar [64,65] que as componentes do campo de

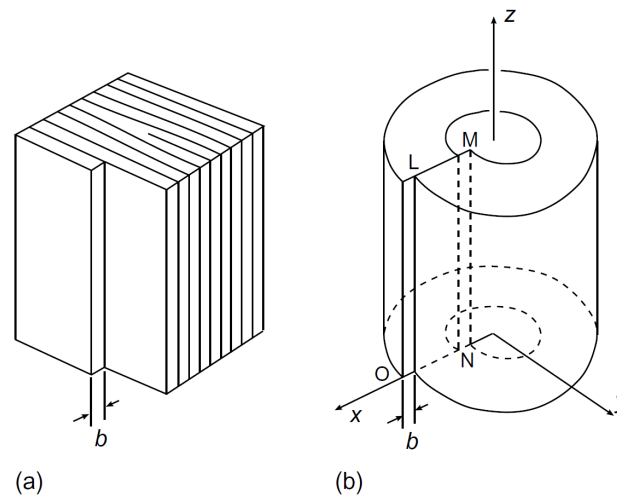


Figura 3.23: Campo de tensão ao redor da edge. Figura retirada da referência [65].

tensão para esta discordância são dadas por

$$\begin{aligned}
 \sigma_{xx} &= -Dy \frac{(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\
 \sigma_{yy} &= Dy \frac{(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\
 \sigma_{xy} &= \sigma_{yx} = Dx \frac{(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\
 \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\
 \sigma_{xz} &= \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = 0
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

onde

$$D = \frac{Gb}{2\pi(1 - \nu)}. \tag{3.22}$$

É importante ressaltar que para a discordância edge a teoria elástica tem limites de validade similares àqueles já mencionados para a discordância screw e por isso o cilindro na Figura (3.23(b)) também foi desenhado com uma parte oca no centro de raio r_0 .

A presença de uma discordância produz distorções na rede, tirando os átomos das suas posições de equilíbrio no cristal perfeito. A energia extra devido à presença da discordância é chamada de energia de deformação e esta energia de deformação pode ser dividida em duas

partes como se segue:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{caroço}} + E_{\text{deformação elástica}} \quad (3.23)$$

A parte elástica armazenada fora do caroço da discordância pode ser determinada integrando a energia de cada elemento de volume. Para a discordância screw a energia elástica armazenada, nos elementos de volume com distância entre r e $r + dr$ da discordância, por unidade de comprimento, é dada por:

$$\begin{aligned} dE_{el}(\text{screw}) &= \frac{1}{2}2\pi r dr (\sigma_{\theta z} e_{\theta z} + \sigma_{z\theta} e_{z\theta}) \\ &= 4\pi r dr G e_{\theta z}^2. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Substituindo o valor da componente de deformação dada na equação (3.20), a energia elástica armazenada no cilindro mostrado na Figura (3.22) por unidade de comprimento é então dada por:

$$E_{el}(\text{screw}) = \frac{Gb^2}{4\pi} \int_{r_0}^R \frac{dr}{r} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \left(\frac{R}{r_0} \right) \quad (3.25)$$

onde R é o raio externo do cilindro como mostrado na Figura (3.22).

Para a discordância edge é possível demonstrar que [64] a energia elástica é dada por:

$$E_{el}(\text{edge}) = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left(\frac{R}{r_0} \right) \quad (3.26)$$

Das equações (3.25) e (3.26) percebemos que a energia elástica por unidade de comprimento de uma discordância retilínea depende de R e diverge para $R \rightarrow \infty$. Isso significa que a energia de uma discordância do ponto de vista da teoria elástica depende do tamanho do cristal. Em cristais reais, R é adotado como sendo aproximadamente igual à distância mais curta de discordância até a superfície do cristal. Estas expressões mostram também que a energia por unidade de comprimento de uma discordância é diretamente proporcional ao módulo do vetor de Burgers ao quadrado. Na próxima seção será mostrado que esta dependência é um fator determinante na dissociação de uma discordância em discordâncias parciais.

3.5 Discordâncias parciais e falhas de empilhamento

Como vimos na Seção 3.2.1, os dois tipos básicos de discordâncias, classificados como edge e screw, respectivamente possuem vetor de Burgers igual a um múltiplo do vetor de rede. Vimos também que reações entre discordâncias podem ocorrer, ou seja, que duas discordâncias podem se juntar e formar uma discordância só. Da mesma forma, uma discordância pode se dissociar em duas outras discordâncias. Nestas reações o vetor de Burgers deve ser conservado como descrito na equação (3.1). Na seção anterior vimos que a energia por unidade de comprimento de uma discordância retilínea é proporcional ao quadrado do módulo do vetor de Burgers. A partir disso podemos identificar do ponto de vista energético se uma reação entre discordâncias é favorável ou não. Veremos a partir daqui que discordâncias com vetores de Burgers diferentes de um vetor de rede podem existir. Estas discordâncias são classificadas como *discordâncias parciais*. Para diferenciar uma discordância parcial de uma discordância regular definimos como *discordância perfeita* aquela que tem vetor de Burgers igual a um vetor de rede.

Nesta seção estamos interessados em determinar quando uma dissociação de uma discordância perfeita em duas parciais é favorável. Para isso consideremos a energética da dissociação de uma discordância perfeita com vetor de Burgers \vec{b}_1 em duas outras parciais com vetores de Burgers \vec{b}_2 e \vec{b}_3 . De acordo com a conservação do vetor de Burgers a equação $\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3$ deve ser satisfeita. A Figura (3.24) ilustra de maneira qualitativa esta reação de dissociação. Do lado esquerdo temos uma discordância perfeita com vetor de Burgers \vec{b}_1 . O lado direito mostra que esta discordância foi dissociada em duas discordâncias parciais com vetores de Burgers \vec{b}_2 e \vec{b}_3 . A condição de conservação $\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3$ está ilustrada no diagrama ao lado direito da Figura. Do ponto de vista energético esta reação somente será favorável se:

$$b_1^2 > b_2^2 + b_3^2 \quad (3.27)$$

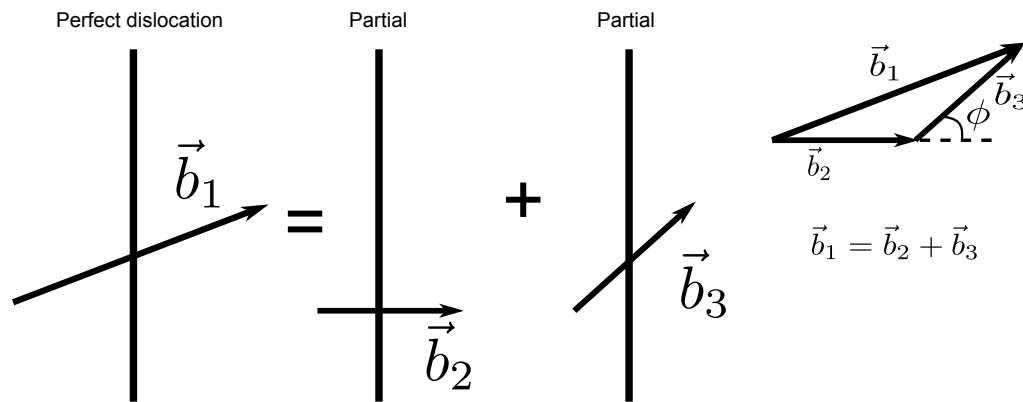


Figura 3.24: Mostra a reação de uma discordância perfeita se dissociando em duas parciais.

então

$$b_2^2 + b_3^2 + 2b_2b_3\cos\phi > b_2^2 + b_3^2 \quad (3.28)$$

isto nos leva a condição de que a reação será favorável quando

$$\cos\phi > 0. \quad (3.29)$$

Esta condição será satisfeita quando

$$0 < \phi < \frac{\pi}{2} \quad (3.30)$$

onde ϕ é o menor ângulo entre \vec{b}_2 e \vec{b}_3 como mostra a Figura (3.24). Esta condição implica que, do ponto de vista de energia elástica das discordâncias, a dissociação é favorável quando $b_2 < b_1$ e $b_3 < b_1$.

No entanto, devido à estrutura cristalina com a sua periodicidade, nem todos os vetores \vec{b}_2 e \vec{b}_3 são permitidos. Uma vez que \vec{b}_2 e \vec{b}_3 descrevem deslocamentos de átomos em relação aos seus sítios de origem, estes deslocamentos devem produzir estruturas que são pelo menos metaestáveis, mesmo sendo menores que um vetor de rede. Em cristais baseados na estrutura fcc e hexagonal tais deslocamentos produzem um outro defeito conhecido como falha de empilhamento. Agora devemos observar que apesar de uma discordância perfeita causar uma perturbação grande na rede cristalina, os átomos que não fazem parte do caroço da discordância estão em um sítios regulares da rede cristalina. Em discordâncias parciais o vetor

de Burgers não é um múltiplo do vetor de rede, ou seja, os átomos envolvidos na criação de uma discordância parcial são deslocados para uma posição que não é um sítio regular da rede. Este deslocamento resulta em outro defeito cristalino conhecido como *falha de empilhamento*. A dissociação de uma discordância perfeita em duas parciais está ilustrada na Figura (3.25)

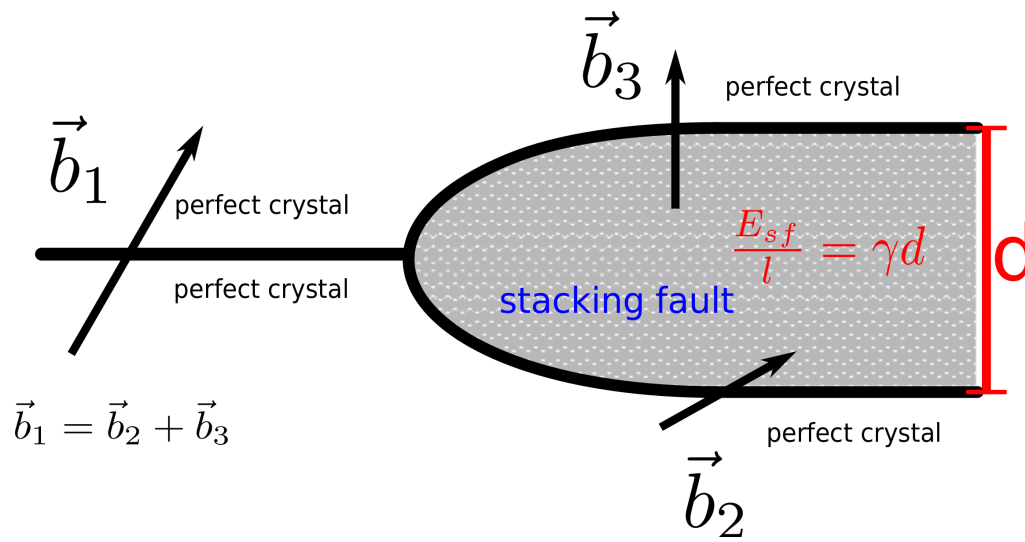


Figura 3.25: Dissociação de uma discordância perfeita em duas discordâncias parciais criando uma falha de empilhamento.

observe que do lado esquerdo temos uma discordância perfeita e que os átomos fora do caroço da discordância se encontram em seus sítios regulares da rede portanto temos cristal perfeito. A partir de um certo ponto a discordância perfeita se divide em duas discordâncias parciais. Os átomos envolvidos na criação das duas discordâncias parciais não são deslocados por um múltiplo do vetor de rede isto produz uma falha de empilhamento que está limitada pelas linhas das duas discordâncias parciais. Esta nova configuração formada pelas duas discordâncias parciais limitando uma falha de empilhamento pode ser vista como uma discordância com o caroço estendido. Observe na Figura (3.25) que o cristal fora do caroço estendido também tem a configuração de um cristal perfeito assim como ocorre ao redor de uma discordância perfeita. Devemos observar que a criação da falha de empilhamento tem um custo energético e por ser um defeito planar a energia de falha de empilhamento é escalada com a área, ou seja,

quanto maior a área da falha maior é a energia. A energia de formação da falha de empilhamento está representada pela letra γ na Figura (3.25). E agora é fácil ver que a dissociação de uma discordância perfeita em duas discordâncias parciais passa a depender também da energia da falha de empilhamento e que quanto maior for a distância d que separa as duas discordâncias parciais maior será a energia da discordância estendida. Assim temos que para uma dissociação ser favorável além de satisfazer a condição (3.27) deve também levar em conta o custo para a criação da falha de empilhamento. A dissociação de uma discordância perfeita cria duas discordâncias parciais que tem interação repulsiva entre elas, e se não fosse o custo para criar a falha de empilhamento, a separação d entre elas tenderia ao infinito. Desta forma, a falha de empilhamento funciona como um fator ligante entre as duas discordâncias parciais. Isto possibilita estimar uma distância de equilíbrio para a separação entre as duas discordâncias parciais, desde que seja conhecida a interação entre as discordâncias parciais e a energia de falha de empilhamento. Sabendo que a energia de interação entre as discordâncias parciais é inversamente proporcional a distância d entre elas e que a energia da falha de empilhamento limitada por elas é diretamente proporcional a d podemos escrever a energia por unidade de comprimento da discordância estendida como [64, 65]:

$$E_{estendida} \sim G(b_2^2 + b_3^2) + \gamma d + \frac{A}{d} \quad (3.31)$$

onde γd é a contribuição da falha de empilhamento e $\frac{A}{d}$ é a contribuição da interação entre as discordâncias parciais. A distância de equilíbrio será alcançada quando a soma dos dois últimos termos for mínima. Esta situação está ilustrada de maneira qualitativa na Figura (3.26) que mostra como a energia por unidade de comprimento da discordância estendida varia com a distância de separação entre as parciais. A reta na cor preta mostra a energia da falha de empilhamento a curva em vermelho mostra a variação da energia de interação entre as parciais e a curva em verde mostra a soma resultante das duas. Observe que quando d é muito grande a energia da falha de empilhamento se torna dominante. Desta forma a falha de empilhamento

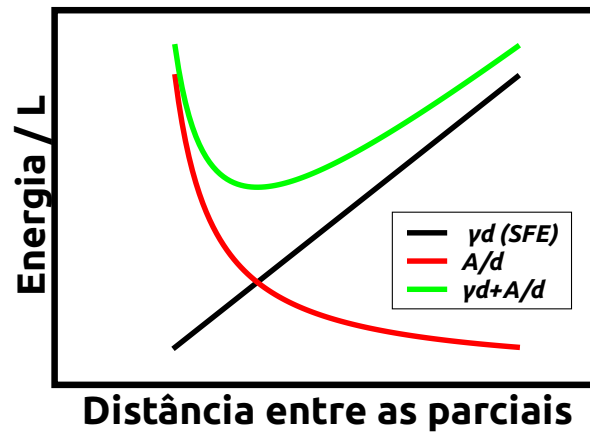


Figura 3.26: Distância de equilíbrio entre as parciais.

funciona como um fator ligante entre as duas parciais produzindo uma distância de equilíbrio entre as parciais [65, 110]. Esta condição de equilíbrio permite determinar a energia de falha de empilhamento γ medindo a distância de separação entre as parciais [65].

Até aqui a abordagem de discordâncias parciais e falhas de empilhamento ainda não levou em conta a estrutura cristalina do material. Usaremos como exemplo uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc). Esta escolha é puramente didática, pois a visualização da formação de falhas de empilhamento na fcc é mais fácil. Além disso, os conceitos aplicados à fcc podem facilmente ser transportados para outras estruturas cristalinas.

Primeiramente vamos observar que a estrutura cristalina da fcc é formada por empilhamento de planos $\{111\}$ assim como mostra a Figura (3.27). Observe que ao empilhar os planos na estrutura existem 3 posições possíveis para encaixa-los uns sobre os outros, assim como mostrado na Figura (3.27(d)). Se nomearmos cada uma destas posições por A , B e C teremos que o empilhamento correto da fcc é dado pela sequência:

$$\dots ABCABCABC \dots$$

A falha de empilhamento recebe este nome porque ela caracteriza por uma quebra desta sequência. Uma das maneiras de criar uma falha de empilhamento é a partir de escorregamento de

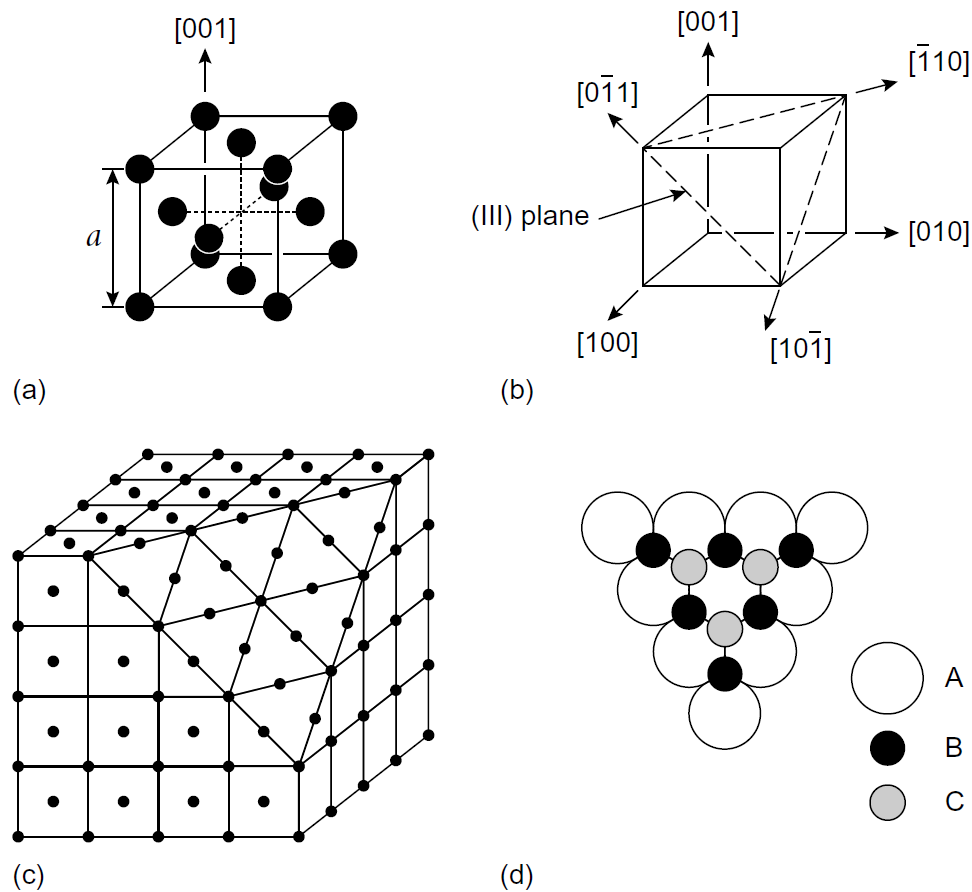


Figura 3.27: Estrutura cristalina cúbica de face centrada: (a) célula unitária, (b) mostra o plano (111) e as direções principais, (c) arranjo dos átomos no plano (111) e (d) mostra como os planos são empilhados uns sobre os outros, cada plano forma uma camada resultando em um empilhamento ABC. Figura retirada da referência [65]

planos atômicos por um vetor deslocamento com magnitude menor que um vetor de rede. De fato, é exatamente este tipo de escorregamento que ocorre na dissociação de uma discordância perfeita em duas discordâncias parciais. Para ilustrar esta situação na estrutura fcc considere a Figura (3.28). Considere um escorregamento de uma camada B sobre uma camada A . Observe que se este escorregamento fosse provocado por uma discordância perfeita os átomos na posição B teriam que se deslocar pelo vetor de Burgers \vec{b}_1 , terminando novamente em posições do tipo B . Observe que tal deslocamento obrigaria os átomos da camada B a passarem muito próximos dos topos dos átomos da camada A . Do ponto de vista energético é mais

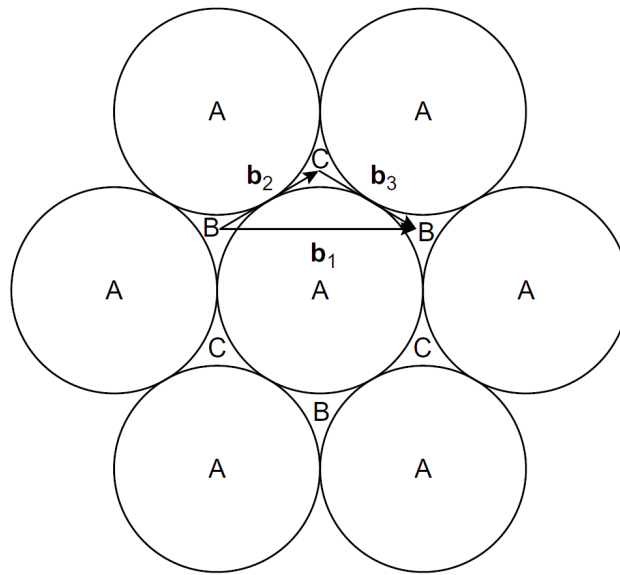


Figura 3.28: Escorregamento de planos $\{111\}$ da fcc. Figura retirada da referência [65]

fácil que os átomos da camada B se desloquem passando primeiramente pelas posições da camada C e só depois para a posição B . Note que para executar tal movimento de zig-zag os átomos da camada B devem se movimentar nas direções dos vetores parciais \vec{b}_2 e \vec{b}_3 . Como a energia elástica por unidade de comprimento de uma discordância é proporcional ao quadrado do módulo do vetor de Burgers vamos comparar o módulo b_1 com o módulo b_2 e b_3 em uma estrutura fcc. A dissociação na fcc é dada pela seguinte reação [64]:

$$\vec{b}_1 \rightarrow \vec{b}_2 + \vec{b}_3 \quad (3.32)$$

$$\frac{a}{2}[10\bar{2}] \rightarrow \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] + \frac{a}{6}[11\bar{2}] \quad (3.33)$$

Calculando o módulo ao quadrado do vetor de Burgers \vec{b}_1 , temos

$$b_1^2 = \frac{a^2}{4}(1^2 + 1^2 + 0) = \frac{a^2}{2}. \quad (3.34)$$

Agora calculando a soma dos módulos dos vetores parciais obtemos:

$$b_2^2 + b_3^2 = \frac{a^2}{36}(2^2 + 1^2 + 1^2) + \frac{a^2}{36}(1^2 + 1^2 + 2^2) = \frac{a^2}{3}. \quad (3.35)$$

Como esperado a soma dos quadrados dos módulos dos vetores de Burgers parciais tem valor

menor do que o módulo do vetor de Burgers b_1 . Portanto, do ponto de vista da teoria elástica, a reação é favorável por reduzir a energia.

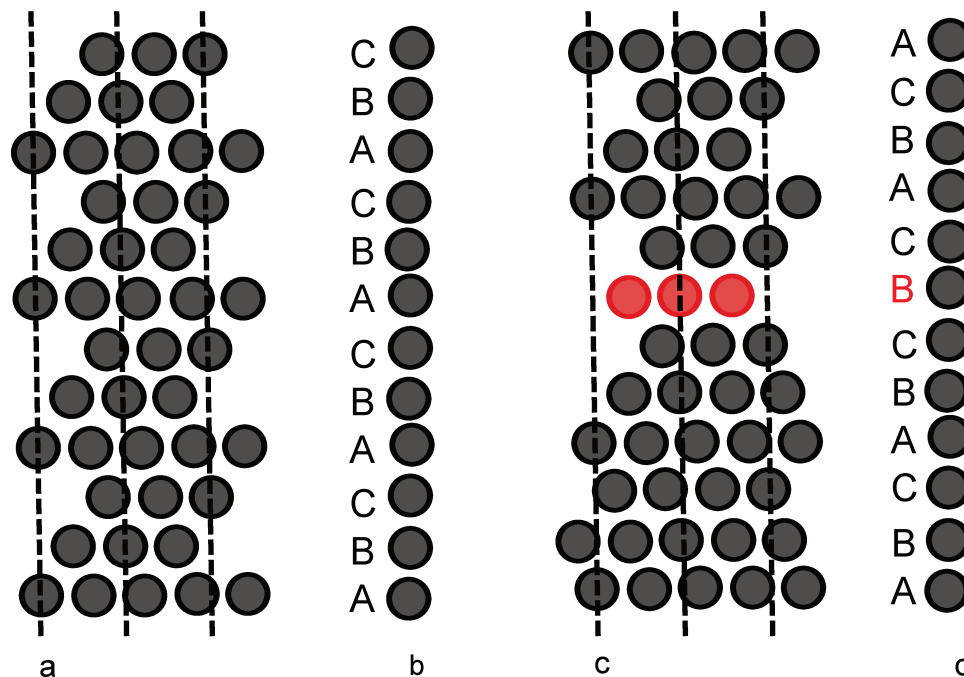


Figura 3.29: (a) e (b) mostram o empilhamento correto da fcc (c) e (d) mostram que uma camada B aparece no lugar de uma camada A , caracterizando uma falha de empilhamento. Figura retirada da referência [112].

A Figura (3.29) mostra como a falha de empilhamento quebra a sequência de empilhamento correto. Partes (a) e (b) mostram como é a sequência de empilhamento correto $\dots ABCABCABC \dots$. Por outro lado (c) e (d) mostram como uma quebra nesta sequência resultando em $\dots ABCABC:BCABC \dots$. No empilhamento correto, depois de uma camada C devemos ter uma camada A . Neste último caso, no entanto, a sequência foi quebrada com uma camada B no lugar de uma camada A .

3.6 Discordância em estruturas similares ao do gelo I_h

3.6.1 Discordâncias em estruturas hexagonais

Nesta seção serão discutidos algumas características de discordâncias em estruturas similares ao do gelo I_h . Como já discutimos anteriormente a estrutura cristalina do gelo é uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita. Por isso vamos primeiramente expor algumas características da estrutura hexagonal. A estrutura *hexagonal de agrupamento compacto (hcp)*, como é comumente conhecida, é muito comum em metais [64,65]. Esta estrutura é um pouco mais complicada do que as estruturas cúbicas, mas ela pode ser facilmente descrita pela sua sequência de empilhamento. Para isso será necessário definir alguns parâmetros e nomenclaturas. Primeiramente vamos considerar a estrutura cristalina mostrada na Figura (3.30). A parte (a) do lado esquerdo mostra a célula primitiva com os parâmetros de rede a e c . O lado direito mostra uma célula hexagonal construída a partir de 3 células primitivas. Esta estrutura cristalina é comumente descrita baseada em índices de Miller-Bravais que consiste em 4 vetores de rede dados por a_1 , a_2 , a_3 e c como mostrados na Figura (3.30(a)). Alguns planos da hcp recebem nomes específicos entre eles [65]:

Plano basal	(0001)
Plano prismático: primeira ordem	(1 $\bar{1}$ 00), ($\bar{1}$ 100), etc
Plano prismático: segunda ordem	(11 $\bar{2}$ 0), ($\bar{2}$ 110), etc
Plano piramidal: primeira ordem	(10 $\bar{1}$ 0), ($\bar{1}$ 011), etc
Plano piramidal: segunda ordem	(11 $\bar{2}$ 2), ($\bar{1}\bar{1}$ 22), etc

Alguns destes planos podem ser visualizados na Figura (3.32).

Assim como a fcc a hcp também pode ser descrita como uma sequência de camadas e a Figura (3.30(b)) mostra como este empilhamento é feito. A hcp é formada pelo empilhamento de planos (0001), ou seja, planos basais. No empilhamento ideal há somente duas posições ocupadas tal que a sequência correta de empilhamento é descrita por

$$\dots ABABABABABAB \dots$$

Podemos abordar agora alguns aspectos de discordâncias nesse tipo de estrutura. Primeiro vale ressaltar que há diversos metais importantes que possuem estruturas cristalinas hexago-

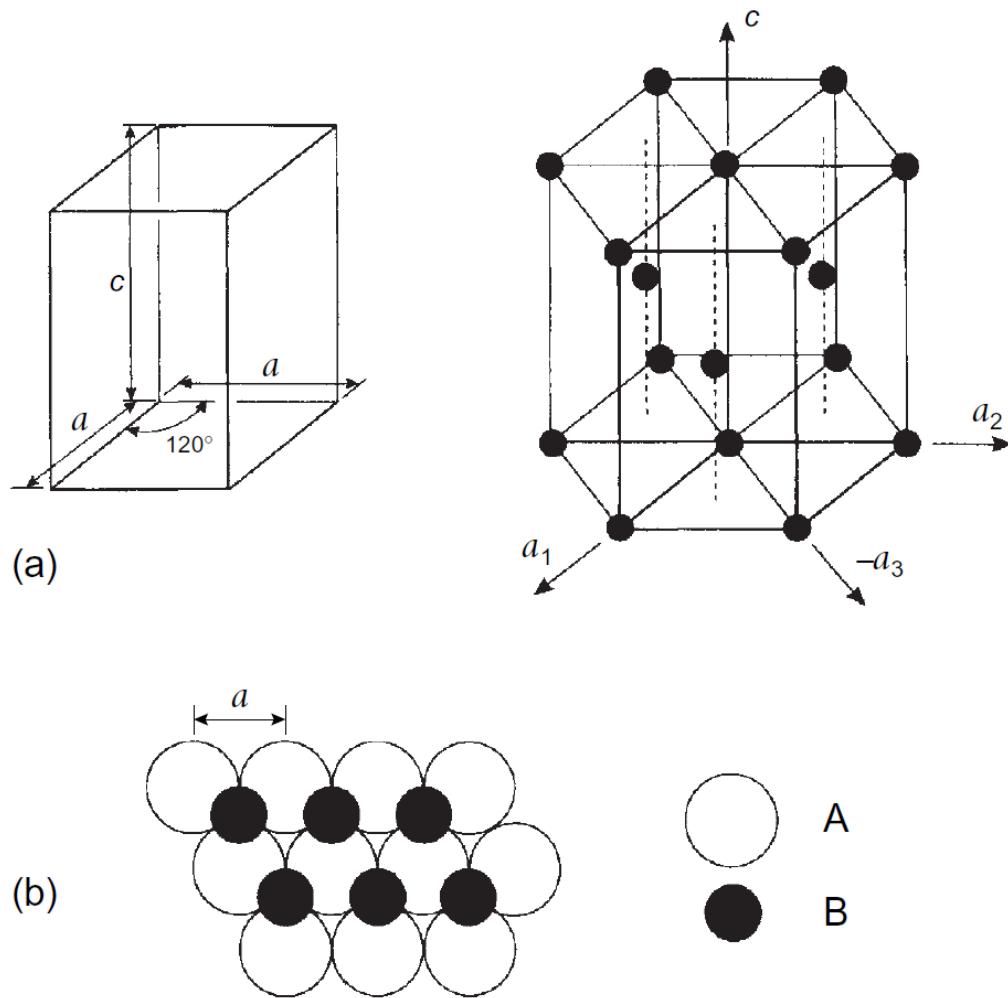


Figura 3.30: Estrutura cristalina hexagonal de agrupamento compacto em (a) mostra a célula unitária e o arranjo hexagonal dos átomos em (b) mostra que o empilhamento correto da hcp é alternado entre uma camada *A* e uma camada *B*. Figura retirada da referência [65]

nais e que o conhecimento sobre discordâncias em cristais hexagonais veio da observação de discordâncias nestes materiais. Alguns exemplos são Ti, Zr, Mg, Co, Zn, Cd e etc. Como já vimos a energia elástica de uma discordância é proporcional ao quadrado do módulo do vetor de Burgers. Por este motivo, as discordâncias tendem a ser formadas e são mais estáveis em planos que garantem um vetor de Burgers mais curto. Estes planos são os de maior densidade atômica e em geral coincidem com o plano de escorregamento. Além disso, a direção preferencial de movimento é a direção que tem o menor vetor de translação da rede,

conhecidas como *direções de escorregamento*. A combinação dos planos de escorregamento com as direções de escorregamento são conhecidos como já mencionados como *sistemas de escorregamento*. Mostraremos agora os principais sistemas de escorregamento para materiais que possuem estruturas cristalinas hexagonais. A Figura (3.31) mostra uma comparação simplificada entre dois sistemas de escorregamento diferentes. Em (a) mostramos um plano com maior densidade atômica, ou seja, onde a distância que os átomos devem se deslocar entre um vale e outro é menor. Por outro lado, (b) mostra um plano com menor densidade atômica. Com isso a distância sobre a qual os átomos devem se mover é maior, dificultando o processo. A Figura (3.32) mostra os sistemas de escorregamento para hcp. O sistema de escorregamento

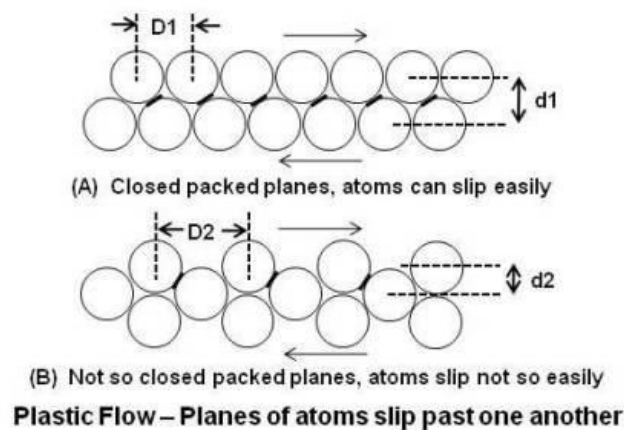


Figura 3.31: Escorregamento de planos. Fonte: <http://practicalmaintenance.net/?p=1135>

dominante é o sistema de escorregamento formado pelo plano basal e direções cristalinas a_1 , a_2 e a_3 . As direções preferenciais de escorregamento são perpendiculares ao eixo c , e não produzem deformação ao longo do eixo c [64,65,114]. Em altas temperaturas escorregamentos em direções $[11\bar{2}3]$ passam a ser possíveis e então uma deformação nos eixos $\langle c + a \rangle$ pode ocorrer e os planos de escorregamento que possuem estas direções é o piramidal de primeira ordem $\{10\bar{1}1\}$ e o piramidal de segunda ordem $\{11\bar{2}2\}$ [113, 115, 116].

Uma vez que o sistema de escorregamento no plano basal é o mais significativo aqui focamos às discordâncias neste plano. Diversas observações de metais que possuem estrutura cristalina

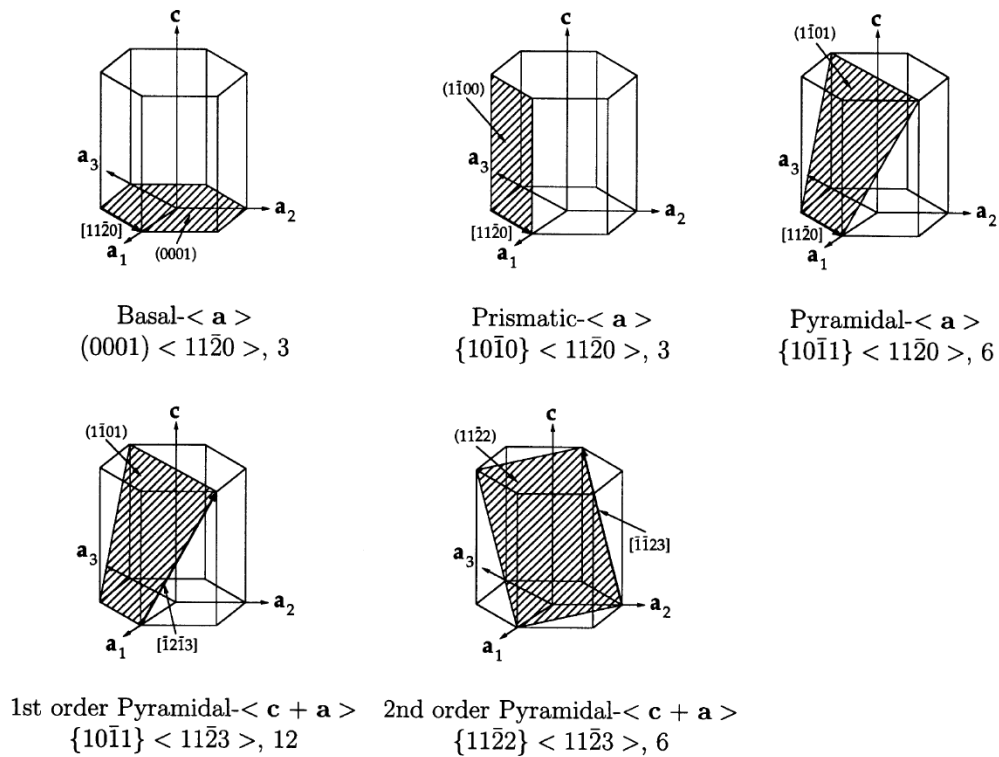
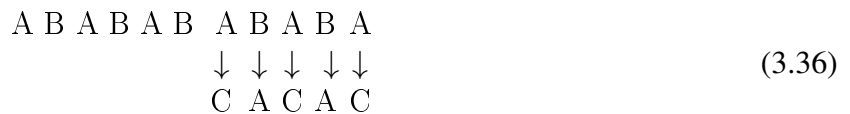


Figura 3.32: Sistemas de escorregamento para a hcp. Figura retirada da referência [113]

hexagonal tem demonstrado a que energia de falha de empilhamento formada no plano basal é baixa. Isto indica que discordâncias criadas neste plano tendem a se dissociar em duas parciais limitando uma falha de empilhamento. Há três tipos de falhas distintas que podem ser criadas nesta estrutura sem afetar as distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos dos átomos que estão adjacentes à falha de empilhamento [64, 65, 115]. A primeira delas pode ser feita somente por deslizamento de camadas como indicado abaixo:



Resultando no seguinte empilhamento



A segunda falha é criada removendo uma camada B acima de uma camada A



e em sequência deslizando as camadas acima da camada A por um deslocamento de $\frac{1}{3}[\bar{1}100]$,



que resulta em



A terceira falha pode ser obtida adicionando uma camada C entre as camadas A e B resultando na seguinte sequência:



Agora vamos utilizar a Figura (3.33) para exemplificar o tipo de reação de dissociação de discordâncias perfeitas em discordâncias parciais na estrutura hcp. Primeiramente observaremos que as posições A , B , C e S são posições regulares da rede hcp enquanto que a posição σ não é. Desta forma, olhando apenas para o plano basal, temos que discordâncias perfeitas

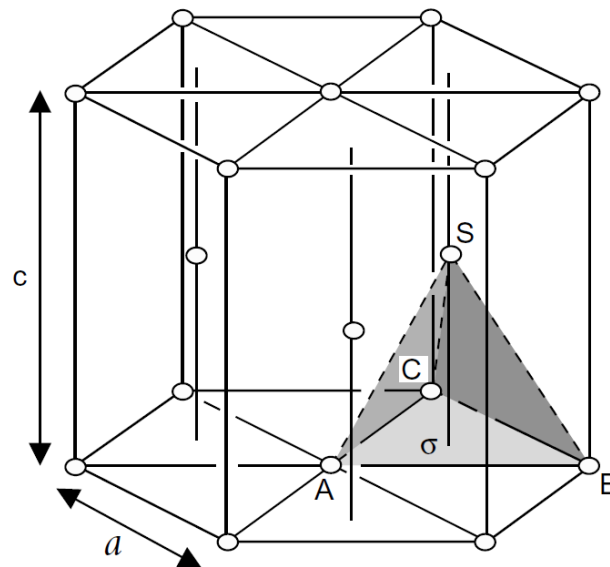


Figura 3.33: Vetores se Burgers para uma estrutura hexagonal de agrupamento compacto. Figura retirada da referência [65].

teriam vetores de Burgers dado por: \vec{AB} , \vec{AC} e \vec{BC} . Um exemplo de reação de dissociação de

discordâncias perfeitas em duas parciais nesta estrutura seria [65, 116]:

$$\overrightarrow{AB} \rightarrow \overrightarrow{A\sigma} + \overrightarrow{\sigma B}. \quad (3.42)$$

Esta mesma reação descrita pelos índices de Miller-Bravais pode ser dada por:

$$\frac{1}{3}[11\bar{2}0] \rightarrow \frac{1}{3}[10\bar{1}0] + \frac{1}{3}[01\bar{1}0] \quad (3.43)$$

$$b^2 : a^2 \quad \frac{a^2}{3} \quad \frac{a^2}{3},$$

mostrando que a reação é favorável.

3.6.2 Discordâncias na rede cúbica do diamante

A estrutura do diamante é formada por duas redes fcc interpenetrantes, uma deslocada da outra por $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ de tal forma que esta rede pode ser reproduzida com uma fcc de base dois. A célula primitiva está mostrada na Figura (3.34(a)). Os vetores primitivos associados a este rede permanecem os mesmos para uma única rede fcc. Assim, os vetores de Burgers de discordâncias perfeitas para a rede cúbica do diamante são os da fcc convencional [64]. Dos

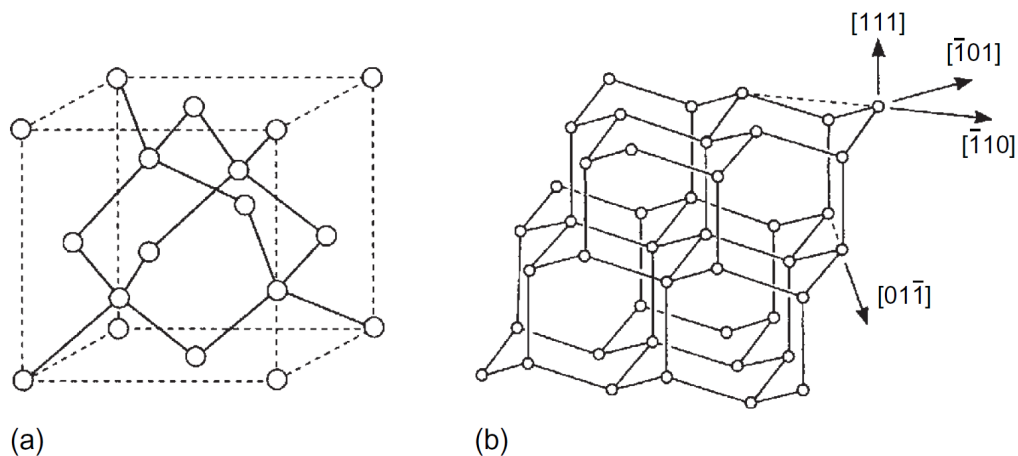


Figura 3.34: (a) Mostra a célula primitiva da rede cúbica do diamante. (b) Mostra o arranjo tetraédrico das ligações e as principais direções cristalinas. Figura retirada da referência [65].

materiais que possuem este tipo de estrutura cristalina, o silício é o caso mais amplamente estudado [65].

Apesar de ter redes cristalinas diferentes há muitas semelhanças entre as estruturas de discordâncias no gelo I_h e no silício. A primeira das semelhanças pode ser observada na Figura (3.34(b)). A estrutura do diamante tem um padrão de ligação entre os primeiros vizinho tetraédrico assim como no gelo I_h . A segunda semelhança pode ser vista na Figura (3.35), que mostra que o silício também tem um empilhamento de bicamadas muito semelhante ao empilhamento no gelo I_h . A Figura (3.35) mostra uma projeção da rede cúbica do diamante

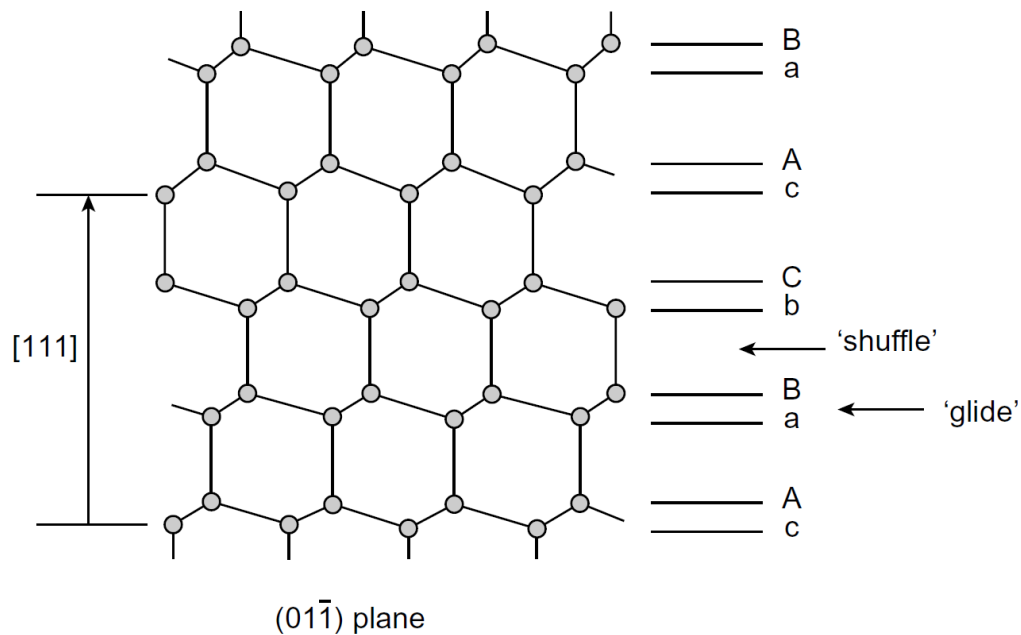


Figura 3.35: Projeção no plano $(01\bar{1})$ da estrutura do diamante mostrando o empilhamento em bicamadas e as posições do plano shuffle e glide. Figura retirada da referência [65].

no plano $(01\bar{1})$. Nesta visão fica evidente que a estrutura do diamante é formada pelo empilhamento de planos (111) formando bicamadas muito semelhantes às observadas na estrutura do gelo I_h . O plano que separa duas bicamadas é conhecido como *glide* e o plano que corta uma bicamada ao meio é conhecido como *shuffle*. A sequência correta de empilhamento das bicamadas é dada por:

$$\cdots AaBbCcAaBbCcAaBbCc \cdots \quad (3.44)$$

Pelo fato de não existir uma falha de empilhamento nos planos shuffle, a dissociação de dis-

cordâncias perfeitas ocorre nos planos glide [64, 65]. Discordâncias perfeitas tendem a ser formadas no planos $\{111\}$ com vetor de Burgers $\frac{1}{2}[110]$ e com uma inclinação de 60° em relação a linha [65]. Esta discordância ficou conhecida como discordância 60° , e devido à baixa energia de falha de empilhamento ela tende a se dissociar em duas discordâncias parciais que ficaram conhecidas como parciais 30° e 90° . A estrutura da discordância parcial 30° para o

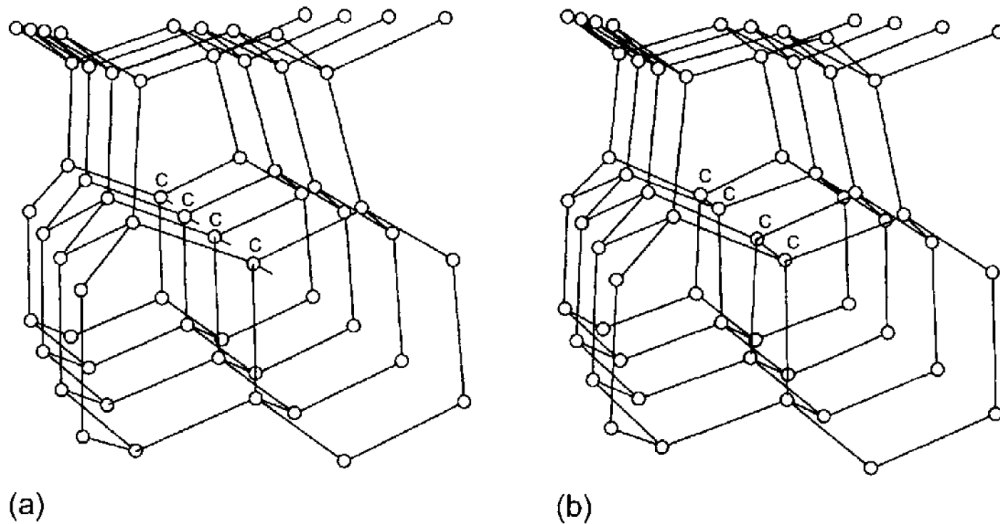


Figura 3.36: Em (a) configuração do caroço da discordância parcial 30° mostrando que há ligações rompidas e em (b) mostra a reconstrução deste caroço refazendo as ligações quebradas. Figura retirada da referência [65].

silício pode ser vista na Figura (3.36) observe que em (a) os átomos que fazem parte do caroço da discordância apresentam uma ligação quebrada. No entanto, estas discordâncias tendem a passar por um processo de *reconstrução* para refazer as ligações quebradas obtendo a estrutura que está mostrada em (b) [63–65, 117–120] veremos que este processo também ocorre para as discordâncias parciais no gelo I_h .

Capítulo 4

Simulação computacional de discordâncias

4.1 Abordagem por cálculos de primeiros princípios

Os métodos utilizados para obtenção dos resultados desta Tese são baseados na simulação computacional de sistemas físicos a partir de um modelo. Com o aperfeiçoamento da tecnologia na criação de super computadores, a simulação tem contribuído cada vez mais para o desenvolvimento da ciência em várias áreas do conhecimento. A física do estado sólido, a ciência dos materiais e a química são exemplos de áreas que foram fortemente beneficiadas com o aperfeiçoamento dos métodos computacionais [121–125]. Dentre os vários métodos computacionais existentes, nesta Tese foram usados métodos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Esta teoria tem cada vez mais ganhado espaço na abordagem de problemas em física, química e diversas áreas da engenharia e a sua importância foi reconhecida em 1998 quando Walter Kohn, o principal desenvolvedor dos fundamentos de DFT, foi laureado com o prêmio Nobel [126]. O grande triunfo de DFT é que esta teoria consegue escrever a energia do estado fundamental de um sistema composto por N elétrons apenas em função da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ que possui 3 variáveis, evitando ter que tratar diretamente com a função de onda deste sistema que possui $3N$ variáveis (se não for considerado a variável de spin) [127]. Mesmo com tamanha simplificação, métodos de primeiros princípios, também

conhecidos como *ab initio*, são muito mais caros computacionalmente do que métodos clássicos como Dinâmica Molecular e Monte Carlo clássico. Apesar de ser computacionalmente mais cara, a metodologia baseada em DFT permite obter uma descrição do sistema físico com uma riqueza de detalhes que outros métodos clássicos não conseguem obter. E além disso, ainda é possível realizar “experimentos” computacionais que não são possíveis de serem realizados com as técnicas experimentais existentes hoje. Tendo isso em vista, esta metodologia se encaixa muito bem na determinação de estruturas de discordâncias que é o objetivo central desta Tese. Métodos de simulação como Dinâmica Molecular e Monte Carlo clássico não seriam eficazes na determinação do comprimento das ligações e do ângulo entre as ligações H-O-H das moléculas de água. Por outro lado, uma abordagem experimental para tratar este tipo de problema seria de difícil implementação ou talvez impossível pois o isolamento de uma discordância, ou seja, tratar uma discordância na ausência de outros defeitos cristalinos em um cristal real é uma tarefa impraticável. Usando cálculos de DFT foi possível obter os ângulos e comprimento das ligações das moléculas adjacentes ao caroço das discordâncias.

Um completo desenvolvimento teórico da metodologia usada foge do escopo deste trabalho, mas aqui será descrita brevemente a base teórica da metodologia de DFT e algumas informações necessárias para a reprodução dos nossos resultados usando esta mesma metodologia. O leitor interessado em saber mais sobre os fundamentos de DFT poderá consultar diversos e excelentes textos que tratam do assunto [121, 127–130].

4.2 Fundamentos de DFT

Sistemas em nível atômico e molecular são regidos pelos princípios e leis da mecânica quântica, cuja equação fundamental é a equação de Schrödinger. Entretanto, a solução para ela pode ser obtida de forma exata apenas para sistemas extremamente simples [130]. Assim, sistemas com mais elétrons do que os átomos hidrogenóides não apresentam solução analítica

exata. Métodos aproximados e soluções numéricas são as saídas inevitáveis para resolver os problemas mais complexos, e o fazem em geral, de maneira satisfatória. Dado o Hamiltoniano para sistemas multi-eletrônicos, a equação de Schrödinger não relativística dependente do tempo é:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\{\vec{r}_i\}; t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\{\vec{r}_i\}; t), \quad (4.1)$$

onde a função de onda é escrita como $\psi(\{\vec{r}_i\}; t) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; t)$ na qual as coordenadas de spin da i -ésima partícula estão inseridas no conjunto de coordenadas denotada por \vec{r}_i . Um Hamiltoniano adequado para sistemas multi-eletrônicos e multi-nucleares pode ser escrito no sistema de unidades atômicas, em que $\hbar = m_e = e = 1$, da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_N \quad (4.2)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (4.3)$$

onde foram usadas letras minúsculas para variáveis relativas aos elétrons e as maiúsculas para os núcleos. De forma a buscar correlações eletrônicas descritas satisfatoriamente, as interações coulombianas elétron-elétron são os termos de muitos corpos em que reside boa parte das aproximações hoje utilizadas. Para um sistema atômico podemos separar esse Hamiltoniano em duas partes: uma levando em consideração a parte eletrônica e a outra, a nuclear. Se levarmos em conta que a massa do núcleo é muito maior que a do elétron, então o único termo suficientemente pequeno de (4.3) para $M_I \rightarrow \infty$ e que pode ser considerado como uma perturbação, é o termo de energia cinética nuclear. Assim,

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_N, \quad (4.4)$$

onde,

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e. \quad (4.5)$$

A interpretação física dessa aproximação, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer, é de que ao menor movimento nuclear, os elétrons instantaneamente se rearranjam de forma a recuperar a estrutura eletrônica para a nova configuração nuclear [121,127,128]. Por outro lado, as variações sentidas pelos núcleos devido o movimento eletrônico podem ser negligenciadas, de modo que podemos considerar os núcleos fixos e desacoplados do movimento eletrônico. Dessa forma, resolve-se a equação de Schrödinger para o Hamiltoniano eletrônico para uma dada configuração nuclear.

De acordo com o princípio variacional, a energia do estado fundamental do sistema é um mínimo variacional para a classe de funções $|\varphi\rangle$ escolhida. Assim $E = E[\varphi]$ é um limite superior para a energia exata [127,130]. Assim, para qualquer estado onde E_0 é a energia do estado fundamental tem-se que:

$$E[\varphi] \geq E_0, \quad (4.6)$$

onde a energia do sistema será dada pelo valor esperado do Hamiltoniano,

$$E[\varphi] \equiv \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (4.7)$$

Dada a impossibilidade de se resolver analiticamente e de forma exata sistemas multi-eletrônicos, ex. moleculares, recorre-se constantemente a aproximações.

Aqui descreveremos um método de resolver o problema multi-eletrônico, chamado de Teoria do Funcional da Densidade (DFT), cuja grandeza fundamental é a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Dada uma configuração nuclear o método de DFT consiste em encontrar a densidade eletrônica que minimize a energia do sistema. Dessa forma, em vez de resolvermos um problema de N elétrons utilizando-se de $3N$ coordenadas espaciais, resolvemos a densidade eletrônica com dependência de 3 coordenadas espaciais [127,128,130]. Dessa forma, a teoria do funcional da densidade é atualmente o método escolhido para o estudo de propriedades estruturais, eletrônicas e dinâmicas em ciência dos materiais, pois fornece a possibilidade de que sistemas

relativamente grandes com centenas de átomos sejam abordados em detrimento de outros métodos de primeiros princípios [127, 130]. Neste trabalho, por exemplo, foram usadas células de até 384 moléculas de água que corresponde a 1152 átomos [131].

Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn publicaram o artigo intitulado "*Inhomogeneous Electron Gas*" [132] que lançou os alicerces da DFT e fez com que Walter Kohn fosse agraciado com o Prêmio Nobel de Química de 1998. Nesse trabalho, foram apresentados dois teoremas que formam a base para o desenvolvimento da DFT.

Teorema 4.1 *O potencial externo $v(r)$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$.*

Teorema 4.2 *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata,*

$$E_0[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (4.8)$$

Os teoremas acima apresentados constituem o arcabouço fundamental para a DFT. Eles estabelecem que a energia é um funcional da densidade, cujo mínimo é dado quando a densidade $\rho(\vec{r})$ equivale à exata. Além disso, o potencial externo $v(r)$ é funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, ou seja, o potencial externo em questão determina unicamente a densidade [127, 128, 130]. Assim, para um sistema multiatômico, a solução eletrônica será dada pela densidade eletrônica correspondente ao potencial externo gerado pela configuração nuclear. Portanto, com a junção dos dois teoremas tem-se que, dada a relação única entre o potencial externo e a densidade $\rho(\vec{r})$, a densidade exata para um dado arranjo nuclear é aquela que gera o mínimo de energia [127, 128, 130]. O grande problema da DFT consiste justamente no fato de que não se sabe como construir, por meio de primeiros princípios, a dependência do funcional da densidade $\rho(\vec{r})$ exata. Desta maneira é necessário recorrer a métodos aproximados e os mais conhecidos são: Aproximação Local da Densidade (LDA, do inglês *Local Density Appro-*

imation) e Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*) [127, 130].

Para resolver o problema de encontrar a densidade para o sistema de muitos elétrons interagentes, em 1965 Kohn e Sham [133] demonstraram que existe uma equivalência entre as densidades eletrônicas do sistema real e de um sistema modelo de elétrons não interagentes submetidos ao potencial efetivo, V_{ef} . Dessa forma, obtém-se a densidade eletrônica desse sistema não interagente fictício e a correlaciona com a do sistema real.

A densidade do sistema não-interagente pode expressa em termos dos orbitais $\psi_i(\vec{r})$ para um elétron, conhecidos como os orbitais de Kohn-Sham(KS) [127, 128, 130, 133],

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (4.9)$$

onde a soma é realizada para todos os N elétrons. Como não se sabe a densidade $\rho(\vec{r})$ exata, de acordo com o segundo teorema de Hohenberg e Kohn apresentado acima a energia será

$$E_{DFT} = \min_{\rho(\vec{r})} E[\rho(\vec{r})] \quad (4.10)$$

Além de expressar o funcional da energia em termos da densidade, pode-se fazê-lo em termos dos orbitais de um elétron, devido à equação (4.9):

$$E_{DFT} = \min_{\psi_i} E^{KS}[\{\psi_i\}, \{\vec{R}_N\}] \quad (4.11)$$

em que E_{KS} pode ser escrito como

$$\begin{aligned} E_{KS} &= \sum_i^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(\frac{-\nabla^2}{2} \right) \psi_i(\vec{r}) d^3r + \int V_{ef}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (4.12)$$

em que $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ contém as energias de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $[\rho(\vec{r})]$. Esse termo é universal, mas sua forma funcional exata não é conhecida.

Reescreve-se a equação (4.12) considerando o funcional de energia da seguinte forma [127]:

$$E_{KS} = \int V_{ef}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + T_0[\rho(\vec{r})] + \quad (4.13)$$

$$+ \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

e usa-se o princípio variacional tomando a variação de $E[\rho(\vec{r})]$ com o vínculo da conservação da carga total do sistema

$$\int \rho(\vec{r})d^3r = N \quad (4.14)$$

De acordo com a proposição dada pela equação (4.11) e o vínculo acima, tem-se que:

$$\delta \left(E^{DFT}[\rho] - \lambda \left[\int \rho(\vec{r})d^3r - N \right] \right) = 0 \quad (4.15)$$

que resulta em

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + \frac{\delta V(\vec{r})}{\delta\rho} + V(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} - \lambda \right\} d^3r = 0 \quad (4.16)$$

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V(\vec{r}) + v_{xc}[\rho] - \lambda \right\} d^3r = 0, \quad (4.17)$$

onde (4.14) $v_{xc}[\rho]$ é o potencial de troca-correlação, dado por

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}. \quad (4.18)$$

Para uma variação arbitrária da densidade dada pela equação (4.9), a solução da equação (4.17) pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger para uma partícula submetida ao potencial efetivo de Kohn-Sham (v^{KS}):

$$\hat{h}^{ks}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \rightarrow \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{v}^{KS}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (4.19)$$

ou

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V(\vec{r}) + v_{xc}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}). \quad (4.20)$$

Das equações (4.19) e (4.20) tem-se que v^{KS} depende da densidade ρ e esta por sua vez depende do potencial v^{KS} , devido à definição da densidade dada pela equação (4.9). Dessa forma, a

solução da equação de Kohn-Sham se apresenta como um esquema autoconsistente, que pode ser resumido pelo fluxograma mostrado na Figura (4.1) [127]. Além dessa autoconsistência, temos que v^{KS} depende do potencial de troca-correlação v_{xc} [127, 128, 130]. Todos os termos da equação (4.20) podem ser calculados de forma exata, exceto $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$ obtido a partir da equação (4.18) para o qual a DFT não fornece uma forma explícita, demonstrando apenas que existe uma expressão universal para a energia de troca-correlação E_{xc} dada por

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3 r. \quad (4.21)$$

É na determinação desse termo que entram os métodos aproximados conhecidos como LDA e GGA [127, 130], que serão discutidos a seguir.

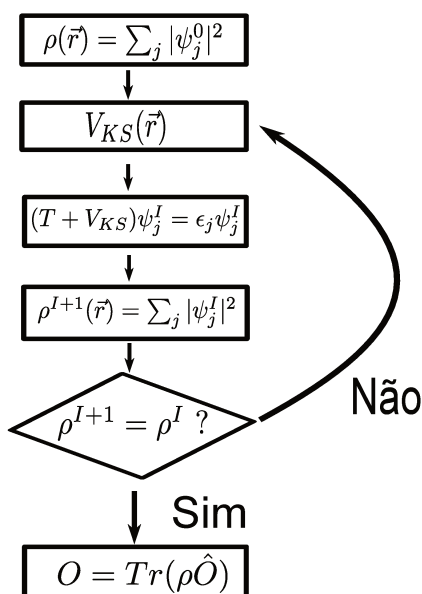


Figura 4.1: Demonstração do ciclo autoconsistente para resolver a equação de Kohn-Sham até o cálculo dos observáveis $O = O[\rho]$.

Para obtermos o valor da energia total do sistema em função dos autovalores ϵ_i , faremos uso das equações de KS (4.19). Multiplicando à esquerda da equação (4.20) por ψ_i^* e integrando em todo espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados, teremos para função de onda

normalizada ($\int \psi_i^* \psi_i d^3r = 1$) [127]:

$$\sum_i^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V(\vec{r}) + v_{xc}[\rho] \right) \psi_i(\vec{r}) d^3r \quad (4.22)$$

$$= \sum_i^N \int \varepsilon_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d^3r \quad (4.23)$$

que resulta em

$$\begin{aligned} T_0[\rho(\vec{r})] + \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + \int \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \\ + \int v_{xc}[\rho] \rho(\vec{r}) d^3r = \sum_i^N \varepsilon_i \end{aligned} \quad (4.24)$$

Se compararmos a equação acima com o funcional de energia semelhante à equação (4.14):

$$\begin{aligned} E[\rho] = \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + T_0[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \\ + \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho] d^3r \end{aligned} \quad (4.25)$$

obteremos que a energia escrita em função dos autovalores ε_i é dada por [127]:

$$E[\rho] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int \rho(\vec{r}) \{ \varepsilon_{xc}[\rho] - v_{xc} E \rho \} d^3r. \quad (4.26)$$

4.2.1 Aproximação da densidade local

A base da LDA, está em considerar a energia de troca-correlação E_{xc} para um sistema de densidade $\rho(\vec{r})$ como sendo a energia de troca-correlação para um gás de elétrons uniforme, que é conhecida de forma precisa [130, 134]. Ela supõe ainda que a densidade $\rho(\vec{r})$ varia suavemente nas proximidades de \vec{r} tal que a energia de troca-correlação de um elétron em um dado ponto depende apenas da densidade eletrônica local [127, 130]. Devido esta localidade as interações de dispersão não são bem descritas. Na LDA a energia de troca-correlação é escrita como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (4.27)$$

onde o potencial v_{xc}

$$v_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{d}{d\rho(\vec{r})} (\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]). \quad (4.28)$$

Uma das sugestões para o cálculo da E_{xc} , é separar os termos de troca (que para o caso do gás homogêneo pode ser obtido facilmente) e de correlação, e assim teremos:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \{ \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \} d^3r. \quad (4.29)$$

4.2.2 Aproximação do gradiente generalizado

Em sistemas que apresentam inhomogeneidades significativas na densidade eletrônica ρ , métodos baseados na aproximação local da densidade (LDA) não oferecem a precisão desejada, como ocorre para a maior parte das aplicações na química e na biologia [127,130]. Um avanço no sentido de resolver essas pendências consiste em introduzir a dependência com o gradiente da densidade ($\nabla\rho(\vec{r})$) na expressão do funcional dado pela equação (4.21). Para um sistema de camada aberta, esse funcional pode ser genericamente escrito da seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d^3r \quad (4.30)$$

Também no formalismo da GGA, o funcional E_{xc}^{GGA} é geralmente dividido em duas partes, uma contendo os termos do funcional de troca E_x^{GGA} e a outra, do funcional de correlação E_c^{GGA} .

Existem também os chamados funcionais híbridos, que são formados a partir de uma mistura de uma fração do termo de troca de Hartree-Fock no funcional de troca da DFT, a partir de dados experimentais para sistemas moleculares conhecidos, contendo parâmetros ajustáveis. O uso desses funcionais faz com que alguns autores questionem a DFT como sendo um método de primeiros princípios [127,130].

4.3 Método das ondas planas

O teorema de Bloch afirma que, para uma rede periódica, a função de onda ψ deve obedecer

a periodicidade da rede de tal forma que pode ser expressada pela seguinte equação [121, 127, 128, 135]:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.31)$$

onde $u_{\vec{k}}$ é uma função periódica que obedece a periodicidade da rede de tal maneira que

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}), \quad (4.32)$$

onde \vec{R} é um vetor de translação da rede e \vec{k} é um vetor do espaço recíproco. Uma vez que $u_{\vec{k}}$ é uma função periódica ela pode ser expandida em termos de ondas planas [128, 135]:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (4.33)$$

onde \vec{G} é um vetor de translação da rede recíproca dado por $\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$, onde que \vec{b}_i são vetores primitivos da rede recíproca e m_i são números inteiros. Sendo assim, a função de onda dada pela equação (4.31) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (4.34)$$

Veja que esta função de onda depende de uma base de ondas planas que é dimensionada por infinitos vetores da rede recíproca \vec{G} . A rigor, para a determinação da função de onda seria necessário efetuar uma soma com infinitos termos. Na prática pode-se determinar um número finito de ondas planas adequado. Para isso, é necessário observar que a equação (4.34) pode ser interpretada como uma solução da equação de Schrödinger com energia cinética dada por [128, 135]:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2. \quad (4.35)$$

Então, na prática o que se faz é determinar uma energia máxima conhecida como energia de corte E_{cut} e a partir desta energia obtém-se o número de ondas planas dado por:

$$G_{cut}^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E_{cut}. \quad (4.36)$$

O método das ondas planas tem uma grande utilidade do ponto de vista prático, pois este garante a convergência dos resultados quanto maior for o número de ondas planas escolhido para descrever o sistema [121, 127–129, 135]. Entretanto, deve-se observar que, quanto maior o número de ondas planas, mais cara computacionalmente ficará a simulação. Tendo isso em vista é necessário uma escolha adequada para obter o melhor custo benefício para realizar as simulações. Uma escolha adequada no número de ondas planas pode ser facilmente obtida através de testes de convergência que serão descritos no próximo Capítulo.

4.4 Detalhes computacionais

As simulações desta Tese foram feitas com o *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) que foi desenvolvido por George Kresse e colaboradores [136–139]. Para reproduzir as simulações realizadas nesta Tese é preciso saber que o funcional de troca e correlação usado foi o Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [140] e que a energia de corte para as ondas planas em todas as simulações foi de 700 eV. A rede de amostragem para integração na zona de Brillouin usada para calcular as energias de falhas de empilhamento foi de 3x3x3 enquanto que para as discordâncias parciais foi usado o ponto Γ . Todas as otimizações de estruturas foram feitas com uma caixa de volume fixo sem permitir deformações na caixa de simulação durante a otimização. O critério para a convergência das forças foi de 0,02 eV/Å em cada núcleo. Em todas as simulações usamos condições periódicas de contorno como melhor explicado na próxima seção.

4.5 Condições periódicas de contorno

Sabe-se que uma amostra macroscópica de um cristal tem da ordem de 10^{23} moléculas. Uma amostra real é limitada por uma superfície que exerce forte influência sobre as moléculas que estão próximas a ela devido à quebra de simetria e também devido ao rompimento de ligações das moléculas presentes na superfície. No entanto, as moléculas que estão bem afastadas

da superfície em uma região, comumente conhecida como região de bulk, estão tão distantes da superfície que não sofrem influência dela. Uma simulação que pretende descrever o comportamento das moléculas presentes na região de bulk do material tem que ser capaz de reproduzir condições semelhantes à encontrada em um cristal real, ou seja, deve ser capaz de minimizar ou até mesmo eliminar os efeitos de superfície. Por uma razão de limitação de recursos computacionais é impraticável realizar uma simulação que tenha da ordem de 10^{23} moléculas. Quando se trata de cálculos de primeiros princípios uma simulação com 10^3 [121, 127, 128] já é extremamente cara. Atualmente, para realizar simulações de primeiros princípios desta ordem de grandeza é obrigatório o uso de um super-computador. Obviamente, um sistema desta ordem de grandeza é tão pequeno que a fração das moléculas presentes na superfície já não pode mais ser desprezada e o sistema passaria a ser dominado por efeitos de superfície. Uma alternativa para resolver este problema é o método conhecido como condições *periódicas de contorno* (pbc). Este método consiste na repetição da caixa de simulação infinitas vezes simulando desta forma um cristal infinito, ou seja, sem superfície [141].

Por motivos didáticos usaremos um modelo de um cristal bidimensional. Primeiramente imagine um conjunto de N moléculas numa caixa bidimensional. O uso das condições periódicas de contorno implica que a caixa central será repetida infinitas vezes, preenchendo todo o espaço bidimensional. Todas as imagens da caixa contém as imagens das moléculas nas mesmas posições relativas da caixa central. Além disso, se uma molécula realizar um deslocamento na caixa original então, todas as suas imagens se moverão de maneira exatamente igual. Desta forma, quando uma molécula deixar a caixa central, uma imagem dela entrará pela face oposta. Este método está ilustrado na Figura (4.2). Observe que, quando a molécula 1 se move em uma direção todas as suas imagens 1_A , 1_B e etc.(os índices indicam em qual caixa as imagens estão) se movem da mesma maneira.

Uma consequência imediata deste método é que a vizinhança das moléculas na borda da

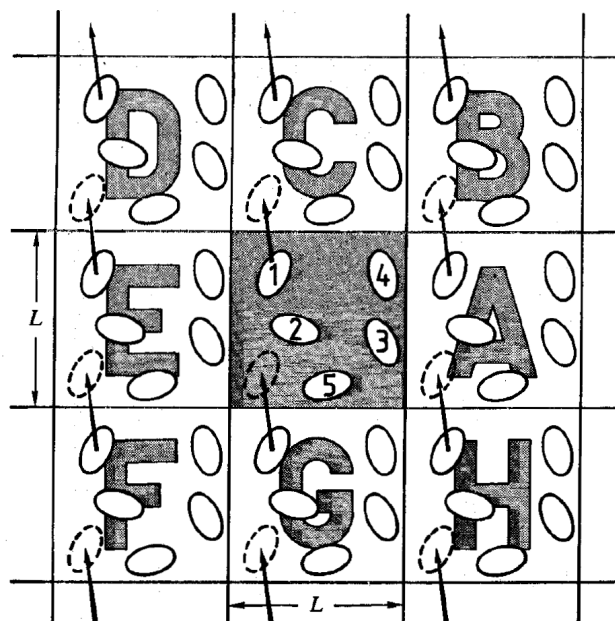


Figura 4.2: Mostra o funcionamento das condições periódicas de contorno para um cristal bidimensional. Observe que quando a molécula 1 sai da caixa original mostrada no centro da Figura uma imagem desta molécula entra na face oposta. Figura retirada da referência [141]

caixa não depende somente das moléculas presentes na caixa original mas também depende das imagens. A Figura (4.3) mostra a vizinhança da molécula 1 observe que as moléculas 3, 4 e 5 na caixa original não fazem parte da vizinhança da molécula 1, ou seja, cada uma destas moléculas é substituída por suas respectivas imagens 3_E , 4_E e 5_C . Esta convenção na escolha das imagens é conhecida também como *convenção de mínima imagem* [141]. Apesar de ser muito útil para eliminar os efeitos de superfície, possibilitando obter resultados satisfatórios para a região de bulk, o método das condições periódicas de contorno impõe algumas consequências indesejadas. O exemplo mais comum é a interação entre as imagens, ou seja, uma mesma molécula poderá contribuir mais de uma vez para o cálculo das interações [142–144]. Em algumas simulações esta interação indesejada pode ser eliminada estabelecendo um raio de corte para a interação [141].

O método das condições periódicas de contorno também dificulta a simulação de defeitos extensos. Como foi visto no Capítulo 3, as discordâncias e as falhas de empilhamento são

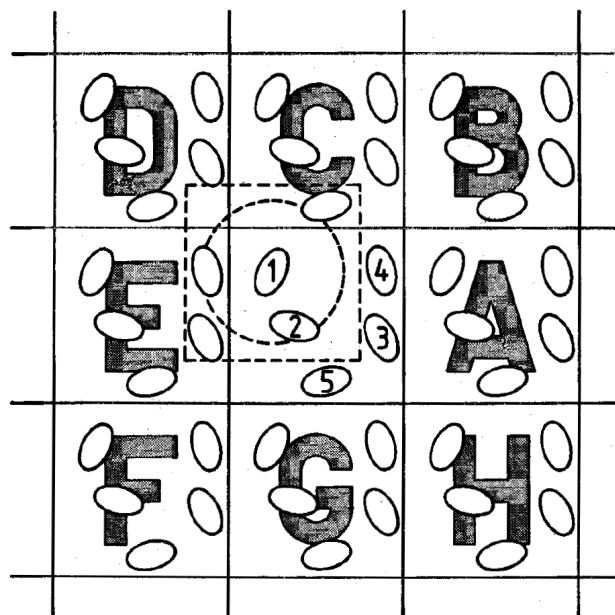


Figura 4.3: Mostra que a vizinhança das moléculas na borda da caixa não depende somente das moléculas originais mas também das imagens mais próximas. Figura retirada da referência [141]

defeitos cristalinos extensos que são criados a partir de deslocamentos relativos entre os átomos. A simulação deste tipo de defeito sob condições periódicas de contorno é um grande desafio para qualquer estrutura cristalina, pois um deslocamento relativo entre duas partes da caixa de simulação também produz um deslocamento relativo entre duas imagens da caixa, criando interações indesejadas [63].

A simulação deste tipo de defeito na estrutura do gelo I_h é mais complicada ainda pois esta estrutura apresenta uma desordem protônica. Depois de um deslocamento relativo entre duas partes do cristal as ligações de hidrogênio entre as partes deslocadas não se encaixam mais. Uma alternativa para a simulação de falha de empilhamento seria a criação de uma falha e uma anti-falha em uma mesma caixa de simulação, ou seja, criando duas falhas de empilhamento com deslocamentos relativos opostos. Tal procedimento impossibilita o cálculo da energia de formação de uma única falha de empilhamento e por isso que neste trabalho foi usado um método que será chamado de condições periódicas de contorno modificadas para simular as falhas de empilhamento. Para exemplificar o uso das condições periódicas de contorno

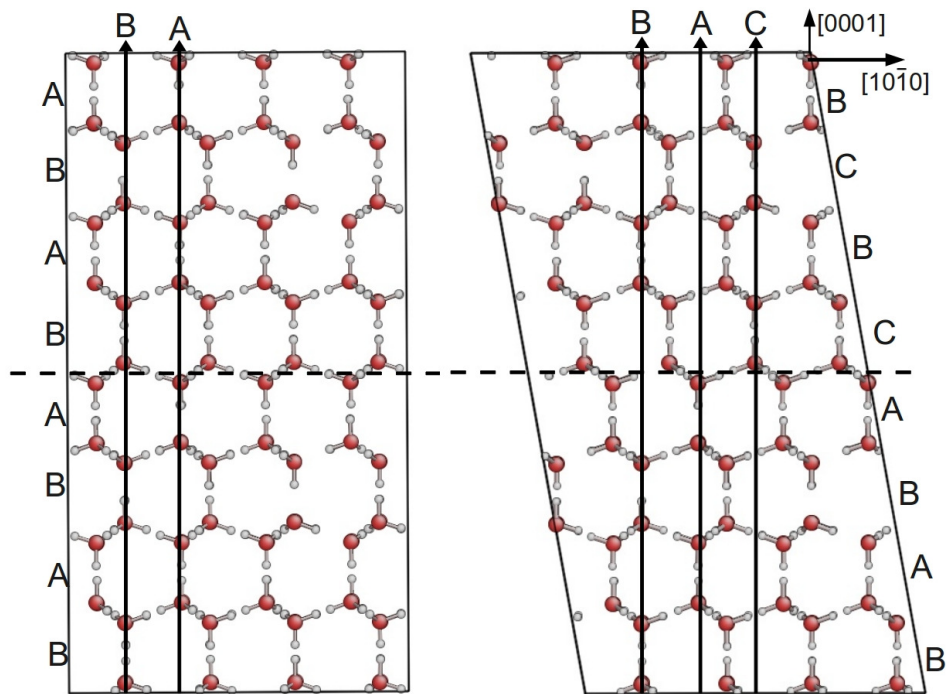


Figura 4.4: Mostra a diferença entre a pbc convencional e a pbc modificada. O lado esquerdo mostra duas imagens separadas por uma linha tracejada horizontal sob pbc convencional tal que não há criação de falha de empilhamento. Já o lado direito mostra duas imagens separadas pela mesma linha tracejada de uma caixa que está sob pbc modificada tal que há a criação de uma falha de empilhamento entre as imagens [131].

modificadas será utilizado a caixa de simulação que foi usada para simular uma das falhas de empilhamento no gelo I_h . A Figura (4.4) do lado esquerdo mostra uma caixa de simulação que foi repetida na direção \vec{c} , que está no plano da página na direção vertical. A linha tracejada separa a caixa original da primeira imagem ao longo da direção \vec{c} . Observe que a imagem foi reproduzida no mesmo alinhamento da caixa original, ou seja, neste caso a caixa está sob condições periódicas de contorno regular e não há criação de falha de empilhamento. Neste caso os vetores de repetição da caixa são dados por $\vec{a} = (L_x, 0, 0)$, $\vec{b} = (0, L_y, 0)$ e $\vec{c} = (0, 0, L_z)$ onde L_x , L_y e L_z são os lados da caixa ortorrômbica original. Agora considere a Figura (4.4) do lado direito. Note que a imagem não foi repetida obedecendo o alinhamento original como foi feito na caixa do lado direito. Houve uma mudança no vetor de repetição da caixa de \vec{c} para \vec{c}' onde \vec{c}' é dado por $\vec{c}' = (0, -b_1, L_z)$ e b_1 é o módulo do vetor de Burgers parcial no plano basal.

Este procedimento cria uma falha de empilhamento entre a imagem e a caixa original. Observe que esta mudança nas condições periódicas de contorno realiza um deslocamento relativo entre as imagens da caixa que leva as camadas B para posições C e as camadas originalmente em A para posições B. É importante observar que, apesar das condições periódicas de contorno realizar este deslocamento relativo entre as imagens, as posições absolutas das moléculas em cada imagem não são alteradas. Este procedimento descrito acima garante uma única falha de empilhamento por imagem, facilitando o cálculo da energia de formação da falha.

No caso da simulação das discordâncias parciais não é possível simular uma única discordância em um cristal submetido à condições periódicas de contorno [63]. A alternativa usada foi a criação de duas discordâncias com vetores de Burgers em sentidos opostos assim como mostra a Figura (4.5) [145]. Nesta Figura pode-se observar que há duas discordâncias com

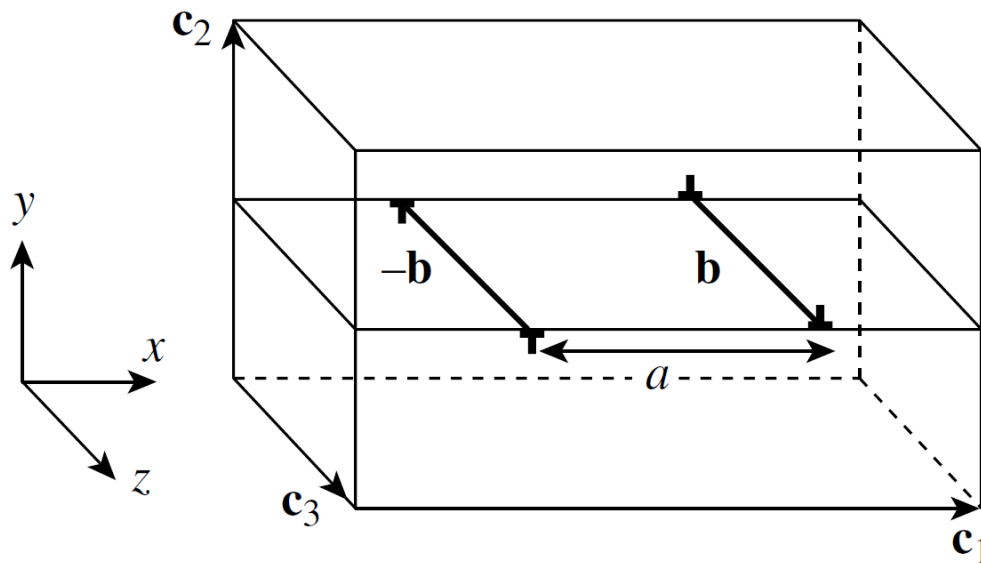


Figura 4.5: Mostra um dipolo de discordância separadas por uma distância a procedimento necessário para simulação de discordâncias em um cristal submetido a condições periódicas de contorno. Os vetores $-\vec{b}$ e \vec{b} mostram que os vetores de Burgers de cada discordância estão em direções opostas. Figura retirada da referência [63].

seus respectivos vetores de Burgers em sentidos opostos separadas por uma distância a . Esta caixa está submetida a condições periódicas de contorno e com os vetores de repetição dados

por \vec{c}_1 , \vec{c}_2 e \vec{c}_3 . Para minimizar os efeitos de interação entre as duas discordâncias a distância escolhida entre elas é igual a metade da caixa de simulação.

4.6 Interações de momento de dipolo - Soma de Ewald

Uma das consequências indesejadas que podem ocorrer na simulação de defeitos cristalinos em uma caixa sob condições periódicas de contorno é a interação entre as imagens do defeito estudado. Esta interação é indesejada porque impossibilita o cálculo da energia de formação do defeito isoladamente, ou seja, o cálculo da energia total sempre sofrerá uma contribuição da interação do defeito com a sua própria imagem. Dependendo do potencial em simulações clássicas como Dinâmica Molecular ou Monte Carlo clássico estes efeitos podem ser minimizados ou eliminados estabelecendo um raio de corte para o potencial de interação, mas para potenciais de longo alcance e em simulações de primeiros princípios a interação entre as imagens deve ser contabilizada [144]. Se a interação entre as imagens for pequena e o defeito cristalino tiver uma energia de formação alta então a contribuição da energia referente às interações entre as imagens pode ser desprezada. No entanto, se o potencial for de longo alcance e a energia de formação do defeito cristalino for muito baixa a contribuição devido a interação entre as imagens passa a ser significativa. Um exemplo deste último caso é a simulação de defeitos carregados pois o potencial de Coulomb é um potencial de longo alcance.

Já vimos no Capítulo 2 que a estrutura cristalina do gelo I_h é uma estrutura próton desordenada tal que o momento de dipolo resultante desta estrutura é nulo. Nas simulações realizadas nesta Tese foram usadas células geradas a partir do método desenvolvido por Hayward e Reimers [146] que cria células do gelo I_h com momento de dipolo nulo. A desordem protônica impõe um grau de dificuldade na simulação de falhas de empilhamento pois a criação deste tipo de falha cria uma série de violações das regras do gelo, gerando defeitos Bjerrum que são violações da segunda regra do gelo. A correção destes defeitos Bjerrum muda o momento de

dipolo resultante na célula de simulação, pois a correção dos mesmos consiste em rotações das moléculas de água adjacentes ao plano da falha. Assim o momento de dipolo resultante da estrutura muda porque há uma alteração na direção do momento de dipolo de cada molécula girada. No próximo Capítulo mostraremos que as energias de formação de falhas de empilhamento no gelo I_h são muito baixas de tal que a contribuição da interação entre as imagens deste momento de dipolo na caixa de simulação passa a ser significativa. Para contornar este problema usamos a abordagem desenvolvida por Kantorovich na referência [143].

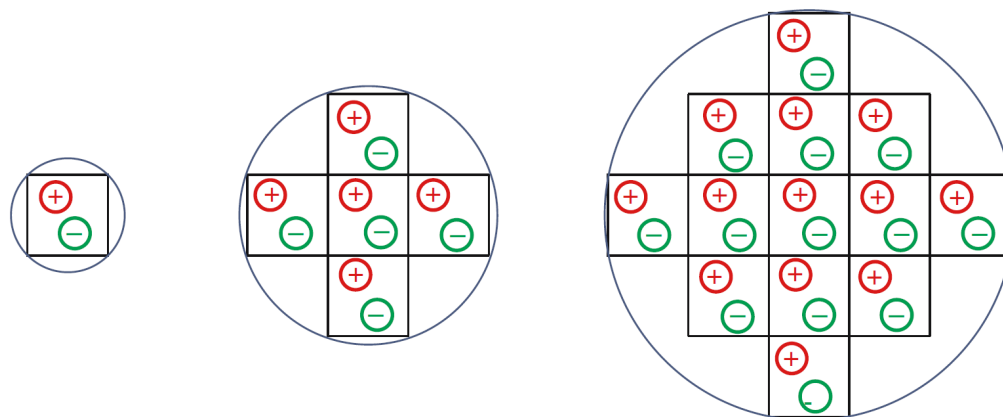


Figura 4.6: Construção de uma soma convergente sobre imagens periódicas para corrigir a contribuição espúria na energia devido a interação entre o dipolo e suas imagens. Figura retirada da referência [144].

Existem outros métodos também baseados em soma de Ewald que propõe uma maneira de corrigir a contribuição espúria na energia devido a interação entre um momento de dipolo e suas imagens. No entanto, o método de Kantorovich se destaca em relação aos outros pelo fato de poder ser usado em uma caixa de simulação com o formato arbitrário. Como vimos na seção anterior, o método das condições periódicas de contorno modificadas altera o formato da caixa, sendo assim, o método de Kantorovich é o que melhor se aplica nas simulações das falhas de empilhamento. A abordagem desenvolvida por Kantorovich consiste em somar a contribuição para a energia total de todas as imagens, ou seja, por princípio a correção deve ser feita por uma soma infinita. No entanto, é possível ver que essa soma converge para um

resultado exato tal que na prática pode ser estabelecido um raio de corte para determinar o número de imagens consideradas. Através de um teste de convergência pode-se escolher um número de imagens que fornece um resultado aceitável. A Figura (4.6) mostra alguns exemplos de raio de corte para a escolha das imagens.

4.7 Geração de células do gelo I_h

As células de simulação usadas nesta Tese foram geradas usando o método desenvolvido por Hayward e Reimers [146]. Nesta seção serão descritos os principais aspectos deste método. Primeiramente devemos observar que a estrutura cristalina do gelo I_h é a wurtzita, cujo os sítios são definidos unicamente pelos átomos de oxigênio. Ou seja, não há nenhuma correlação de longo alcance que define as posições dos átomos de hidrogênio. A célula primitiva do gelo

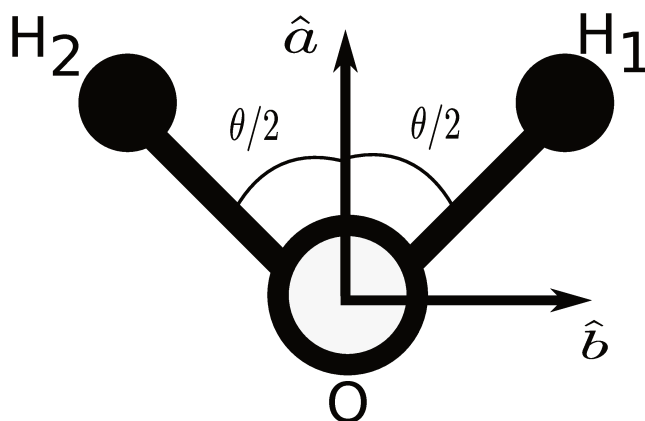


Figura 4.7: Definição dos vetores \hat{a} e \hat{b} que determinam as orientações das moléculas de água.

I_h possui quatro sítios. Cada sítio é ocupado por uma molécula de água que pode assumir seis orientações. Na construção da estrutura cristalina do gelo I_h a escolha de cada orientação é feita aleatoriamente, desde que respeitadas as regras do gelo. As regras do gelo podem ser verificadas a partir das posições dos átomos de hidrogênio que podem ser obtidas usando a orientação da molécula. A Figura (4.7) mostra como obter as posições dos átomos de hidrogênio a partir dos vetores unitários \hat{a} e \hat{b} . Observe que \hat{a} e \hat{b} estão no mesmo plano formado pelas ligações

Site	Orient.	a_x	a_y	a_z	b_x	b_y	b_z
1	1	0	$(2/3)^{1/2}$	$(1/3)^{1/2}$	-1	0	0
	2	$-(1/2)^{1/2}$	$-(1/6)^{1/2}$	$(1/3)^{1/2}$	-1/2	$(3/4)^{1/2}$	0
	3	$-(1/2)^{1/2}$	$(1/6)^{1/2}$	$-(1/3)^{1/2}$	1/2	$-(1/12)^{1/2}$	$-(2/3)^{1/2}$
	4	$(1/2)^{1/2}$	$-(1/6)^{1/2}$	$(1/3)^{1/2}$	-1/2	$-(3/4)^{1/2}$	0
	5	$(1/2)^{1/2}$	$(1/6)^{1/2}$	$-(1/3)^{1/2}$	-1/2	$-(1/12)^{1/2}$	$-(2/3)^{1/2}$
	6	0	$-(2/3)^{1/2}$	$-(1/3)^{1/2}$	0	$(1/3)^{1/2}$	$-(2/3)^{1/2}$
2	1	$(1/2)^{1/2}$	$(1/6)^{1/2}$	$-(1/3)^{1/2}$	1/2	$-(3/4)^{1/2}$	0
	2	0	$-(2/3)^{1/2}$	$-(1/3)^{1/2}$	-1	0	0
	3	$(1/2)^{1/2}$	$-(1/6)^{1/2}$	$(1/3)^{1/2}$	-1/2	$(1/12)^{1/2}$	$(2/3)^{1/2}$
	4	$-(1/2)^{1/2}$	$(1/6)^{1/2}$	$-(1/3)^{1/2}$	-1/2	$-(3/4)^{1/2}$	0
	5	0	$(2/3)^{1/2}$	$(1/3)^{1/2}$	0	$-(1/3)^{1/2}$	$(2/3)^{1/2}$
	6	$-(1/2)^{1/2}$	$-(1/6)^{1/2}$	$(1/3)^{1/2}$	1/2	$(1/12)^{1/2}$	$(2/3)^{1/2}$
3	1	0	$(2/3)^{1/2}$	$-(1/3)^{1/2}$	-1	0	0
	2	$-(1/2)^{1/2}$	$-(1/6)^{1/2}$	$-(1/3)^{1/2}$	-1/2	$(3/4)^{1/2}$	0
	3	$-(1/2)^{1/2}$	$(1/6)^{1/2}$	$(1/3)^{1/2}$	1/2	$-(1/12)^{1/2}$	$(2/3)^{1/2}$
	4	$(1/2)^{1/2}$	$-(1/6)^{1/2}$	$-(1/3)^{1/2}$	-1/2	$-(3/4)^{1/2}$	0
	5	$(1/2)^{1/2}$	$(1/6)^{1/2}$	$(1/3)^{1/2}$	-1/2	$-(1/12)^{1/2}$	$(2/3)^{1/2}$
	6	0	$-(2/3)^{1/2}$	$(1/3)^{1/2}$	0	$(1/3)^{1/2}$	$(2/3)^{1/2}$
4	1	$(1/2)^{1/2}$	$(1/6)^{1/2}$	$(1/3)^{1/2}$	1/2	$-(3/4)^{1/2}$	0
	2	0	$-(2/3)^{1/2}$	$(1/3)^{1/2}$	-1	0	0
	3	$(1/2)^{1/2}$	$-(1/6)^{1/2}$	$-(1/3)^{1/2}$	-1/2	$(1/12)^{1/2}$	$-(2/3)^{1/2}$
	4	$-(1/2)^{1/2}$	$(1/6)^{1/2}$	$(1/3)^{1/2}$	-1/2	$-(3/4)^{1/2}$	0
	5	0	$(2/3)^{1/2}$	$-(1/3)^{1/2}$	0	$-(1/3)^{1/2}$	$-(2/3)^{1/2}$
	6	$-(1/2)^{1/2}$	$-(1/6)^{1/2}$	$-(1/3)^{1/2}$	1/2	$(1/12)^{1/2}$	$-(2/3)^{1/2}$

Tabela 4.1: As 24 orientações possíveis para uma molécula de água na estrutura do gelo I_h . Tabela retirada da referência [146].

covalentes O-H e que \hat{a} é um vetor bissetor do ângulo θ formado pelas ligações covalentes e \hat{b} é um vetor ortogonal à \hat{a} . A partir de \hat{a} e \hat{b} podemos definir

$$\vec{R}_1 = R_{OH} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \hat{a} + R_{OH} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \hat{b} \quad (4.37)$$

e

$$\vec{R}_2 = R_{OH} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \hat{a} - R_{OH} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \hat{b}, \quad (4.38)$$

onde R_{OH} é o comprimento da ligação O-H e os vetores \vec{R}_1 e \vec{R}_2 localizam os hidrogênios H_1 e H_2 respectivamente. Uma vez que cada molécula pode assumir seis orientações possíveis e que cada célula primitiva do gelo possui 4 sítios, então para o gelo I_h há somente 24 orientações possíveis. Todas as 24 orientações estão mostradas na Tabela (4.1).

Em geral, na construção de células de simulação é usada uma estrutura base que é replicada para formar a estrutura com o número de sítios desejados. É conveniente definir a base como uma célula ortorrômbica. No caso do gelo I_h , a base é formada por uma célula ortorrômbica que possui duas células primitivas totalizando oito sítios por base. As dimensões desta base são dada por:

$$x_l^0 = (8/3)^{1/2}R, \quad y_l^0 = 8^{1/2}R \quad \text{e} \quad z_l^0 = (8/3)R, \quad (4.39)$$

onde R é a distância entre os primeiros vizinhos dada pela separação O-O. As coordenadas, em unidades relativas aos lados da base, das oito moléculas de água podem ser vistas na Tabela (4.2). Supercélulas de diferentes tamanhos podem ser construídas replicando a base nas três

Molecule	Site	$4x/x_l^0$	$6y/y_l^0$	$16z/z_l^0$
1	1	1	1	3
2	2	3	2	5
3	3	1	1	13
4	4	3	2	11
5	1	3	4	3
6	2	1	5	5
7	3	3	4	13
8	4	1	5	11

Tabela 4.2: As coordenadas x , y e z de cada uma das oito moléculas de água presentes na base ortorrômbica. As coordenadas estão dadas em termos de x_l^0 , y_l^0 e z_l^0 . Tabela retirada da referência [146].

direções espaciais x , y e z . Desta forma o número total de sítios da rede é dado por:

$$N = 8n_x n_y n_z \quad (4.40)$$

onde n_i é o número de repetições da base na direção i . As dimensões da supercélula são dadas por:

$$L_x = n_x x_l^0, \quad L_y = n_y y_l^0 \quad \text{e} \quad L_z = n_z z_l^0 \quad (4.41)$$

onde L_i é a dimensão da supercélula na direção i .

4.7.1 Momento de dipolo nulo

Por motivos já explicados nas seções anteriores é conveniente obter células com momento de dipolo nulo. De acordo com o método desenvolvido por Hayward e Reimers [146], há três alternativas para obter células com momento de dipolo nulo:

1. C0: Gerar todas as células sem nenhuma restrição e selecionar as células com momento de dipolo nulo. Este método é ineficiente, mas pode ser usado para qualquer tamanho de célula.
2. C1: Construir células cujo o número de ocorrência de cada uma das 24 orientações possíveis, mostradas na Tabela (4.1) seja igual. Isto somente poderá ser alcançado se $n_x n_y n_z$ for divisível por 3.
3. C2: Construir células cujo o número de ocorrência de cada uma das 12 orientações possíveis por camada seja mantido igual. Isto poderá ser alcançado se $n_x n_y$ for divisível por 3.

A alternativa C0, apesar de não impor nenhum tipo de restrição na célula, é ineficiente do ponto de vista computacional. Para células grandes um grande número de células indesejadas poderia ser gerado. Os métodos C1 e C2 geram células com momento de dipolo nulo e são mais vantajosos do ponto de vista computacional, porém introduzem correlações nas escolhas das orientações das moléculas. O método C2 introduz uma correlação bem maior, pois ele impõe que o momento de dipolo seja zerado por camada. Desta forma temos que o melhor custo benefício é obtido com o método C1 combinando uma pequena restrição com eficiência computacional. É importante ressaltar que a restrição imposta pelo método C2 é uma restrição desejada, pois todas as orientações tem igual probabilidade de ocorrência.

4.7.2 Algoritmo recursivo

A busca por uma rede cristalina do gelo I_h é feita eficientemente através de um algoritmo recursivo [146]. Uma vez definidas as posições dos oxigênios, é necessário atribuir uma orientação para cada molécula de água. A parte central do algoritmo consiste em um ciclo recursivo que atribui aleatoriamente a orientação da molécula $m + 1$, assumindo que todas as moléculas m já possuem orientações definidas. Aqui m é um número inteiro que identifica a molécula de água e pode variar de zero até $N - 1$, sendo N o número total de moléculas da rede. A orientação da molécula $m + 1$ é aceita se satisfaz as regras do gelo, caso contrário é rejeitada. Se nenhuma das seis orientações possíveis para a molécula $m + 1$ satisfazer as regras do gelo, então o algoritmo retorna a molécula m e atribui uma nova orientação. Se $m + 1$ for igual a N , então todas as moléculas terão orientações aceitas e uma rede válida é encontrada.

Capítulo 5

Resultados

5.1 Testes de convergência

No Capítulo anterior mencionamos que as simulações desta Tese foram feitas através do pacote de simulação conhecido como VASP. Este pacote realiza cálculos de DFT baseado no método de ondas planas e uma das vantagens de trabalhar com este método é que a convergência da energia total pode ser facilmente controlada a partir do número de ondas planas. A convergência dos resultados é garantida com o aumento do número de ondas planas. Entretanto, quanto maior for o número de ondas planas, mais custosa computacionalmente é a simulação. Sendo assim é necessário realizar um teste de convergência em função do número de ondas planas para escolher o melhor custo benefício antes de começar a simulação. A Figura (5.1) mostra o gráfico resultante de um teste de convergência com ondas planas. O gráfico mostra a energia total em função da energia de corte das ondas planas. Os pontos em forma de círculo e na cor preta representam os valores da energia total da estrutura do gelo I_h perfeita, enquanto os pontos em forma de triângulo e na cor vermelha representam os valores da energia total para a estrutura cristalina do gelo I_h com uma falha de empilhamento. Ambas estruturas contém 96 moléculas de água e o funcional usado foi o Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [140]. A amostragem na zona de Brillouin para a realização deste teste

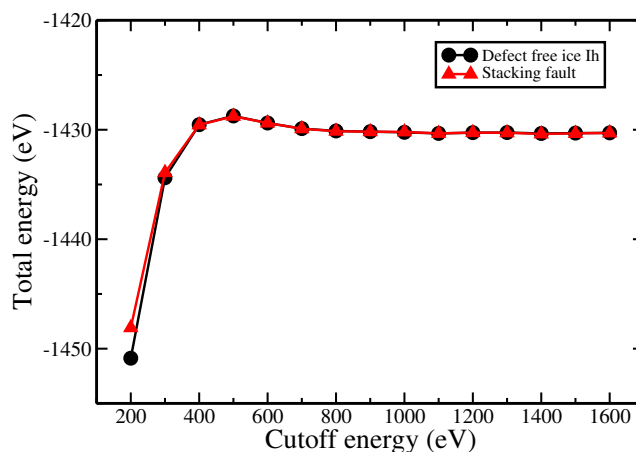


Figura 5.1: Convergência da energia total em função da energia de corte de ondas planas. Os pontos em círculo e na cor preta representam o cristal do gelo I_h perfeito e os pontos em triângulo e na cor vermelha representam a estrutura do gelo I_h com uma falha de empilhamento. As linhas foram plotadas somente para guiar os olhos.

foi somente com o ponto Γ . Observe na Figura (5.1) que a convergência da energia total é alcançada para um valor de energia de corte próximo de 600 eV. Em geral, diferenças de energia convergem mais rapidamente [127–129]. Como estamos interessados em obter diferenças de energia entre estruturas realizamos também um teste de convergência visando o cálculo da diferença de energia entre a estrutura do gelo I_h perfeito e a estrutura do gelo com uma falha de empilhamento. O resultado deste teste está no gráfico da Figura (5.2). Neste gráfico ΔE representa a diferença de energia dada por $\Delta E = E_{falha} - E_{Ih}$ onde E_{Ih} e E_{falha} são as energias totais das estruturas do gelo I_h perfeito e da falha de empilhamento respectivamente. Observe que a convergência de ΔE é alcançada para um valor de energia de corte próximo de 400 eV, menor do que os 600 eV da energia total mostrado no gráfico da Figura (5.1). Apesar da convergência já ser alcançada próximo de 400 eV em todas as simulações desta Tese a energia de corte usada para ondas planas foi de 700 eV. Nas simulações de falha de empilhamento, além de usar uma energia de corte de 700 eV, a amostragem de pontos-k da zona de Brillouin usada foi de $3 \times 3 \times 3$. Este rigor maior para os cálculos das energias de falhas de empilhamento

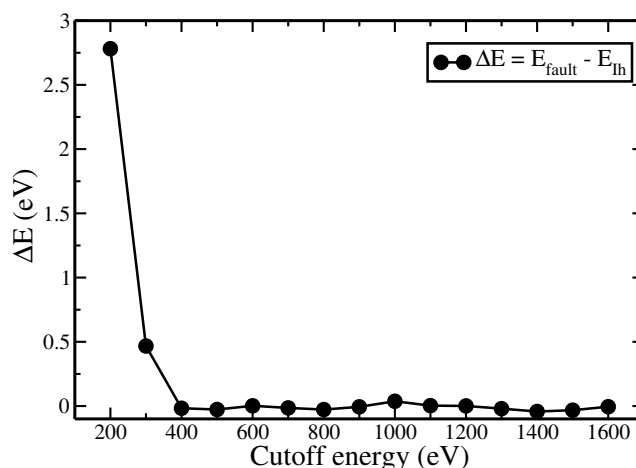


Figura 5.2: Teste de convergência da diferença de energia entre a estrutura do gelo com uma falha de empilhamento e a estrutura do gelo I_h perfeito. Observe que a convergência é alcançada para uma energia de corte de ondas planas próximo de 400 eV. A linha no gráfico foi plotada somente para guiar os olhos.

foi necessário, pois estas energias apresentaram valores muito baixos exigindo cálculos mais precisos.

5.2 Falhas de Empilhamento no Gelo I_h

Para entender os mecanismos de plasticidade no gelo é necessário entender os mecanismos de mobilidade das discordâncias presentes na estrutura deste material. Sabe-se que a mobilidade de discordâncias é fortemente dependente da estrutura cristalina do material e também de sua própria estrutura de caroço. Neste contexto, uma questão chave a ser respondida é se a dissociação de discordâncias perfeitas em discordâncias parciais é favorável do ponto de vista energético. Já vimos que, do ponto de vista da teoria elástica, uma dissociação somente será favorável quando a condição dada pela equação (3.27) for satisfeita:

$$b^2 > b_1^2 + b_2^2, \quad (5.1)$$

onde b é o módulo do vetor de Burgers da discordância perfeita e b_1 e b_2 são os módulos dos

vetores de Burgers das discordâncias parciais. Vimos também que a dissociação de discordâncias cria outro defeito cristalino planar conhecido como falha de empilhamento. Desta forma a dissociação de discordâncias, mesmo quando favorável pela condição acima, paga um preço energético associado à criação desta falha. Sendo assim, a dissociação de discordâncias perfeitas em discordâncias parciais em uma estrutura cristalina somente será favorável se, além de obedecer a condição dada pela equação (5.1), esta estrutura permitir a criação de falhas de empilhamento estáveis. Tendo isso em vista, uma questão relevante para o entendimento de discordâncias no gelo é o conhecimento da estabilidade de falhas de empilhamento nesta estrutura. Esta é uma questão chave para o entendimento da estrutura e conseqüentemente para a plasticidade no gelo I_h , pois uma discordância com o caroço estendido tem sua mobilidade restrita ao plano da falha de empilhamento. Para abordar esta questão um dos propósitos deste trabalho foi calcular a energia de formação de falhas de empilhamento para a estrutura do gelo I_h .

Como foi mostrado no Capítulo 2, a estrutura cristalina do gelo I_h é uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita. Esta estrutura é formada por empilhamento de planos (0001) formando bicamadas que podem ser rotuladas por A, B ou C, dependendo da posição relativas entre elas. É importante ressaltar que o rótulo de cada camada não depende das suas posições absolutas mas sim das posições relativas entre elas. Para facilitar a compreensão das estruturas de falhas de empilhamento no gelo I_h é muito útil implementar a notação de Frank que não é baseada em rotular camadas, mas sim no empilhamento relativo entre elas. De acordo com esta notação o empilhamento de uma camada B sobre uma A e o de C em B e o de A em C são denotados por Δ . De maneira similar define-se o empilhamento inverso, ou seja, o empilhamento de uma camada A sobre uma B, e o de B em C e finalmente o empilhamento de C em A são denotados por ∇ . Assim o empilhamento correto da estrutura do gelo I_h mostrada na Figura (5.3) é dado

pelas seguintes sequências equivalentes:

$$\dots ABABABABAB\dots,$$

$$\dots BCBCBCBCBC\dots$$

e

$$\dots CACACACACA\dots$$

Todos estes resultam na mesma sequência de empilhamento de acordo com a notação de Frank:

$$\dots \Delta \nabla \Delta \nabla \Delta \nabla \Delta \nabla \Delta \nabla \dots$$

A Figura (5.3) mostra uma projeção da estrutura do gelo I_h no plano $(11\bar{2}0)$ mostrando o

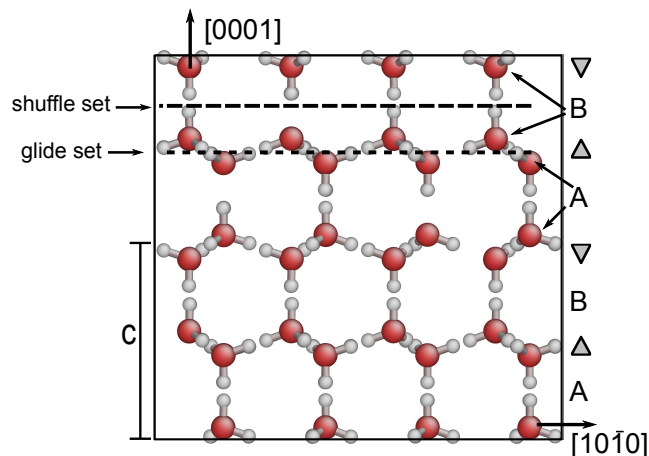


Figura 5.3: Projeção da estrutura do gelo I_h no plano $(11\bar{2}0)$ mostrando o empilhamento de bicamadas. De acordo com a notação de Frank explicada no texto o empilhamento correto do gelo I_h pode ser representado por $\dots \Delta \nabla \Delta \nabla \Delta \nabla \Delta \nabla \dots$ esta sequência está mostrada do lado direito da Figura.

empilhamento de bicamadas. Do lado direito da Figura ao longo da vertical estão mostradas as duas maneiras de representar o empilhamento correto do gelo I_h . Percebe-se que o empilhamento correto do gelo I_h é obtido quando há uma sequência alternada entre Δ e ∇ . Assim desta tem-se que uma falha de empilhamento é caracterizada por uma quebra desta sequência.

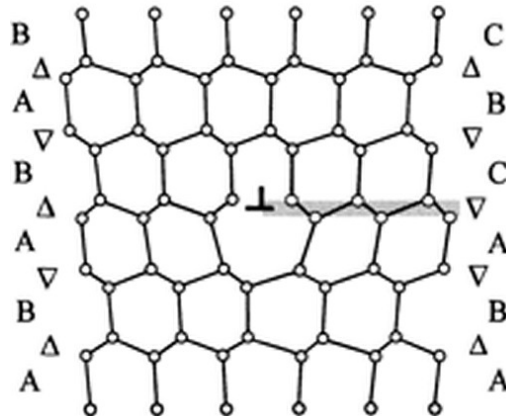


Figura 5.4: Projeção da estrutura do gelo I_h no plano $(11\bar{2}0)$ mostrando uma discordância parcial limitando uma falha de empilhamento que nesta Tese será chamada de falha 1. Figura retirada da referência [6].

É possível inserir três distintas falhas de empilhamento na estrutura do gelo I_h [6]. A primeira delas será chamada de falha 1 e pode ser vista na Figura (5.4). Esta falha de empilhamento pode ser formada apenas por um deslizamento de camadas como mostrado na equação (3.36) resultando na seguinte sequência:

$$\dots BABA:CBCB \dots \quad (5.2)$$

que, de acordo com a notação de Frank, caracterizada por:

$$\dots \nabla \Delta \nabla \nabla \nabla \Delta \nabla \dots \quad (5.3)$$

Observe que este deslizamento leva uma camada B para uma posição C e uma camada A para uma posição B e que esta alteração muda um Δ para um ∇ passando a ter três ∇ consecutivos. No lado direito da Figura (5.4) a área sombreada indica a posição do plano da falha de empilhamento 1 o plano da falha está na horizontal e perpendicular a página. Observe que a falha de empilhamento está sendo limitada por uma discordância parcial, ou seja, a falha de empilhamento termina dentro do cristal tal que do lado esquerdo tem-se o empilhamento correto enquanto que do lado direito tem o empilhamento que caracteriza a falha 1. Para

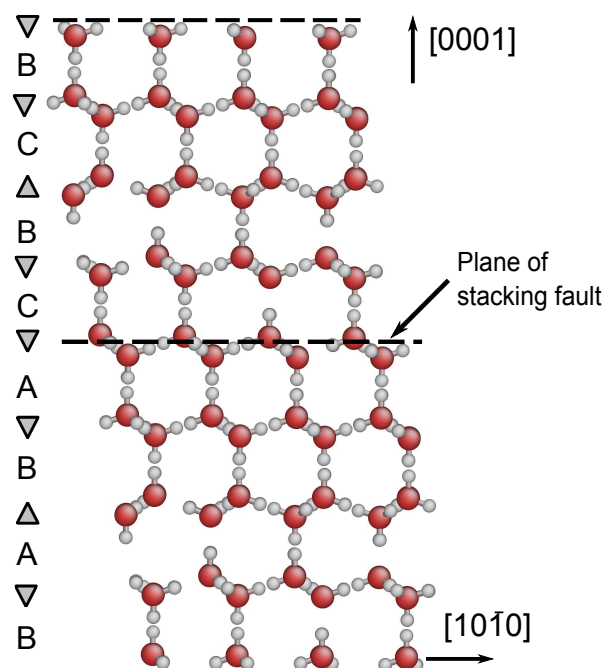


Figura 5.5: Duas imagens da célula contendo uma falha de empilhamento 1 as linhas tracejadas mostram as posições das falhas de empilhamento entre duas imagens. O empilhamento característico da falha 1 pode ser conferido do lado esquerdo da Figura ao longo da vertical.

realizar as simulações da falha 1 usamos as condições de contorno periódicas modificadas (pbc modificada), assim como explicado no Capítulo anterior. A Figura (5.5) mostra um exemplo de uma célula da falha 1 replicada na direção vertical onde as linhas tracejadas horizontais indicam as posições das falhas de empilhamento entre as imagens. Pode-se verificar no lado esquerdo da Figura (5.5) ao longo da vertical que surgiu uma camada C no lugar de uma camada B tal que é fácil ver que a pbc modificada reproduz exatamente o padrão de empilhamento da falha 1. Para amostrar os efeitos da desordem protônica foram usadas 4 células diferentes nas simulações da falha 1 e cada uma destas células tem 96 moléculas de água.

Diferentemente da falha 1, que pode ser obtida somente por um deslizamento entre camadas, o segundo tipo de falha de empilhamento no gelo I_h requer a remoção de uma camada. Nesta Tese, este tipo de falha de empilhamento será chamada de falha 2. Ela está ilustrada na Figura (5.6) e pode ser obtida removendo uma camada da estrutura do gelo I_h perfeito.

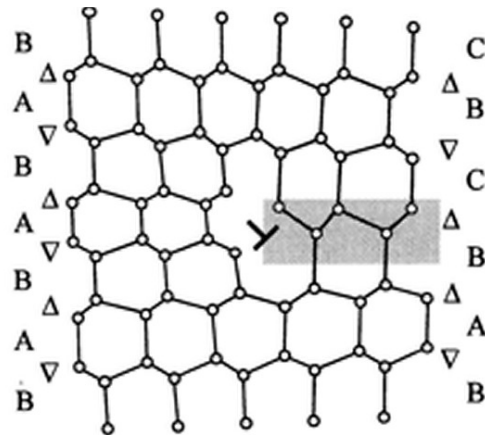


Figura 5.6: Projeção da estrutura do gelo I_h no plano $(11\bar{2}0)$ mostrando uma discordância parcial limitando uma falha de empilhamento que nesta Tese será chamada de falha 2. Figura retirada da referência [6].

Se uma camada A entre duas camadas B for removida, as duas camadas B só podem se unir se uma delas se deslocar para uma posição de camada C. O processo de criação deste tipo de falha foi descrito no Capítulo 3, da equação (3.38) até a equação (3.40). A Figura (5.6) ilustra um exemplo deste tipo de falha onde uma camada A foi removida. A localização dela está indicada pela região sombreada na Figura. Este tipo de falha resulta na seguinte sequência de camadas:

$$\dots ABAB:CBCB \dots \quad (5.4)$$

que, de acordo com a notação de Frank, é dada por:

$$\dots \Delta \nabla \Delta \Delta \nabla \Delta \nabla \dots \quad (5.5)$$

Veja que o processo descrito acima resulta em dois Δ consecutivos o que caracteriza a falha de empilhamento que será referenciada nesta Tese como falha 2. Observe também que a Figura (5.6) mostra que a falha de empilhamento está limitada por uma discordância parcial e a região sombreada também mostra a posição e o limite da falha de empilhamento. Para realizar as simulações da falha 2 foi preciso aumentar a célula, pois não é possível implementar a falha 2 em uma célula de 96 moléculas. Novamente foram criadas quatro amostras distintas deste

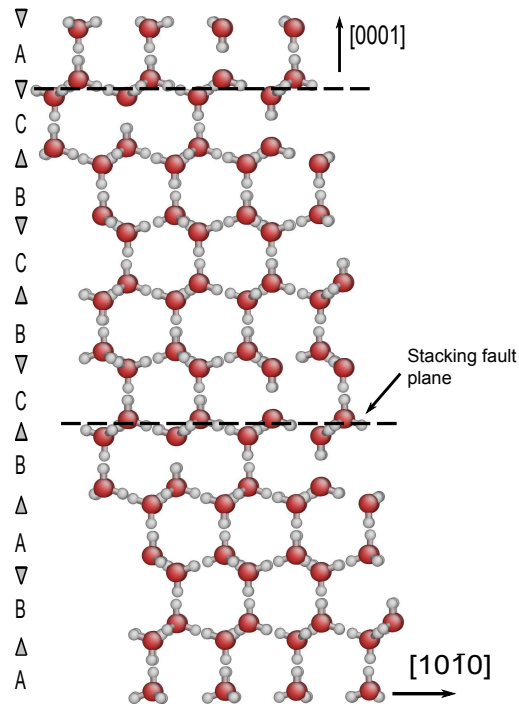


Figura 5.7: Duas imagens da célula contendo uma falha de empilhamento 2 as linhas tracejadas mostram as posições das falhas de empilhamento. O empilhamento característico da falha 2 pode ser conferido do lado esquerdo da Figura ao longo da vertical.

mesmo tipo de falha para fazer uma amostragem dos efeitos da desordem protônica. Um exemplar deste tipo de falha pode ser visto na Figura (5.7). Cada amostra foi criada com a adição de uma bicamada próton desordenada em células que inicialmente tinham 96 moléculas. Esta adição produz uma série de defeitos Bjerrum que foram corrigidos manualmente antes da simulação. A Figura (5.7) mostra duas imagens de uma célula contendo uma falha 2. Veja que a adição desta camada juntamente com o uso da pbc modificada resulta em um empilhamento característico da falha 2 dado pela equação (5.5). As linhas tracejadas na Figura (5.7) indicam as posições das falhas de empilhamento e imediatamente acima do plano da falha está a camada adicionada à célula para produzir a falha 2. O empilhamento característico da falha 2 pode ser conferido ao longo da vertical do lado esquerdo da Figura.

O terceiro tipo de falha de empilhamento também não pode ser obtido somente com des-

lizamento de entre camadas e para produzi-la é necessário a adição de uma camada C entre uma camada A e B na estrutura do gelo I_h regular. Este tipo de falha, que está ilustrada na Figura (5.8), será referenciada nesta Tese como falha 3. Diferentemente das falhas 1 e 2 para

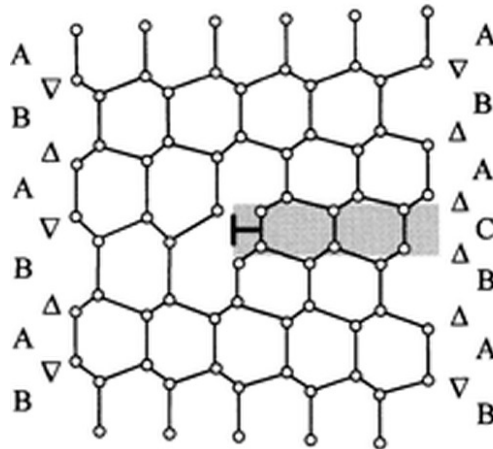


Figura 5.8: Projeção da estrutura do gelo I_h no plano $(11\bar{2}0)$ mostrando uma discordância parcial limitando uma falha de empilhamento que nesta Tese será chamada de falha 3. Figura retirada da referência [6].

reproduzir a falha 3 não é necessário introduzir deslizamento entre camadas. Ela pode ser obtida somente com a inserção de uma camada extra entre duas camadas do gelo I_h perfeito. A Figura (5.8) mostra que uma camada C foi inserida entre um camada B e uma camada A na estrutura do gelo I_h perfeito, produzindo a sequência:

$$\dots ABABCABAB \dots \quad (5.6)$$

que, de acordo com a notação de Frank, é descrita por:

$$\dots \nabla \Delta \Delta \Delta \nabla \Delta \dots \quad (5.7)$$

Veja que inserção da camada C é equivalente à inserção de dois Δ na notação de Frank o que resulta em 4 Δ consecutivos caracterizando a falha 3. A região sombreada na Figura (5.8) mostra a posição da camada C inserida entre as camadas B e A. Assim nas outras falhas 1 e 2, a falha 3 também está sendo limitada por uma discordância parcial e o plano da falha

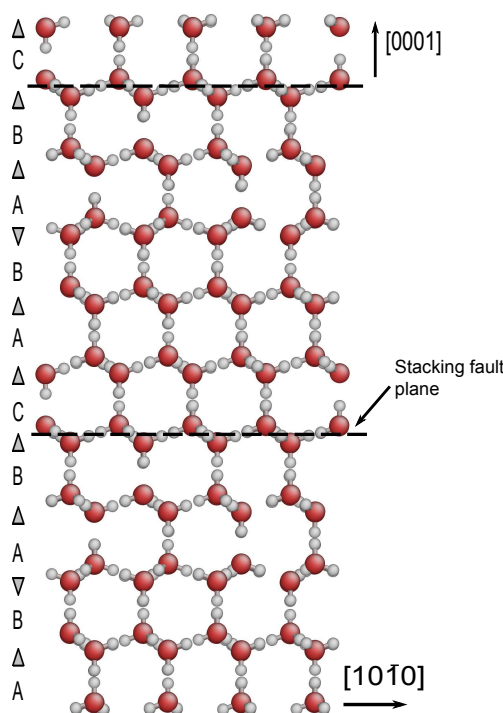


Figura 5.9: Duas imagens da célula contendo uma falha de empilhamento 3 as linhas tracejadas mostram as posições das falhas de empilhamento. O empilhamento característico da falha 3 pode ser conferido do lado esquerdo da Figura ao longo da vertical.

está na horizontal perpendicular ao plano da página. Para realizar as simulações da falha 3 foi necessário usar células de 120 moléculas de água. Novamente foram geradas quatro células com diferentes ordenamentos protônicos. A Figura (5.9) mostra duas imagens periódicas da célula com a falha 3. Observe que, como não é necessário deslizar camadas, não foi necessário modificar as condições periódicas de contorno para fazer as simulações desta falha. As linhas tracejadas na Figura mostram as posições das falhas de empilhamento e a camada adicional C está logo acima. A sequência do empilhamento que caracteriza a falha 3 pode ser conferido do lado esquerdo da Figura ao longo da vertical.

Uma vez que já foram apresentadas as possíveis falhas de empilhamento no gelo I_h , vamos agora apresentar os resultados para cada uma delas. Primeiramente é válido observar que o deslizamento necessário para produzir a falha 1 deve ser feito na direção de um dos vetores

parciais da estrutura do gelo I_h . Dois exemplos destes vetores estão mostrados na Figura (5.10). Observe que estes deslizamentos levam uma camada A ou B em uma posição de ca-

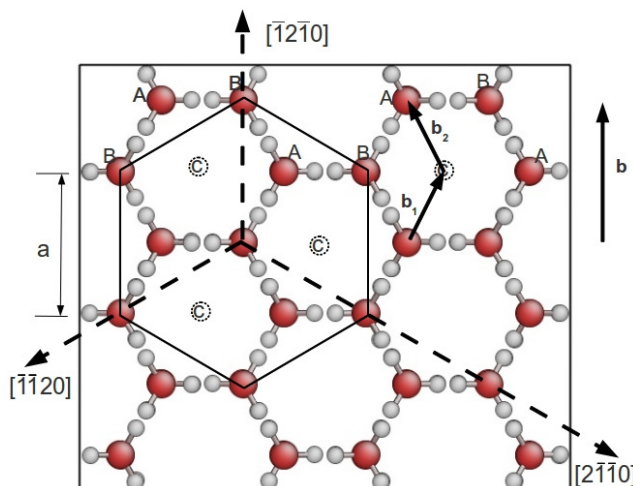


Figura 5.10: Projeção da estrutura do gelo I_h no plano (0001). Moléculas rotuladas com A pertencem à uma camada A e moléculas rotuladas com B pertencem à uma camada B. As posições C permanecem desocupadas em todo o cristal, mas se uma camada se deslocar por um vetor de Burgers parcial dado por \vec{b}_1 ou \vec{b}_2 a posição C será ocupada.

mada C, que inicialmente estava vazia na estrutura do gelo I_h perfeita, assim como mostra a Figura (5.10). Neste deslizamento surge uma das consequências da desordem protônica do gelo. Todas as ligações entre as duas camadas que sofreram um deslizamento relativo são rompidas e não se alinham novamente na nova posição. Este efeito está ilustrado na Figura (5.11(a)). Para facilitar a visualização somente mostramos dois planos atômicos adjacentes à falha. O plano logo acima da falha de empilhamento está representado pelas moléculas em vermelho claro e o plano logo abaixo da falha está em azul. Antes do deslizamento todas as moléculas em vermelho ocupavam posições referentes àquela que está denotada pelo círculo pontilhado em vermelho na Figura (5.11(a)). Na configuração inicial todas as ligações de hidrogênio se encaixavam adequadamente sem nenhuma violação das regras do gelo. Para produzir a falha de empilhamento 1 todas as moléculas acima do plano se deslocaram na direção do vetor de Burgers parcial \vec{b}_1 assim como mostra a Figura (5.11(a)). Este desloca-

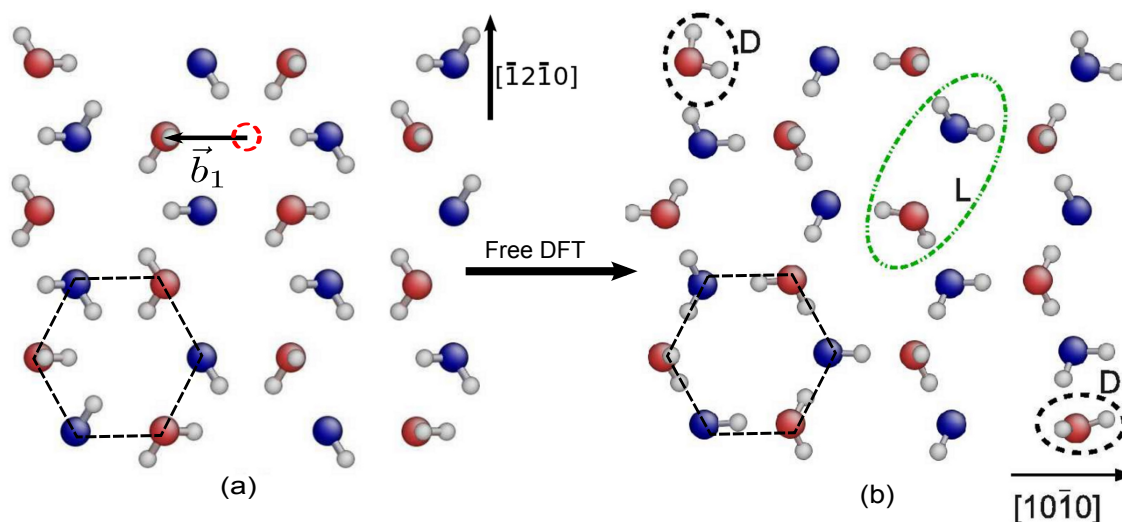


Figura 5.11: Em (a) estrutura da falha de empilhamento não reconstruída em (b) mostra o resultado de uma otimização livre por DFT mostrando a tendência de correção dos defeitos Bjerrum.

mento foi suficiente para romper todas as ligações de hidrogênio entre as moléculas presentes nestes dois planos. O hexágono pontilhado na Figura (5.11(a)) é para facilitar a visualização, mostrando que todas as ligações estão fora do alinhamento esperado. Depois de construída a falha de empilhamento, realizamos uma otimização de geometria da estrutura através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Observamos que as moléculas apresentam uma forte tendência de reconstrução das ligações de hidrogênio rompidas. Este comportamento pode ser visto na Figura (5.11(b)). Note que o hexágono pontilhado desenhado sobre as mesmas moléculas antes da otimização indica que as ligações de hidrogênio estão muito próximas do padrão ideal para o gelo I_h . Apesar das moléculas apresentarem uma forte tendência em restabelecer as ligações de hidrogênio, as ligações são refeitas. Consequência disso é a produção de defeitos Bjerrum. As moléculas adjacentes a estes defeitos estão circuladas dentro das elipses pontilhadas na Figura (5.11(b)). As violações das regras do gelo, por ter a coincidência de dois prótons entre duas moléculas, estão destacadas com as elipses pontilhadas na cor preta e rotuladas com a letra D e as violação devido a falta de próton entre duas moléculas está denotada pela elipse pontilhada na cor verde e rotulada com a letra L . Fazendo uma análise

geométrica da estrutura otimizada percebe-se que as moléculas adjacentes aos defeitos nomeados por D não conseguiram restabelecer as ligações em um padrão regular devido ao fato de estarem aprisionadas entre dois prótons das moléculas vizinhas, dificultando uma rotação necessária para o restabelecimento das ligações. Já as moléculas participantes de um defeito L não conseguiram o restabelecimento regular das ligações de hidrogênio porque encontram um mínimo local doando seus prótons para outras moléculas vizinhas.

Por ser um defeito planar é conveniente analisar a energia de formação de uma falha de empilhamento por unidade de área. Seguindo esta lógica a energia de formação da falha de empilhamento é definida por

$$\gamma = \frac{E_F - E_P}{A}, \quad (5.8)$$

onde A é área ocupada pela falha de empilhamento e E_F e E_P são as energias totais das estruturas contendo a falha de empilhamento e a do gelo I_h perfeita, respectivamente.

Como já mencionamos anteriormente, foram usadas quatro amostras diferentes para realizar as simulações da falha 1. É importante ressaltar que nenhuma reconstrução de defeitos Bjerrum foi realizada antes da relaxação da estrutura, ou seja, a otimização de todas as amostras partiu da configuração com todos os defeitos Bjerrum presentes após a criação da falha de empilhamento. Nomeamos cada uma das quatro amostras como cell1, cell2, cell3, cell4, respectivamente. Uma configuração típica inicial pode ser vista na Figura (5.11(a)) e uma configuração típica da estrutura depois de relaxada pode ser vista em (5.11(b)). As correspondentes energias de formação da falha de empilhamento para cada amostra estão na Tabela (5.1). As estimativas experimentais para as falhas de empilhamento no plano basal da estru-

	cell1	cell2	cell3	cell4
γ ($meV/\text{\AA}^2$)	9,3	8,3	11,5	11,5

Tabela 5.1: Energias da falha de empilhamento 1 não reconstruída para quatro amostras distintas.

tura do gelo I_h variam entre $0,02 meV/\text{\AA}^2$ até $0,04 meV/\text{\AA}^2$ [6,62]. Assim, os resultados obtidos

com as simulações DFT chegam a ser três ordens de grandeza maior que a estimativa experimental. Discrepâncias tão grandes permitem sugerir que a estrutura obtida com a otimização livre por DFT não corresponde à estrutura de falhas de empilhamento em cristais reais de gelo I_h . Com o objetivo de comparar de uma maneira mais qualitativa as principais diferenças estruturais entre o cristal de gelo I_h perfeito e o cristal com a falha de empilhamento foram feitos histogramas que comparam alguns certos parâmetros entre as duas estruturas. Para a

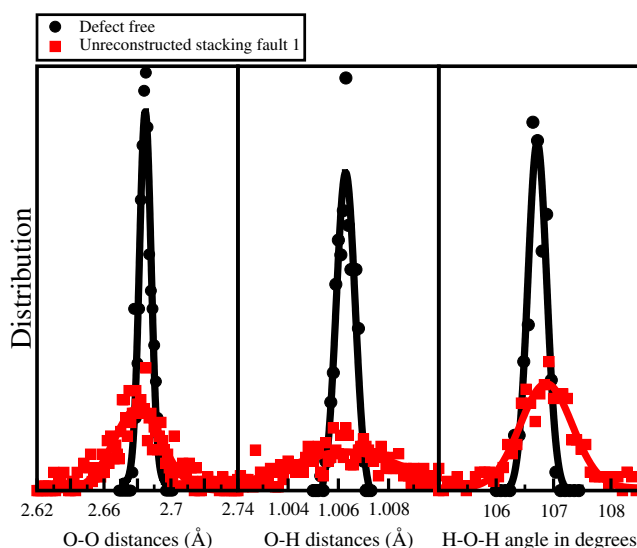


Figura 5.12: Distribuição das distâncias O-O, O-H e dos ângulos das moléculas. Pontos e linhas na cor preta representam o cristal de gelo I_h perfeito enquanto que a falha de empilhamento 1 não reconstruída está representada por pontos e linhas em vermelho.

falha 1, estes histogramas estão mostrados na Figura (5.12). Eles fornecem as distâncias entre os primeiros vizinhos O-O, a distribuição do comprimento das ligações covalentes da molécula de água O-H e a distribuição dos ângulos das moléculas. Na Figura (5.12) os pontos e as linhas na cor preta mostram as distribuições do cristal perfeito, enquanto os pontos e as linhas na cor vermelha mostram as distribuições do cristal com a falha de empilhamento. Em cada histograma está a comparação entre o cristal perfeito com 96 moléculas e as quatro réplicas da falha de empilhamento. Podemos observar que apesar das médias de cada distribuição terem mudado muito pouco em relação ao cristal perfeito as distribuições para as estruturas com a

falha de empilhamento estão significativamente mais alargadas. Esta diferença entre as duas estruturas pode ser explicada pelo fato dos defeitos Bjerrum causarem uma perturbação muito grande na rede, tendo influência nos comprimentos e ângulos das ligações e até mesmo em deslocar algumas moléculas de maneira significativa da posição regular da rede. Já é conhecido que defeitos Bjerrum tem energias elevadas [91,147,148] e isto sugere que a maior contribuição para as energias de formação de falha de empilhamento mostradas na Tabela (5.1) é devida à formação destes defeitos.

Tendo como objetivo de obter a energia de falha de empilhamento na ausência de defeitos Bjerrum adotamos um outro procedimento para a simulação das falhas de empilhamento. Nesta nova simulação todos os defeitos Bjerrum foram corrigidos manualmente antes da relaxação da estruturas. A Figura (5.13) mostra uma configuração típica destas simulações. Assim

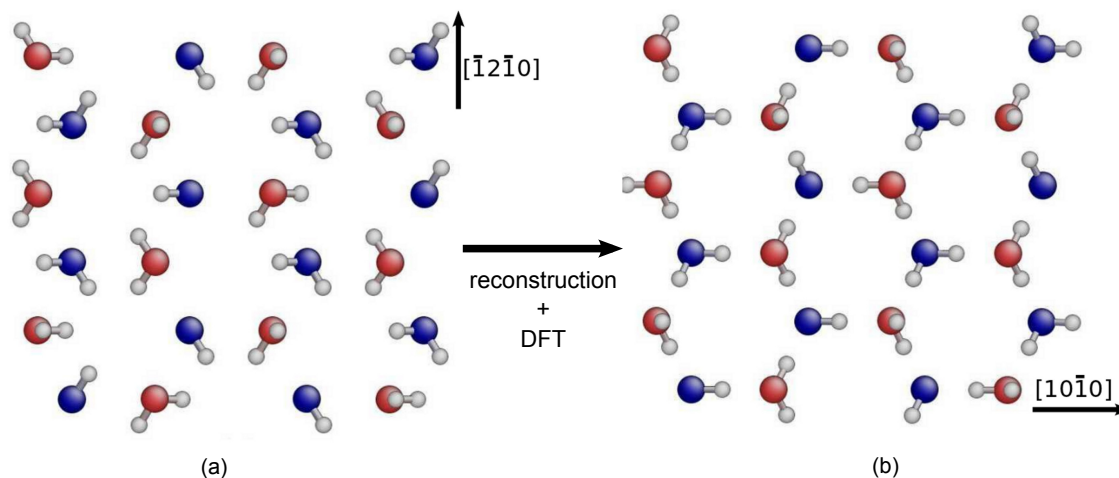


Figura 5.13: Em (a) mostra a falha de empilhamento 1 não reconstruída em (b) mostra a estrutura resultante depois de uma correção manual e uma relaxação livre por DFT.

como anteriormente, ao criar a falha de empilhamento também são criados vários defeitos Bjerrum como mostra a Figura (5.13(a)). Então antes da relaxação fizemos uma reconstrução manual para corrigir todos os defeitos Bjerrum. Somente depois fizemos a relaxação com DFT, obtendo a estrutura mostrada na Figura (5.13(b)). Este procedimento foi adotado para todas as falhas de empilhamento e os resultados das energias de formação de cada falha estão

na Tabela (5.2). Já era esperado que os resultados das energias de formação de falhas de

	Falha 1	Falha 2	Falha 3
	γ (meV/Å ²)	γ (meV/Å ²)	γ (meV/Å ²)
cell1	-0.1	0.0	-0.1
cell2	-0.4	-0.2	-0.2
cell3	-0.4	-0.2	-0.3
cell4	-0.2	-0.3	-0.3

Tabela 5.2: Resultados obtidos para as energias de formação das três falhas de empilhamento sendo que cada falha tem quatro amostras distintas.

empilhamento fossem abaixar. De fato, os resultados são tão pequenos que de acordo com a precisão dos cálculos de DFT, não há como distinguir estes valores de zero. Mas apesar de muito pequenos todos os resultados foram negativos o que não faz sentido do ponto de vista físico, pois significaria que uma estrutura com defeito cristalino seria mais estável que a estrutura ideal. Para entender a origem deste problema é preciso lembrar que o gelo I_h é próton-desordenada tal que em uma amostra de um cristal real, o momento de dipolo resultante do gelo I_h é muito próximo de zero. É preciso lembrar também que as simulações realizadas nesta Tese foram feitas a partir de uma célula que foi gerada pelo método de [146] que produz células que obedecem as regras do gelo com um desordenamento protônico tal que o momento de dipolo também seja zero. Apesar disso, o momento de dipolo de cada estrutura foi alterado ao introduzir a falha de empilhamento. Ao implementar as falhas de empilhamento foi necessário corrigir os defeitos Bjerrum. Tais correções implicam em rotações de moléculas até que todas as ligações de hidrogênio se encaixem novamente. Nas falhas 2 e 3, além de rotações das moléculas para a correção dos defeitos Bjerrum ainda foi preciso acrescentar uma bicamada próton-desordenada. Estas modificações alteram o momento de dipolo resultante da célula, deixando de ser nulo. Uma vez que as simulações foram realizadas sob condições periódicas de contorno então a energia total resultante está sujeita à influência da interação entre os momentos de dipolo de cada imagem como abordado na seção 4.6. Uma vez que as

energias de formação de falhas de empilhamento são muito pequenas a possível influência da energia espúria devido à interação entre as imagens passa a ser significativa e por isso deve ser considerada para efetuar a devida correção.

Para realizar esta correção usamos o método de Kantorovich desenvolvido na referência [143]. O momento de dipolo de cada célula foi calculado por DFT e os módulos dos momentos de dipolo resultante para cada célula simulada estão na Tabela (5.3). Desta forma

	Falha 1	Falha 2	Falha 3
	dipole ($e\text{\AA}$)	dipole ($e\text{\AA}$)	dipole ($e\text{\AA}$)
cell1	4.89	0.03	0.03
cell2	4.95	6.48	4.92
cell3	4.44	4.29	4.28
cell4	4.90	6.58	8.54

Tabela 5.3: Resultados dos módulos dos momentos de dipolo para todas as células usadas nas simulações

a energia espúria de cada célula foi retirada e os resultados das energias de formação corrigidas estão na Tabela (5.4). As simulações realizadas como descritas acima forneceram resultados

	falha 1	falha 2	falha 3
	γ ($meV/\text{\AA}^2$)	γ ($meV/\text{\AA}^2$)	γ ($meV/\text{\AA}^2$)
cell1	0.2	0.0	-0.2
cell2	-0.1	0.5	0.0
cell3	-0.1	0.2	0.1
cell4	0.1	0.5	1.4

Tabela 5.4: Resultados da energia de formação das falhas de empilhamento γ para todas as células reconstruídas depois da correção da energia espúria.

extremamente baixos para as energias de formação das falhas de empilhamento no gelo I_h . Estes valores representam energias por molécula adjacente à falha entre 0.8 meV e 3,3 meV. É importante ressaltar que estes valores são tão pequenos que chegam a ser da ordem da precisão dos cálculos de DFT usados nas simulações que é da ordem de 1 meV por átomo. Em outras palavras, os resultados encontrados para a energia de formação de falha de empilhamento

são tão pequenos que não são significativamente maiores que zero considerando a precisão das simulações. Entretanto, estes resultados estão de acordo com os resultados experimentais que também estimam valores extremamente baixos para este mesmo tipo de falha variando entre $0,02 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ até $0,04 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ [6,62]. Através dos histogramas mostrados nas Figuras

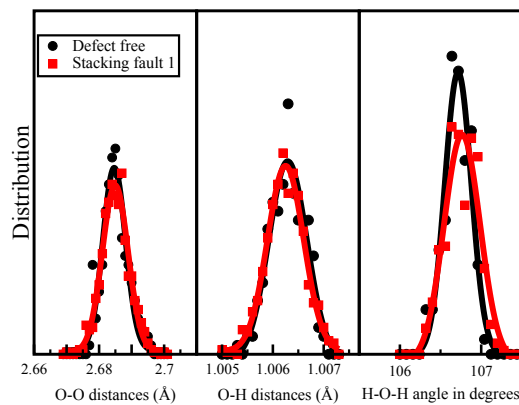


Figura 5.14: Distribuição das distâncias O-O, O-H e dos ângulos das moléculas. Pontos e linhas na cor preta representam o cristal de gelo I_h perfeito enquanto que a falha de empilhamento 1 reconstruída está representada por pontos e linhas em vermelho.

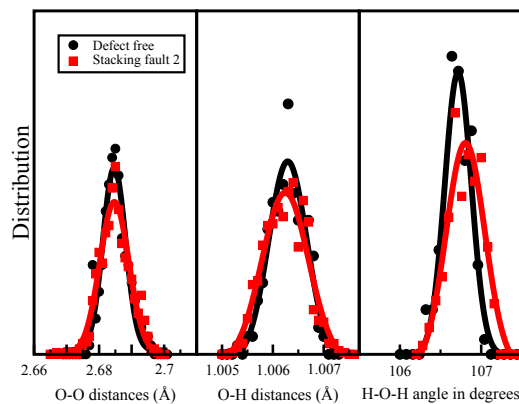


Figura 5.15: Distribuição das distâncias O-O, O-H e dos ângulos das moléculas. Pontos e linhas na cor preta representam o cristal de gelo I_h perfeito enquanto que a falha de empilhamento 2 reconstruída está representada por pontos e linhas em vermelho.

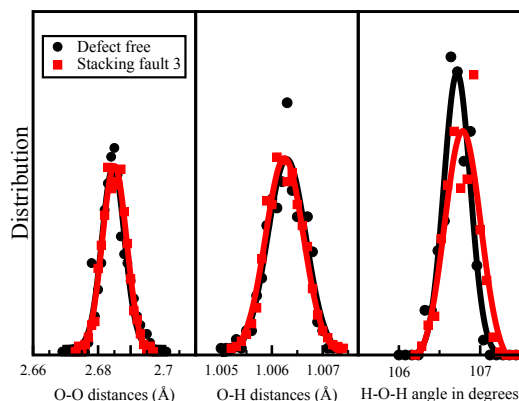


Figura 5.16: Distribuição das distâncias O-O, O-H e dos ângulos das moléculas. Pontos e linhas na cor preta representam o cristal de gelo I_h perfeito enquanto que a falha de empilhamento 3 reconstruída está representada por pontos e linhas em vermelho.

(5.14), (5.15) e (5.16) podemos ver que não há alterações significativas nos principais parâmetros estruturais entre as estruturas com a falha de empilhamento e a estrutura do gelo I_h perfeito. Em cada Figura estão mostradas as distribuições das distâncias entre os primeiros vizinhos contabilizando somente os oxigênios O-O, a distribuição do comprimento das ligações covalentes O-H e a distribuição dos ângulos entre as ligações covalentes H-O-H. Nas Figuras (5.14), (5.15) e (5.16) a linha e os pontos em forma de círculo na cor preta representa o cristal de gelo I_h perfeito, enquanto que a linha e os pontos em forma de quadrado na cor vermelha representam o cristal com a falha de empilhamento. Todos os histogramas estão normalizados. Notamos que o desvio entre as distribuições do cristal perfeito e o cristal com a falha são mínimas. Isto implica que a vizinhança das moléculas adjacentes ao plano da falha de empilhamento não sofre alterações significativas justificando valores tão baixos para as energias de formação das falhas de empilhamento. A concordância destes resultados com os resultados experimentais permite a sugestão de que as estruturas de falhas de empilhamento no gelo I_h são reconstruídas, ou seja, nas estruturas de falhas de empilhamento em cristais reais de gelo I_h não há concentrações significativas de defeitos Bjerrum. Dada que a energia de formação

das falhas de empilhamento são tão baixas, ainda é possível sugerir que a dissociação de uma discordância perfeita em duas discordâncias parciais é favorável no plano basal.

5.3 Discordâncias parciais no gelo I_h

Na seção anterior vimos que a energia de formação de falha de empilhamento na estrutura do gelo I_h é muito pequena o que sugere que a dissociação de discordâncias perfeitas em duas parciais separadas por uma falha de empilhamento é favorável. Há fortes evidências de que a dissociação destas discordâncias ocorre em planos nomeados como glide set (veja a Figura (5.3)) de uma maneira muito similar à dissociação que ocorre na estrutura do silício mostrado no Capítulo anterior. A Figura (5.17) mostra dois tipos de dissociação que podem ocorrer no plano basal da estrutura cristalina do gelo I_h . Esta Figura mostra que uma discordância

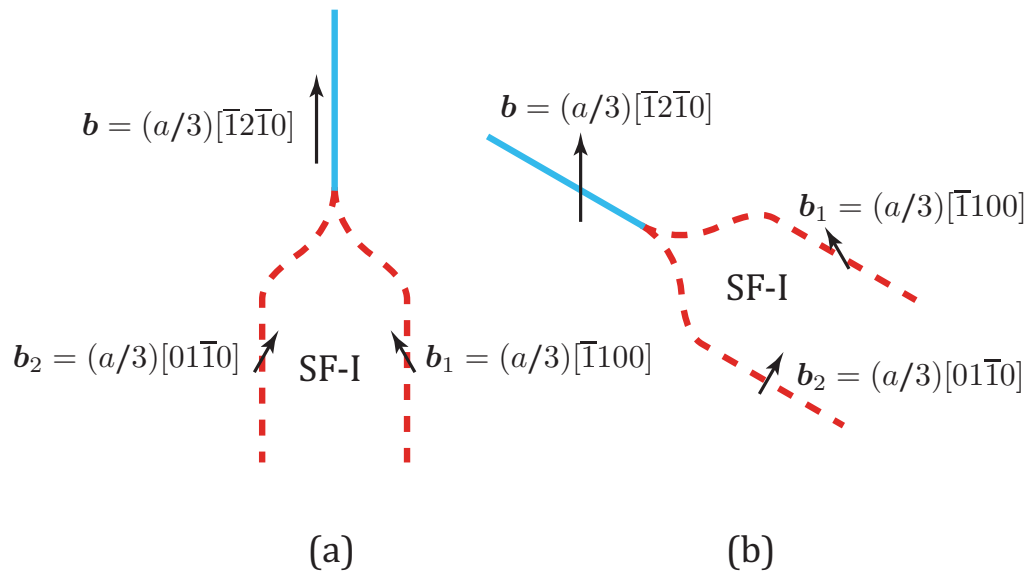


Figura 5.17: Dois exemplos de dissociação de discordâncias no plano basal da estrutura do gelo I_h em (a) a dissociação de uma discordância screw, em (b) a dissociação de uma discordância 60° .

perfeita com vetor de Burgers $\vec{b} = (a/3)[\bar{1}2\bar{1}0]$ se dissociando em duas discordâncias parciais

com vetores de Burgers parciais dado por $\vec{b}_1 = (a/3)[\bar{1}100]$ e $\vec{b}_2 = (a/3)[01\bar{1}0]$, onde a é o parâmetro de rede no plano basal. A Figura (5.17(a)) mostra a dissociação de uma discordância screw, ou seja, o vetor de Burgers está paralelo à linha da discordância, enquanto que a Figura (5.17(b)) mostra a dissociação de uma discordância cujo o vetor de Burgers está com uma inclinação de 60° em relação à linha da discordância. Por isso ela é chamada de discordância 60° . Seguindo o mesmo raciocínio pode-se dizer que a discordância screw se dissocia em duas discordâncias parciais 30° , enquanto a discordância 60° se dissocia em uma discordância parcial 30° e 90° , assim como mostra a Figura (5.17).

Neste trabalho foram feitas simulações das discordâncias parciais 30° e 90° . Como não é possível simular uma única discordância em uma célula sob condições periódicas de contorno foi preciso inserir duas discordâncias parciais em uma mesma célula. Ao inserir o dipolo de discordâncias parciais uma falha de empilhamento é criada entre elas produzindo uma série de defeitos Bjerrum. Antes da otimização da geometria, estes defeitos adjacentes à falha de empilhamento foram corrigidos. Por outro lado, as moléculas presentes nos caroços das discordâncias parciais permaneceram inalteradas. A Figura (5.18) mostra a estrutura do caroço da discordância parcial 30° . Para facilitar a visualização foram plotados somente dois planos moleculares adjacentes à falha de empilhamento criada entre as discordâncias parciais. Observe na Figura (5.18(a)) que todos os defeitos Bjerrum criados entre as duas discordâncias parciais devido à falha de empilhamento foram corrigidos, mas as moléculas que formam o caroço de cada uma das discordâncias parciais não passaram por nenhum tipo de reconstrução manual. O número de primeiros vizinhos de uma molécula na estrutura do gelo I_h ideal é quatro. No entanto, as moléculas que estão no caroço das discordâncias parciais 30° tem apenas três vizinhos. A distinção entre estes diferentes números de coordenação é indicada por diferentes cores na Figura (5.18(a)). As moléculas que possuem quatro ligações de hidrogênio estão na cor vermelha, enquanto que as moléculas que possuem somente três

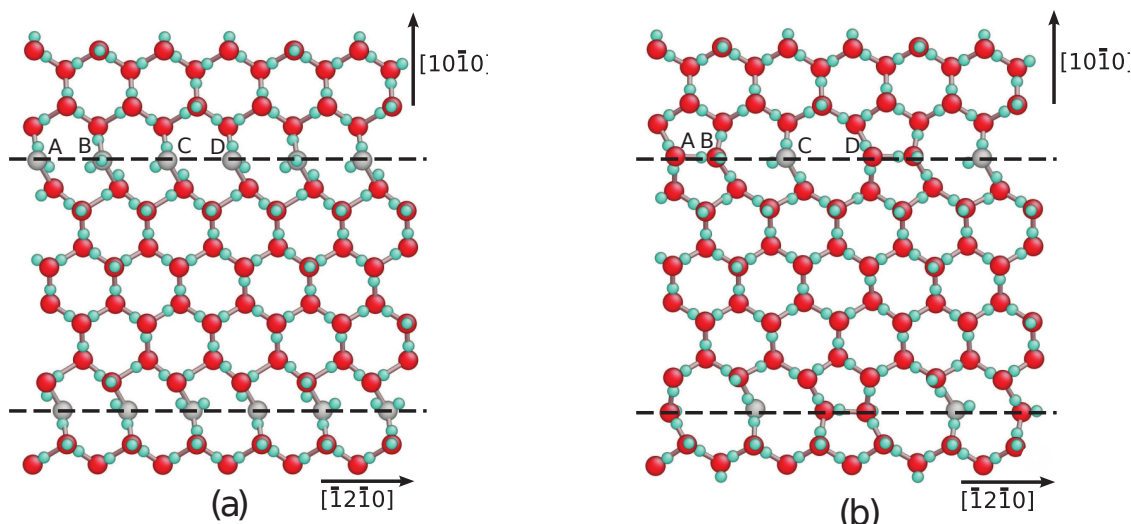


Figura 5.18: Estrutura do caroço de discordância parcial 30° no gelo I_h . As linhas tracejadas mostram as posições dos caroços das discordâncias parciais. Moléculas em cinza claro realizam somente três ligações de hidrogênio. Em (a) dipolo de discordâncias antes da relaxação. Em (b) mostra a estrutura obtida através de uma otimização livre por DFT a partir da estrutura em (a).

ligações de hidrogênio estão na cor cinza claro. Na Figura (5.18) não é possível ver todas as ligações de hidrogênio das moléculas, pois todas elas realizam uma ligação de hidrogênio com uma molécula que está acima ou abaixo do plano da página. Como exemplo a molécula destacada com a letra B na Figura (5.18(a)) recebe dois prótons de moléculas que estão no plano da página e visíveis na Figura. Além disso ela doa um próton para uma molécula que está acima do plano da página que não é mostrada na Figura. Assim, esta molécula tem número de coordenação três e está destacada em cinza claro.

A estrutura de discordância parcial 30° no gelo I_h é muito semelhante à estrutura de discordância parcial 30° que ocorre no silício cuja a estrutura cristalina é a do diamante. O caroço de uma discordância parcial 30° no silício está mostrado na Figura (5.19). Note a semelhança geométrica entre o caroço mostrado na Figura (5.18(a)) e o caroço mostrado na Figura (5.19(a)). Entretanto, no caso do silício a coesão entre os átomos é dada por ligações covalentes, enquanto que no gelo I_h a coesão é dada por ligações de hidrogênio. Assim

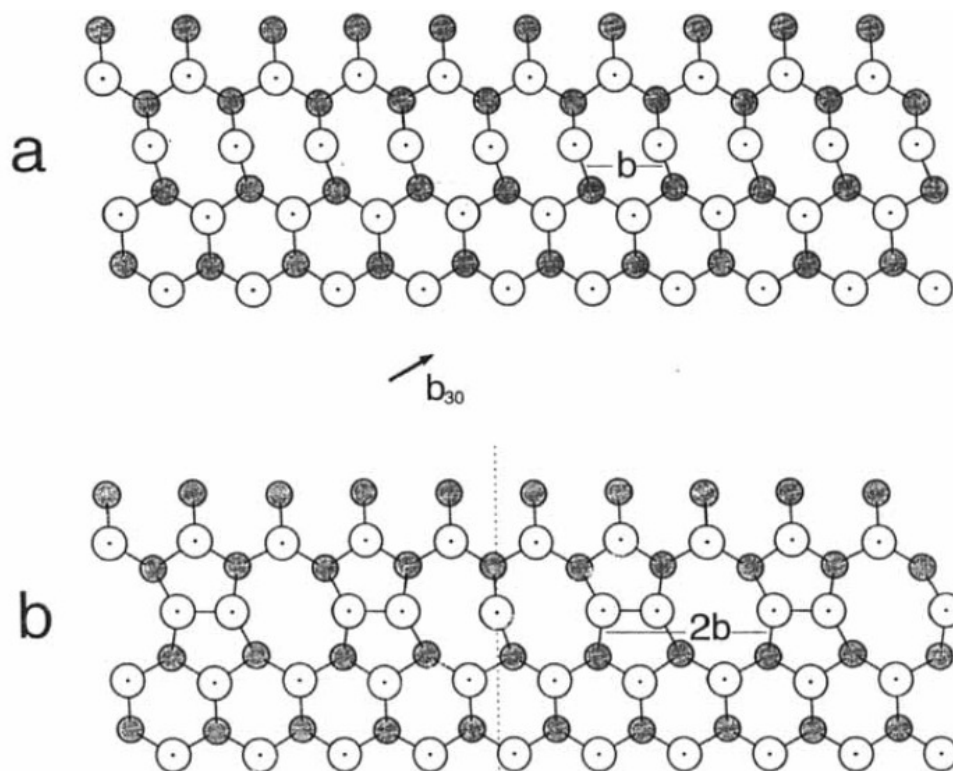


Figura 5.19: Estrutura de carço da discordância parcial 30° no silício. Em (a) a estrutura do carço não reconstruído, em (b) a estrutura do carço com um APD separando duas fases de reconstrução do carço. Figura retirada da referência [118].

como no gelo I_h , o número de coordenação de um átomo de silício em um sítio regular da rede é quatro, mas os átomos presentes no carço da discordância parcial tem número de coordenação três, ou seja, cada átomo possui uma ligação covalente rompida [118]. Já é conhecido que os átomos presentes no carço da discordância parcial 30° no silício tendem a se juntar em pares, corrigindo a ligação covalente quebrada e restabelecendo o número de coordenação quatro, como mostra a Figura (5.19(b)). Este processo é conhecido como reconstrução de carço e reduz significativamente a energia por unidade de comprimento da discordância parcial. Do ponto de vista geométrico uma reconstrução muito semelhante seria possível no gelo I_h , apesar da coesão ser diferente. Esta tendência de reconstrução pode ser vista na Figura (5.18(b)) que mostra a estrutura do carço da discordância parcial 30° após relaxação livre por DFT a partir da estrutura mostrada na Figura (5.18(a)). Observe

que as moléculas tendem a se juntar duas a duas, restabelecendo a ligação de hidrogênio quebrada e o número de coordenação para quatro. Este processo de reconstrução pode ser exemplificado pelo par de moléculas denotadas na Figura por A e B. Observe que durante a otimização da estrutura elas se aproximaram, restabelecendo a ligação de hidrogênio que faltava. Nesta ligação a molécula B doa um próton para a molécula A neste caso a molécula A é chamada de aceitadora de próton enquanto que a molécula B é chamada de doadora de próton. Desta forma pode-se dizer que a ligação de hidrogênio é uma ligação assimétrica, ou seja, a ligação de hidrogênio só é possível ser formada entre duas moléculas de água se uma atuar como doadora e outra como aceitadora. Esta assimetria e a desordem protônica são os principais responsáveis pelo fato de algumas moléculas não conseguirem restabelecer a ligação de hidrogênio quebrada. Isso ocorre devido às incompatibilidades aceitadora-aceitadora e doadora-doadora. Um exemplo desta incompatibilidade é o par de moléculas C e D na Figura (5.18(a)). Note que nesta configuração estas moléculas não podem se juntar para formar uma ligação de hidrogênio pois ambas estão em posição de atuar como aceitadora, ou seja, há uma incompatibilidade aceitadora-aceitadora. Neste caso não é possível que estas moléculas se aproximem para formar uma ligação de hidrogênio, a não ser que uma delas sofra uma rotação deixando, de ser aceitadora e passando a ser doadora para corrigir a incompatibilidade aceitadora-aceitadora. A Figura (5.18(b)) mostra o resultado de uma relaxação livre por DFT sem nenhuma reconstrução de caroço antes da relaxação, ou seja, nenhuma correção das incompatibilidades aceitadora-aceitadora ou doadora-doadora foi efetuada antes da relaxação. Nesta simulação foi observado que os pares de moléculas “compatíveis” como as moléculas A e B apresentaram uma forte tendência de se juntar em pares para restabelecer a ligação de hidrogênio quebrada. Da mesma forma, pares de moléculas incompatíveis não conseguiram restabelecer a ligação de hidrogênio, permanecendo com número de coordenação três. Um exemplo é a molécula C na Figura (5.18(b)). As moléculas que não conseguem restabelecer

a ligação quebrada formam um defeito que é conhecido como *Defeito de Anti Fase* (APD) (do inglês *Anti-Phase-Defect*). Este tipo de defeito também é observado no silício [118] como mostra a Figura (5.19(b)) e que no aspecto geométrico é muito semelhante ao encontrado nas simulações realizadas nesta Tese para a estrutura do gelo I_h . O defeito de anti fase (APD) recebe este nome porque ele separa duas fases de reconstrução do caroço da discordância parcial. Observe na Figura (5.19(b)) que o APD está separando um segmento da discordância que foi reconstruído do lado esquerdo de outro que foi reconstruído do lado direito.

A reconstrução espontânea do caroço da discordância parcial 30° mostrada na Figura (5.18(b)) sugere fortemente que o caroço desta discordância parcial no gelo I_h seja reconstruído. Para quantificar quão favorável é a reconstrução foi realizada uma simulação para determinar a diferença de energia entre a estrutura da discordância totalmente não reconstruída, como na Figura (5.18(a)), e uma estrutura totalmente reconstruída na Figura (5.20(b)). Para determinar a energia do dipolo de discordâncias totalmente não reconstruídos realizamos

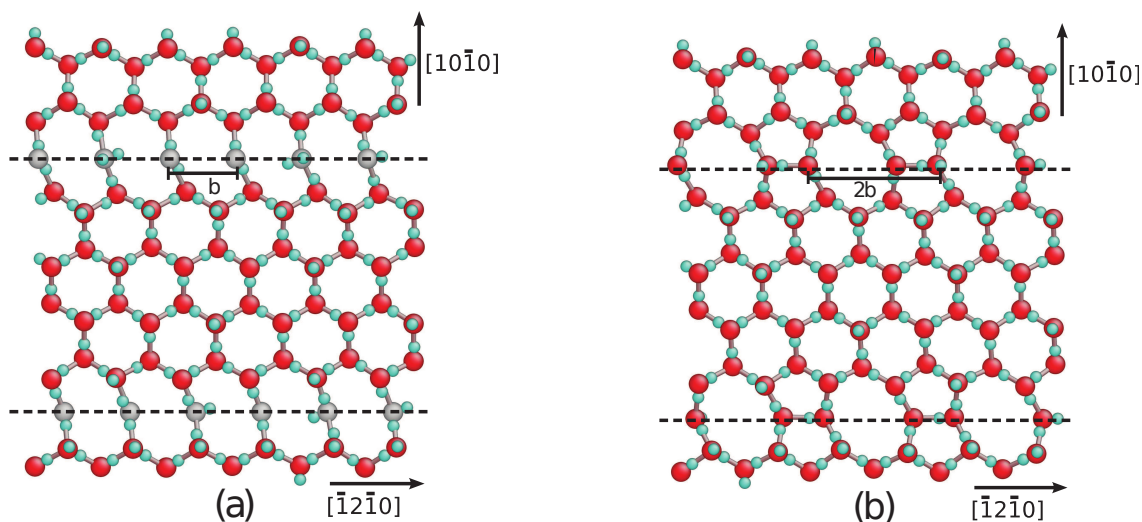


Figura 5.20: Estrutura do caroço da discordância parcial 30° no gelo I_h em (a) a estrutura do caroço não reconstruído com periodicidade b moléculas em cinza claro possuem uma ligação de hidrogênio a menos, em (b) a estrutura do caroço reconstruído com periodicidade $2b$.

uma simulação na qual os átomos de oxigênio de cada uma das moléculas presentes no caroço

da discordância foram fixados, impedindo a reconstrução durante a relaxação. Para obter a energia da discordância parcial 30° totalmente reconstruída corrigimos manualmente as incompatibilidades aceitadora-aceitadora e doadora-doadora das moléculas presentes no caroço das discordâncias antes da relaxação. A estrutura resultante depois desta correção está mostrada na Figura (5.20(a)). Depois de corrigidas as incompatibilidades aceitadora-aceitadora e doadora-doadora a estrutura como mostrada na Figura (5.20(a)) foi relaxada livremente e a estrutura resultante obtida é aquela mostrada na Figura (5.20(b)). Observe que todas as moléculas do caroço conseguiram formar a ligação de hidrogênio que faltava, restabelecendo o número de coordenação para quatro. Sendo assim, não há formação de APD e uma reconstrução total e espontânea do caroço é obtida.

Como a discordância é um defeito linear é conveniente escalar a energia de formação destas estruturas por unidade de comprimento, ou seja, a energia de formação de cada discordância obtida nesta Tese é a diferença entre a energia total da estrutura com a discordância e a energia total de um cristal perfeito dividido pelo comprimento da discordância. Na Figura (5.20(a)) pode ser visto que o comprimento da discordância parcial 30° pode ser escalado por b e neste caso temos que cada uma das discordâncias tem comprimento de $6b$ onde b é o módulo do vetor parcial de Burgers. Para calcular a energia de formação destas estruturas deve-se considerar também a outra discordância que tem o mesmo comprimento, então no cálculo da energia de formação foi considerado uma discordância de comprimento $12b$. Observe na Figura (5.20(b)) que depois de totalmente reconstruída o período de repetição da discordância deixa de ser b passando a ser $2b$, mas com o mesmo comprimento total. Devido a esta mudança de periodicidade do caroço da discordância reconstruída esta reconstrução é conhecida como reconstrução de período duplo. Tanto no silício quanto no gelo I_h esta reconstrução reduz a energia significativamente [117, 118, 131].

A energia de formação da discordância parcial 30° não reconstruída da Figura (5.18(a)) é

0,46 eV por unidade de b ou simplesmente 0,46 eV/b. A energia de formação da discordância totalmente reconstruída da Figura (5.20(b)) é 0,25 eV/b. Observe que a reconstrução reduziu o excesso de energia em relação à discordância não reconstruída em 0,21 eV/b. Estes resultados então sugerem fortemente que a reconstrução da discordância parcial 30° no gelo I_h é favorável pela redução forte da energia. Esta redução ainda pode ser escalada pelo número de ligações de hidrogênio restabelecidas no caroço da discordância durante a reconstrução. O dipolo de discordância parcial 30° não reconstruído possui seis ligações de hidrogênio quebradas, todas elas refeitas durante a reconstrução. A redução de energia é esperada pois um cristal com N moléculas só pode ser estável se a energia destas N moléculas ligadas for menor do que a soma das energias de N moléculas livres, ou seja, quando duas moléculas se unem em uma ligação é esperado que haja uma redução de energia. Seguindo este raciocínio, a redução de energia devido a reconstrução do caroço da discordância foi escalada com o número de ligações de hidrogênio refeitas e o valor encontrado foi 0,41 eV por ligação de hidrogênio. Para analisar melhor este resultado é preciso fazer a comparação com a energia coesiva de uma ligação de hidrogênio no gelo I_h perfeito. Para obter a energia coesiva de cada ligação de hidrogênio é necessário primeiro calcular a energia de sublimação de uma molécula do gelo I_h perfeito. A energia de sublimação foi obtida através da seguinte equação:

$$E_{sub} = E_{livre} - \frac{E(N)}{N}, \quad (5.9)$$

onde E_{livre} é a energia de uma molécula livre e $E(N)$ é a energia de um cristal perfeito com N moléculas. O resultado da energia de sublimação encontrado é 0,66 eV o que está em bom acordo com resultados de simulações anteriores [149]. Sabe-se que para retirar uma molécula de água do gelo I_h é necessário desfazer quatro ligações de hidrogênio e cada ligação de hidrogênio é realizada entre duas moléculas, sendo assim a energia coesiva de uma ligação de hidrogênio igual a 0,33 eV. A redução de energia devido a reconstrução do caroço da discordância é 0,41 eV por ligação de hidrogênio, ou seja, este valor é maior que a energia coesiva de uma

ligação de hidrogênio no gelo I_h perfeito. Este resultado sugere que a reconstrução do caroço é favorável não somente pelo restabelecimento das ligações quebradas, mas também por diminuir o excesso de energia elástica devido as distorções causadas pela presença da discordância na estrutura cristalina. A partir da redução significativa de energia e da grande semelhança com a estrutura de caroço de discordâncias parciais 30° no silício, os resultados destas simulações sugerem que as discordâncias parciais 30° no gelo I_h sejam reconstruídas assim como mostrado na Figura (5.20(b)). Em seguida consideraremos a estrutura da discordância parcial 90° .

Assim como observado na discordância parcial 30° as estruturas de discordâncias parciais 90° no gelo I_h apresentam muitas semelhanças com as do silício [119, 150]. Ao contrário da discordância parcial 30° , que tem o caroço formado somente por uma linha de moléculas o caroço da discordância parcial 90° é formado por duas linhas de moléculas. Desta forma tem-se que o número de moléculas por unidade de comprimento b no caroço da discordância parcial 90° é duas vezes maior que o da discordância parcial 30° . A Figura (5.21(a)) mostra o

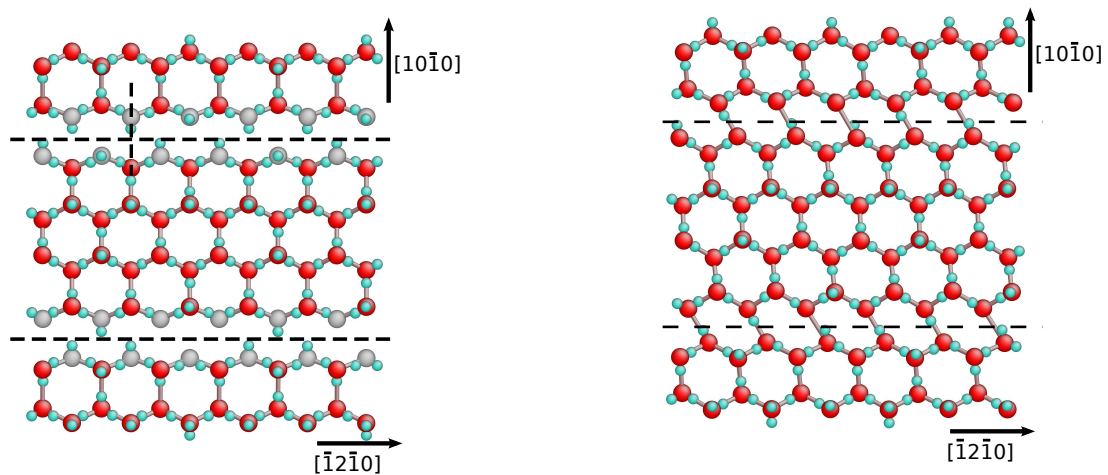


Figura 5.21: Estrutura de caroço da discordância parcial 90° em (a) mostra o caroço não reconstruído moléculas em cinza claro tem uma ligação de hidrogênio quebrada, em (b) mostra a reconstrução em período simples.

dipolo de discordâncias parciais 90° sem nenhuma reconstrução. Observe que a configuração das moléculas neste caroço obedece uma simetria de reflexão em relação à uma linha tracejada

perpendicular à linha da discordância, assim como mostrado na Figura. Assim como na parcial 30° as moléculas que fazem parte do caroço da discordância parcial 90° possuem uma ligação de hidrogênio quebrada, destacadas em cinza claro na Figura (5.21(a)). Este tipo de discordância parcial também é observada no silício e assim como na discordância parcial 30° as moléculas tendem a se juntar em pares para corrigir as ligações quebradas. No caso do silício há dois tipos de reconstrução para este tipo de discordância parcial. Uma delas não muda a periodicidade do caroço da discordância e é conhecida como reconstrução de período simples. A outra altera a periodicidade do caroço da discordância de b para $2b$ e por isso é conhecida como reconstrução de período duplo. Assim como ocorre com a parcial 30° a reconstrução do caroço da discordância parcial 90° também é possível desde que sejam eliminadas as incompatibilidades aceitadora-aceitadora e doadora-doadora.

O mesmo procedimento usado para quantificar a tendência de reconstrução do caroço da discordância parcial 30° foi usado para a parcial 90° . Primeiro calculamos a energia de formação do dipolo de discordância parcial 90° sem nenhuma reconstrução conforme mostra a Figura (5.21(a)). Novamente nesta simulação foi preciso fixar os oxigênios das moléculas presentes no caroço para garantir que a estrutura de caroço permanecesse inalterada. O resultado desta simulação é que a energia de formação do dipolo de discordância parcial 90° não reconstruída é 0,47 eV por unidade de comprimento b ou simplesmente 0,47 eV/ b . Para realizar a simulação da reconstrução em período simples corrigimos primeiro as incompatibilidades aceitadora-aceitadora e doadora-doadora presentes no caroço da discordância, seguido por uma otimização de geometria por DFT. A estrutura do caroço reconstruído em período simples está mostrada na Figura (5.21(b)). Note que, assim como ocorre na discordância parcial 30° , as moléculas presentes no caroço da discordância parcial 90° se juntam em pares para corrigir a ligação de hidrogênio que faltava. Observe também que a reconstrução do caroço da discordância parcial 90° em período simples é muito semelhante à reconstrução no silício mostrada na Figura (5.22).

A energia de formação do dipolo reconstruído em período simples é 0,34 eV/b fornecendo uma

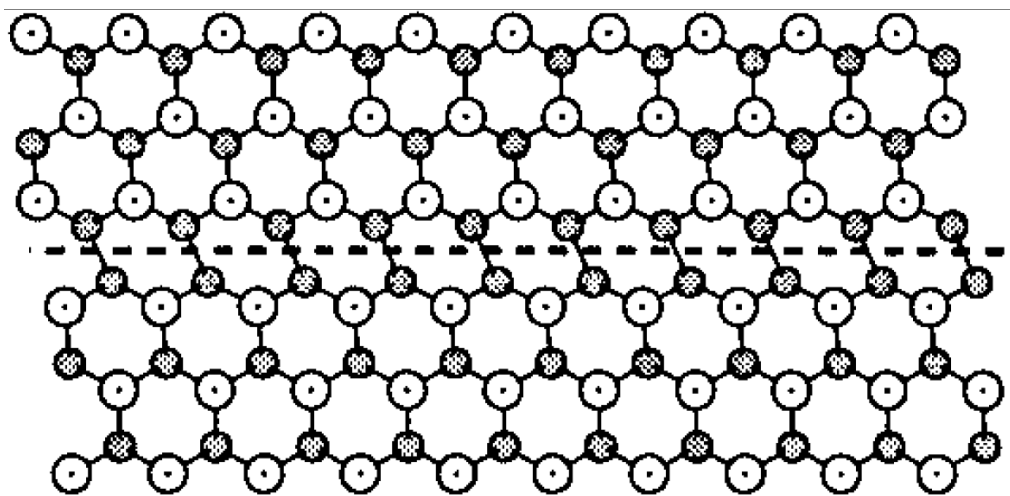


Figura 5.22: Estrutura do caroço da discordância parcial 90° no silício reconstruído em período simples. Figura retirada da referência [117].

redução de energia em relação ao caroço não reconstruído de 0,13 eV/b.

Para realizar a simulação da reconstrução do caroço da discordância parcial 90° foi preciso previamente organizar as moléculas seguindo a configuração da reconstrução já observada no silício como mostra a Figura (5.23) [117]. Depois desta organização prévia a estrutura foi otimizada livremente por DFT e a estrutura final encontrada está mostrada na Figura (5.24).

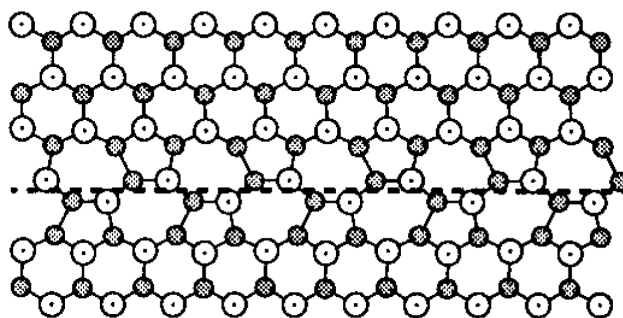


Figura 5.23: Estrutura do caroço da discordância parcial 90° no silício reconstruído em período duplo. Figura retirada da referência [117].

Observe que a periodicidade do caroço da discordância mudou de b para $2b$ e por isso

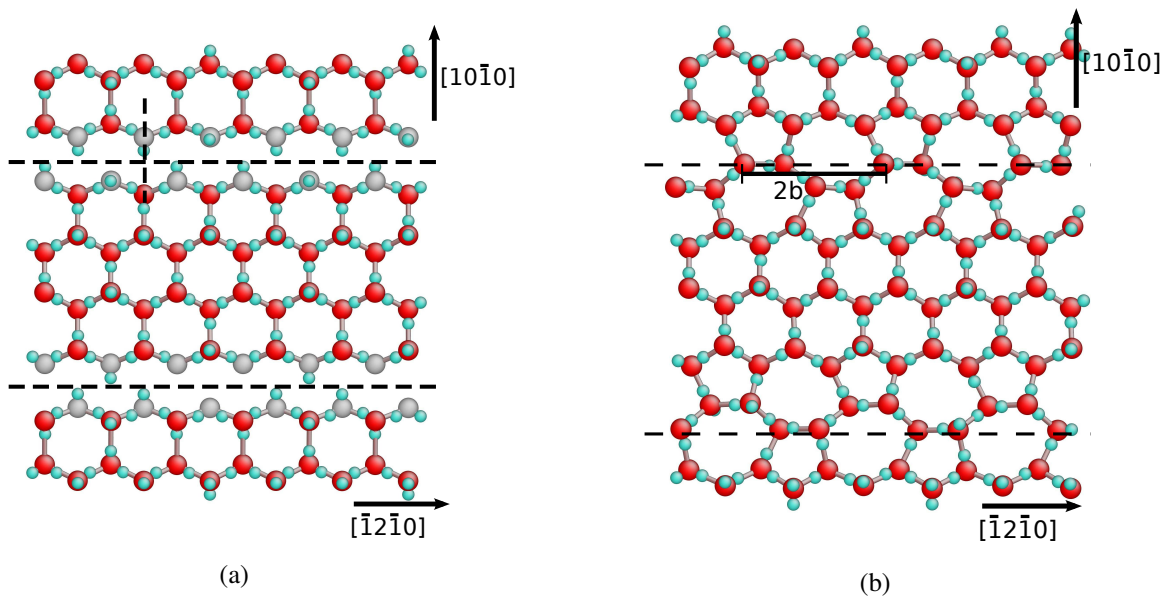


Figura 5.24: Estrutura do caroço da discordância parcial 90° para a estrutura cristalina do gelo I_h em (a) mostra a estrutura do caroço não reconstruído e em (b) mostra a reconstrução do caroço em período duplo.

essa reconstrução recebe o nome de reconstrução de período duplo. Além de corrigir as ligações quebradas, este tipo de reconstrução envolve uma mudança significativa na configuração das moléculas deixando a estrutura do caroço em uma configuração mais complicada. Os resultados das simulações forneceram que a energia de formação da discordância parcial 90° reconstruída em período duplo é $0,31 \text{ eV/b}$, isto significa uma redução de energia em relação ao caroço não reconstruído de $0,16 \text{ eV/b}$. Os resultados das simulações sugerem fortemente que as estruturas de discordâncias parciais 90° no gelo I_h são também reconstruídas. Apesar de fornecerem que a reconstrução em período duplo é energeticamente mais favorável a diferença de energia entre os dois tipos de reconstrução é pequena e por isso é plausível supor que estas duas formas de reconstrução podem coexistir no caroço de uma mesma discordância parcial. Esta possibilidade de coexistência também já foi proposta para o silício [119]. Este é mais um exemplo das grandes semelhanças entre as estrutura de discordâncias parciais no gelo I_h com o caso do silício.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

6.1 Conclusões

Esta Tese teve como propósito investigar as estruturas de discordâncias na fase sólida mais comum da água conhecida como gelo I_h . Além de ser formado por moléculas de água, o gelo I_h tem como uma de suas principais características o desordenamento protônico desde que obedecidas as conhecidas regras do gelo. Esta desordem protônica exerce forte influência nas estruturas de discordâncias no gelo I_h . Vimos que esta desordem protônica pode influenciar a dissociação de discordâncias perfeitas em discordâncias parciais, impedindo uma completa reconstrução destas estruturas e elevando consideravelmente a energia de formação de falha de empilhamento. Sabe-se que em algumas estruturas cristalinas discordâncias perfeitas tendem a se dissociar em duas discordâncias parciais separadas por uma falha de empilhamento desde que a estrutura cristalina permita a criação de falhas de empilhamento estáveis. Vimos que para a estrutura cristalina do gelo I_h esta dissociação cria uma série de outros defeitos conhecidos como defeitos Bjerrum que possuem energia alta. Os resultados das simulações mostraram que a energia de formação da falhas de empilhamento com defeitos Bjerrum chega a ser até três ordens de grandeza maior do que as estimativas experimentais. Uma energia tão alta de falha de empilhamento poderia inviabilizar a dissociação de discordâncias em discordâncias parciais.

Esta discrepância tão grande sugere que as falhas de empilhamento no gelo I_h não possuem altas concentrações de defeitos Bjerrum. De fato os resultados das simulações de falhas de empilhamento reconstruídas, ou seja, sem defeitos Bjerrum, forneceram valores de energias muito próximas às estimativas experimentais. Os resultados das simulações mostraram que as energias de formação da falha de empilhamento são baixas devido ao fato dos parâmetros estruturais das moléculas adjacentes ao plano da falha permanecerem praticamente inalterados. As distâncias entre os primeiros vizinhos, os comprimentos das ligações O-H e os ângulos internos das moléculas permanecem sem alterações significativas. Sendo assim, estes resultados permitem a conclusão de que as falhas de empilhamento no gelo I_h são de alguma forma reconstruídas para eliminar os defeitos Bjerrum.

O fato das energias de formação das falhas de empilhamento no plano basal da estrutura do gelo I_h serem tão baixas sugere que discordâncias neste plano sejam dissociadas. Estudamos dois tipos de discordâncias parciais que podem ocorrer neste plano. Estas discordâncias são conhecidas como discordância parcial 30° e discordância 90° . Os resultados das simulações mostraram que o caroço destas discordâncias apresentam uma forte tendência de reconstrução alcançando uma configuração de menor energia. Esta reconstrução diminui a energia porque, além de refazer as ligações quebradas ela também acomoda melhor a discordância diminuindo o excesso de energia devido as distorções causadas nas vizinhanças do caroço. Mais uma vez a influência da desordem protônica foi observada no processo de reconstrução de discordâncias. A desordem protônica é responsável por uma série de incompatibilidades aceitadora-aceitadora e doadora-doadora entre as moléculas presentes no caroço das discordâncias e estas incompatibilidades dificultam o restabelecimento das ligações de hidrogênio quebradas no caroço criando defeitos de reconstrução que são conhecidos como defeitos de anti fase (APD). Depois de corrigidas estas incompatibilidades e uma otimização livre por DFT uma redução significativa de energia foi obtida com as reconstruções de caroço. Estes resultados levam à conclusão

de que as discordâncias na estrutura do gelo I_h também são reconstruídas. Outra observação também é que as reconstruções das discordâncias parciais no gelo I_h são muito semelhantes às reconstruções observadas no silício. Mostramos que a discordância parcial 90° apresenta dois tipos de reconstrução de caroço, uma das reconstruções é conhecida como reconstrução de período simples, por manter igual a periodicidade do caroço, e a outra é conhecida como reconstrução de período duplo por dobrar a periodicidade do caroço. A diferença de energia entre estas duas reconstruções é tão pequena que é plausível sugerir que uma coexistência destas reconstruções possam existir em um mesmo caroço. Esta coexistência é mais uma semelhança entre as estruturas de discordância no gelo I_h e o caso do silício.

6.2 Perspectivas

Os resultados das simulações e a concordância destes com algumas estimativas experimentais apontam que as estruturas de discordâncias e falhas de empilhamento no gelo I_h sejam reconstruídas. No entanto, observamos também que uma total reconstrução não é alcançada facilmente. A dificuldade de obter uma completa reconstrução destas estruturas tem origem na desordem protônica presente no gelo I_h . Tendo isto em vista, o próximo desafio é entender como as discordâncias no gelo I_h se movimentam e o papel dos defeitos Bjerrum nesta mobilidade.

Referências Bibliográficas

- [1] R. M. Lynden-Bell, S. C. Morris, J. D. Barrow, J. L. Finney, and C. L. H. JR, *Water and Life the Unique Properties of H₂O*. CRC Press & Taylor and Francis Group, 2010.
- [2] D. Eisenberg and W. Kauzmann, *The structure and properties of water*. New York: Oxford University Press, 1969.
- [3] J. P. D. Abbatt, “Interactions of atmospheric trace gases with ice surfaces: Adsorption and reaction,” *Chemical Reviews*, vol. 103, p. 4783, 2003.
- [4] D. C. Clary, “Molecules on ice,” *Science*, vol. 271, no. 5255, p. 1509, 1996.
- [5] F. Gillet-Chaulet, “Glaciology: Ice-sheet advance in antarctica,” *Nature*, vol. 467, p. 794, 2010.
- [6] V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of ice*. New York: Oxford University Press, 1999.
- [7] P. K. Wang, *Ice Microdynamics*. Academic Press, 2002.
- [8] R. L. Hooke, *Principles of Glacier Mechanics*. Cambridge University Press, 2005.
- [9] F. Paesani and G. A. Voth, “The properties of water: Insights from quantum simulations,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, p. 5702, 2009.
- [10] M. F. Chaplin, “Water: its importance to life,” *Biochemistry and Molecular Biology Education*, vol. 29, no. 2, pp. 54–59, 2001.
- [11] F. H. Stillinger, “Water revisited,” *Science*, vol. 209, no. 4455, pp. 451–457, 1980.
- [12] G. Malenkov, “Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 28, p. 283101, 2009.
- [13] H. Tanaka, “Simple physical model of liquid water,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 2, pp. 799–809, 2000.
- [14] M. F. Chaplin, “Water structure and science.” <http://www.lsbu.ac.uk/water/sitemap.html>, Outubro 2012.
- [15] R. C. Dougherty and L. N. Howard, “Equilibrium structural model of liquid water: Evidence from heat capacity, spectra, density, and other properties,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 109, no. 17, p. 7379, 1998.
- [16] E. B. Mpemba and D. G. Osborne, “Cool?,” *Physics Education*, vol. 4, no. 3, p. 172, 1969.

- [17] E. B. Mpemba and D. G. Osborne, “Cool?,” *Physics Education*, vol. 14, no. 7, p. 410, 1979.
- [18] J. D. Brownridge, “A search for the mpemba effect: When hot water freezes faster than cold water,” *American Journal of Physics*, vol. 79, p. 78, 2011.
- [19] J. D. Brownridge, “A search for the mpemba effect: When hot water freezes faster than cold water,” *arXiv:1003.3185 [physics.pop-ph]*, 2010.
- [20] M. Jeng, “The mpemba effect: When can hot water freeze faster than cold?,” *American Journal of Physics*, vol. 74, p. 514, 2006.
- [21] M. Jeng, “Hot water can freeze faster than cold?!?,” *arXiv:physics/0512262v1*, 2005.
- [22] B. Cabane and R. Vuilleumier, “The physics of liquid water,” *Comptes Rendus Geoscience*, vol. 337, pp. 159 – 171, 2005.
- [23] C. H. Cho, S. Singh, and G. W. Robinson, “An explanation of the density maximum in water,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, pp. 1651–1654, Mar 1996.
- [24] C. H. Cho, S. Singh, and G. W. Robinson, “Understanding all of water’s anomalies with a nonlocal potential,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 107, no. 19, pp. 7979–7988, 1997.
- [25] E. R. Ponder, *The Physics of Ice*. Pergamom Press Ltd, 1965.
- [26] E. W. Kempema and R. Ettema, “Anchor ice rafting: Observations from the laramie river,” *River Research and Applications*, vol. 27, no. 9, pp. 1126–1135, 2011.
- [27] D. J. Kerr, H. T. Shen, and S. F. Daly, “Evolution and hydraulic resistance of anchor ice on gravel bed,” *Cold Regions Science and Technology*, vol. 35, no. 2, pp. 101 – 114, 2002.
- [28] J.-F. Bisailon and N. E. Bergeron, “Modeling anchor ice presence-absence in gravel bed rivers,” *Cold Regions Science and Technology*, vol. 55, no. 2, pp. 195 – 201, 2009.
- [29] D. A. Darby, W. B. Myers, M. Jakobsson, and I. Rigor, “Modern dirty sea ice characteristics and sources: The role of anchor ice,” *Journal of Geophysical Research: Oceans*, vol. 116, no. C9, pp. n/a–n/a, 2011.
- [30] M. Stickler and K. T. Alfredsen, “Anchor ice formation in streams: a field study,” *Hydrological Processes*, vol. 23, no. 16, pp. 2307–2315, 2009.
- [31] “A importância do gelo no Himalaia.” Estadão, Sábado, 26 de Novembro 2011. <http://www.estadao.com.br/especiais/a-importancia-do-gelo-no-himalaia,153610.htm>.
- [32] P. Prestrud, “Why are ice and snow important to us?.” Cap. 2 em *Global Outlook for Ice and Snow*, 2007. Ed. UNEP, ISBN: 978-92-807-2799-9.
- [33] V. P. Singh, P. Singh, and U. K. Haristashya, *Encyclopedia of snow, ice and glaciers*. Springer, 2011.
- [34] F. Teschl, W. Randeu, and R. Teschl, “Single-scattering of preferentially oriented ice crystals at centimeter and millimeter wavelengths,” *Atmospheric Research*, vol. 119, no. 0, pp. 112 – 119, 2013.

- [35] S. Hellebust, B. O’Riordan, and J. Sodeau, “Cirrus cloud mimics in the laboratory: An infrared spectroscopy study of thin films of mixed ice of water with organic acids and ammonia,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 8, p. 084702, 2007.
- [36] T. Hauf and F. Schroder, “Aircraft icing research flights in embedded convection,” *Meteorology and Atmospheric Physics*, vol. 91, pp. 247–265, 2006.
- [37] M. J. Molina, “Polar ozone depletion (nobel lecture),” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 35, no. 16, p. 1778, 1996. Nobel Lecture.
- [38] K. G. Libbrecht, “The physics of snow crystals,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 68, p. 855, 2005.
- [39] A. Steiner, ed., *Global Outlook for Ice and Snow*. United Nations Environment Programme, 2007. ISBN: 978-92-807-2799-9.
- [40] T. Bartels-Rausch, V. Bergeron, J. H. E. Cartwright, R. Escribano, J. L. Finney, H. Grothe, P. J. Gutiérrez, J. Haapala, W. F. Kuhs, J. B. C. Pettersson, S. D. Price, C. I. Sainz-Díaz, D. J. Stokes, G. Strazzulla, E. S. Thomson, H. Trinks, and N. Uras-Aytemiz, “Ice structures, patterns, and processes: A view across the icefields,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 84, pp. 885–944, May 2012.
- [41] E. L. Gibb, D. C. B. Whittet, A. C. A. Boogert, and A. G. G. M. Tielens, “Interstellar ice: The infrared space observatory legacy,” *The Astrophysical Journal Supplement Series*, vol. 151, no. 1, p. 35, 2004.
- [42] L. Allamandola, M. Bernstein, S. Sandford, and R. Walker, “Evolution of interstellar ices,” *Space Science Reviews*, vol. 90, pp. 219–232, 1999. 10.1023/A:1005210417396.
- [43] J.-B. Bossa, K. Isokoski, M. S. de Valois, and H. Linnartz, “Thermal collapse of porous interstellar ice,” *A&A*, vol. 545, p. A82, 2012.
- [44] J. Klinger, “Extraterrestrial ice. a review,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 21, pp. 4209–4214, 1983.
- [45] G. J. Consolmagno, “Ice-rich moons and the physical properties of ice,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 21, pp. 4204–4208, 1983.
- [46] A. H. Delsemme, “Ice in comets,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 21, pp. 4214–4218, 1983.
- [47] S. Wyckoff, “Interactions of cometary ices with the interplanetary medium,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 21, pp. 4234–4242, 1983.
- [48] A. G. G. M. Tielens, W. Hagen, and J. M. Greenberg, “Interstellar ice,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 21, pp. 4220–4229, 1983.
- [49] R. E. Johnson, W. L. Brown, and L. J. Lanzerotti, “Energetic charged particle erosion of ices in the solar system,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 21, pp. 4218–4220, 1983.
- [50] J. M. Greenberg, C. E. P. M. Van de Bult, and L. J. Allamandola, “Ices in space,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 21, pp. 4243–4260, 1983.
- [51] E.-L. Zins, P. R. Joshi, and L. Krim, “A new way to produce and isolate the oh-(h₂o) complex,” *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 426, no. 4, pp. 3070–3078, 2012.

- [52] T. Y. Brooke, “Comets and interstellar ices: A cosmic connection,” *Endeavour*, vol. 21, no. 3, pp. 101 – 104, 1997.
- [53] W. Schutte, “The formation of organic molecules in astronomical ices,” *Advances in Space Research*, vol. 16, no. 2, pp. 53 – 60, 1995. <ce:title>Prebiotic Chemistry in Space</ce:title>.
- [54] J. Greenberg, O. Shalabiea, C. Mendoza-Gomez, W. Schutte, and P. Gerakines, “Origin of organic matter in the protosolar nebula and in comets,” *Advances in Space Research*, vol. 16, no. 2, pp. 9 – 16, 1995.
- [55] W. Schutte, L. Allamandola, and S. Sandford, “Laboratory simulation of the photoprocessing and warm-up of cometary and pre-cometary ices: Production and analysis of complex organic molecules,” *Advances in Space Research*, vol. 12, no. 4, pp. 47 – 51, 1992.
- [56] S. A. Bulat, I. A. Alekhina, D. Marie, J. Martins, and J. R. Petit, “Searching for life in extreme environments relevant to jovianâ’s europa: Lessons from subglacial ice studies at lake vostok (east antarctica),” *Advances in Space Research*, vol. 48, no. 4, pp. 697 – 701, 2011. <ce:title>Europa Lander: Science Goals and Implementation</ce:title>.
- [57] R. Greve and H. Blatter, *Dynamics of Ice Sheets and Glaciers*. Springer, 2009.
- [58] J. C. McConnel and D. A. Kidd, “On the plasticity of glacier and other ice,” *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 44, no. 266-272, pp. 331–367, 1888.
- [59] J. C. McConnel, “On the plasticity of an ice crystal,” *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 49, no. 296-301, pp. 323–343, 1890.
- [60] E. M. Schulson and P. Duval, *Creep and Fracture of Ice*. Cambridge University Press, 2009.
- [61] “Confederation bridge.” <http://www.confederationbridge.com/> Acessado em Março de 2013.
- [62] A. Fukuda, T. Hondoh, and A. Higashi, “Dislocation mechanisms of plastic deformation of ice,” *J. Phys. Colloques*, vol. 48, pp. C1–163–C1–173, mar 1987.
- [63] V. V. Bulatov and W. Cai, *Computer Simulations of Dislocations*. Oxford University Press, 2006.
- [64] J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations*. Krieger Publishing Company, 2 ed., 1982.
- [65] D. Hull, *Introduction to Dislocations*. Pergamom Press Ltd., 1969.
- [66] A. Ranganathan, G. U. Kulkarni, and C. N. R. Rao, “Understanding the hydrogen bond in terms of the location of the bond critical point and the geometry of the lone pairs,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, no. 31, pp. 6073–6081, 2003.
- [67] R. G. Pereyra, A. J. B. di Lorenzo, D. C. Malaspina, and M. A. Carignano, “On the relation between hydrogen bonds, tetrahedral order and molecular mobility in model water,” *Chemical Physics Letters*, vol. 538, no. 0, pp. 35 – 38, 2012.
- [68] S. A. Clough, Y. Beers, G. P. Klein, and L. S. Rothman, “Dipole moment of water from stark measurements of h₂o, hdo, and d₂o,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 59, no. 5, pp. 2254–2259, 1973.

- [69] S. S. Xantheas and J. Thom H. Dunning, "Ab initio studies of cyclic water clusters (H_2O_n), $n=1-6$. i. optimal structures and vibrational spectra," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 99, no. 11, pp. 8774–8792, 1993.
- [70] L. Pauling, *The Nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: An introduction to modern structural chemistry*. Cornell University Press, 1960.
- [71] J. C. Speakman, *The Hydrogen Bond and other Intermolecular Forces*. The Chemical Society, 1975. Monographs for teachers number 27.
- [72] A. M. Pendás, M. A. Blanco, and E. Francisco, "The nature of the hydrogen bond: A synthesis from the interacting quantum atoms picture," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 18, p. 184112, 2006.
- [73] W. M. Latimer and W. H. Rodebush, "Polarity and ionization from the standpoint of the Lewis theory of valence," *Journal of American Chemical Society*, vol. 42, p. 1419, 1920.
- [74] P. Needham, "Hydrogen bonding: Homing in on a tricky chemical concept," *Studies in History and Philosophy of Science Part A*, vol. 44, no. 1, pp. 51 – 65, 2013.
- [75] J. Li and D. K. Ross, "Evidence for two kinds of hydrogen bond in ice," *Nature*, vol. 365, p. 327, 1993.
- [76] S. Klotz, T. Strassle, C. G. Salzmann, J. Philippe, and S. F. Parker, "Incoherent inelastic neutron scattering measurements on ice vii: Are there two kinds of hydrogen bonds in ice?," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 72, no. 4, p. 576, 2005.
- [77] J. S. Tse and D. D. Klug, "Comments on "Further evidence for the existence of two kinds of H-bonds in ice Ih" by Li et al," *Physics Letters A*, vol. 198, no. 5-6, pp. 464 – 466, 1995.
- [78] P. Zhang, L. Tian, Z. P. Zhang, G. Shao, and J. C. Li, "Investigation of the hydrogen bonding in ice Ih by first-principles density function methods," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 4, p. 044504, 2012.
- [79] J.-L. Kuo, M. L. Klein, and W. F. Kuhs, "The effect of proton disorder on the structure of ice-Ih: A theoretical study," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 13, p. 134505, 2005.
- [80] E. D. Isaacs, A. Shukla, P. M. Platzman, D. R. Hamann, B. Barbiellini, and C. A. Tulk, "Covalency of the hydrogen bond in ice: A direct x-ray measurement," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 600–603, Jan 1999.
- [81] E. Isaacs, A. Shukla, P. Platzman, D. Hamann, B. Barbiellini, and C. Tulk, "Compton scattering evidence for covalency of the hydrogen bond in ice," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 61, no. 3, pp. 403 – 406, 2000.
- [82] J.-H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, J.-E. Rubensson, C. Sätthé, H. Ågren, H. Siegbahn, and J. Nordgren, "X-ray emission spectroscopy of hydrogen bonding and electronic structure of liquid water," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 137402, Sep 2002.
- [83] J. J. Dannenberg, L. Haskamp, and A. Masunov, "Are hydrogen bonds covalent or electrostatic? a molecular orbital comparison of molecules in electric fields and h-bonding environments," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, no. 35, pp. 7083–7086, 1999.

- [84] T. K. Ghanty, V. N. Staroverov, P. R. Koren, and E. R. Davidson, "Is the hydrogen bond in water dimer and ice covalent?," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 6, pp. 1210–1214, 2000.
- [85] Y. Marechal, *The Hydrogen Bond and the Water Molecule The Physics and Chemistry of Water, Aqueous and Bio Media*. Elsevier, 2007.
- [86] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*. Oxford University Press, 1997.
- [87] X.-Z. Li, B. Walker, and A. Michaelides, "Quantum nature of the hydrogen bond," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011.
- [88] B. Kojic-Prodic and K. Molcanov, "The nature of hydrogen bond: New insights into old theories," *Acta Chim. Slov.*, vol. 55, no. 4, p. 692, 2008.
- [89] J. D. Bernal and R. H. Fowler, "A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 1, no. 8, pp. 515–548, 1933.
- [90] N. Bjerrum, "Structure and properties of ice," *Science*, vol. 115, no. 2989, pp. 385–390, 1952.
- [91] M. de Koning and A. Antonelli, "Modeling equilibrium concentrations of bjerrum and molecular point defects and their complexes in ice i_h," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, no. 16, p. 164502, 2008.
- [92] K. Rottger, A. Endriss, J. Ihringer, S. Doyle, and W. F. Kuhs, "Lattice constants and thermal expansion of h₂o and d₂o ice i_h between 10 and 265 k," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 50, no. 6, p. 644, 1994.
- [93] K. Rottger, A. Endriss, J. Ihringer, S. Doyle, and W. F. Kuhs, "Lattice constants and thermal expansion of h₂o and d₂o ice i_h between 10 and 265 k. addendum," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 68, no. 1, p. 91, 2012.
- [94] C. M. B. Line and R. W. Whitworth, "A high resolution neutron powder diffraction study of d₂o ice xi," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, no. 24, pp. 10008–10013, 1996.
- [95] W. F. Kuhs, "The structure of ice i_h," *Water Science Reviews*, vol. 2, p. 1, 1986.
- [96] L. Pauling, "The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 57, no. 12, pp. 2680–2684, 1935.
- [97] S. W. Peterson and H. A. Levy, "A single-crystal neutron diffraction study of heavy ice," *Acta Crystallographica*, vol. 10, no. 1, pp. 70–76, 1957.
- [98] O. Haida, T. Matsuo, H. Suga, and S. Seki, "Calorimetric study of the glassy state x. enthalpy relaxation at the glass-transition temperature of hexagonal ice," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 6, no. 9, pp. 815 – 825, 1974.
- [99] D. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, and K. Subhadra, *Atomistic Properties of Solids*. Springer, 2011.
- [100] L. M. Kachanov, *Foudations of theory of Plasticity*. North-Holland Publishing Company, 1971.

- [101] H.-S. YU, *Plasticity and geotechnics*. Springer, 2006.
- [102] S. Flugge, *Encyclopedia of Physics Volume VI: Elasticity and Plasticity*. Springer, 1958.
- [103] J. Chakrabarty, *Applied Plasticity, Second Edition*. Springer, 2 ed., 2009.
- [104] K. P. Shah, “The hand book on mechanical maintenance,” 2013. <http://practicalmaintenance.net/?p=1135>.
- [105] E. Orowan, “Zur kristallplastizität. i,” *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 89, pp. 605–613, 1934. 10.1007/BF01341478.
- [106] M. Polanyi, “Über eine art gitterstörung, die einen kristall plastisch machen könnte,” *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 89, pp. 660–664, 1934. 10.1007/BF01341481.
- [107] G. I. Taylor, “The mechanism of plastic deformation of crystals. part i. theoretical,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, vol. 145, no. 855, pp. 362–387, 1934.
- [108] G. I. Taylor, “The mechanism of plastic deformation of crystals. part ii. comparison with observations,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, vol. 145, no. 855, pp. 388–404, 1934.
- [109] W. Cai, V. V. Bulatov, J. L. J. Chang, and S. Yip, *Dislocation Core Effects on Mobility*, ch. Chapter 64, pp. 3–80. Elsevier, 2004.
- [110] F. R. N. Nabarro and J. P. Hirth, eds., *Dislocations in Solids, Volume 12*. Elsevier, 2004.
- [111] I. S. Sokolnikoff and R. D. Specht, *Mathematical Theory of Elasticity*. McGraw-Hill Book Company,, 1946.
- [112] F.-Y. Tian, N.-X. Chen, J. Shen, and L. Vitos, “A novel potential: the interlayer potential for the fcc (111) plane family,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, no. 4, p. 045001, 2012.
- [113] S. Balasubramanian and L. Anand, “Plasticity of initially textured hexagonal polycrystals at high homologous temperatures: application to titanium,” *Acta Materialia*, vol. 50, no. 1, pp. 133 – 148, 2002.
- [114] J. W. T. Read, *Dislocations in Crystals*. McGraw-Hill Book Company,, 1953.
- [115] D. J. Bacon and M. H. Liang, “Computer simulation of dislocation cores in h.c.p. metals i. interatomic potentials and stacking-fault stability,” *Philosophical Magazine A*, vol. 53, no. 2, pp. 163–179, 1986.
- [116] D. J. Bacon and J. W. Martin, “The atomic structure of dislocations in h.c.p. metals i. potentials and unstressed crystals,” *Philosophical Magazine A*, vol. 43, no. 4, pp. 883–900, 1981.
- [117] V. V. Bulatov, J. F. J. k, W. C. , S. Yip, A. S. Argon, T. Lenosky, M. de Koning, and T. D. de la Rubia, “Parameter-free modelling of dislocation motion: the case of silicon,” *Philosophical Magazine A*, vol. 81, no. 5, p. 1257, 2001.
- [118] V. V. Bulatov, S. YIP, and A. S. . ARGON, “Atomic modes of dislocation mobility in silicon,” *Philosophical Magazine A*, vol. 72, no. 2, p. 453, 1995.

- [119] A. Valladares, A. K. Petford-Long, and A. P. Sutton, “The core reconstruction of the 90degree partial dislocation in silicon,” *Philosophical Magazine Letters*, vol. 79, no. 1, pp. 9–17, 1999.
- [120] A. Valladares, J. A. White, and A. P. Sutton, “First principles simulations of the structure, formation, and migration energies of kinks on the 90° partial dislocation in silicon,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, p. 4903, Nov 1998.
- [121] R. M. Martin, *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [122] J. M. Thijssen, *Computacional Physics*. Cambridge University Press, 2007.
- [123] W. Hergert, A. Ernst, and M. Dane, *Computational Materials Science*. Springer, 2004.
- [124] D. Marx and J. Hutter, *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press, 2009.
- [125] W. A. Sokalski, ed., *Molecular Materials with Specific Interactions*. Springer, 2007.
- [126] W. Kohn, “Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, pp. 1253–1266, Oct 1999.
- [127] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Livraria da Física, 2004.
- [128] D. S. Sholl and J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A practical Introduction*. John Wiley, 2009.
- [129] J. Hafner, “Ab-initio simulations of materials using vasp: Density-functional theory and beyond,” *J. Comput. Chem*, vol. 29, no. 13, p. 2044, 2008.
- [130] K. Capelle, “A bird’s-eye view of density-functional theory,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, pp. 1318 – 1343, 12 2006.
- [131] D. L. Silva Junior and M. de Koning, “Structure and energetics of extended defects in ice i_h ,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 024119, Jan 2012.
- [132] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [133] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [134] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, Aug 1980.
- [135] L. S. dos Santos, “Um estudo *ab-initio* de propriedades estruturais e mecânicas de nanofios de óxido de magnésio,” Master’s thesis, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2009.
- [136] G. Kresse and J. Hafner, “*Ab initio* molecular dynamics for liquid metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 558–561, Jan 1993.

- [137] G. Kresse and J. Hafner, “*Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 14251–14269, May 1994.
- [138] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 11169–11186, Oct 1996.
- [139] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Computational Materials Science*, vol. 6, pp. 15–50, 1996.
- [140] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [141] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, 1996.
- [142] D. Huckaby, R. PITIS, R. KINCAID, and C. Hamilton, “Inclusion-exclusion calculation of the dipole-dipole energy of hexagonal ice and of cubic ice,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 98, p. 8105, MAY 15 1993.
- [143] L. N. Kantorovich, “Elimination of the long-range dipole interaction in calculations with periodic boundary conditions,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 15476–15479, Dec 1999.
- [144] R. Schneider, A. R. Sharma, and A. Rai, “Introduction to molecular dynamics,” in *Computational Many-Particle Physics* (H. Fehske, R. Schneider, and A. Weibe, eds.), vol. 739 of *Lecture Notes in Physics*, p. 3, Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [145] J. Chang, W. Cai, V. V. Bulatov, and S. Yip, “Molecular dynamics simulations of motion of edge and screw dislocations in a metal,” *Computational Materials Science*, vol. 23, no. 1-4, p. 111, 2002.
- [146] J. A. Hayward and J. R. Reimers, “Unit cells for the simulation of hexagonal ice,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 106, no. 4, pp. 1518–1529, 1997.
- [147] M. de Koning, A. Antonelli, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, “Orientational defects in ice *ih*: An interpretation of electrical conductivity measurements,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 075501, Feb 2006.
- [148] M. de Koning, A. Antonelli, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, “Structure and energetics of molecular point defects in ice *ih*,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 155501, Oct 2006.
- [149] I. Hamada, “A van der waals density functional study of ice *ih*,” *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 21, p. 214503, 2010.
- [150] J. Bennetto, R. W. Nunes, and D. Vanderbilt, “Period-doubled structure for the 90° partial dislocation in silicon,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, pp. 245–248, Jul 1997.

Anexo

A seguir está a apresentação do artigo publicado durante a realização do doutorado. O artigo foi publicado na revista Physical Review B e resume os principais resultados desta Tese.

Structure and energetics of extended defects in ice I_h

Domingos L. Silva Junior and Maurice de Koning*

Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 13083-859 Campinas, São Paulo, Brazil

(Received 15 November 2011; revised manuscript received 16 January 2012; published 27 January 2012)

We consider the molecular structure and energetics of extended defects in proton-disordered hexagonal ice I_h . Using plane-wave density functional theory (DFT) calculations, we compute the energetics of stacking faults and determine the structure of the 30° and 90° partial dislocations on the basal plane. Consistent with experimental data, the formation energies of all fully reconstructed stacking faults are found to be very low. This is consistent with the idea that basal-plane glide dislocations in ice I_h are dissociated into partial dislocations separated by an area of stacking fault. For both types of partial dislocation we find a strong tendency toward core reconstruction through pairwise hydrogen-bond reformation. In the case of the 30° dislocation, the pairwise hydrogen-bond formation leads to a period-doubling core structure equivalent to that seen in zinc-blende semiconductor crystals. For the 90° partial we consider two possible core reconstructions, one in which the periodicity of the structure along the core remains unaltered and another in which it is doubled. The latter is preferred, although the energy difference between both is rather small, so that a coexistence of both reconstructions appears plausible. Our results imply that a mobility theory for dislocations on the basal plane in ice I_h should be based on the idea of reconstructed partial dislocations.

DOI: [10.1103/PhysRevB.85.024119](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.024119)

PACS number(s): 61.72.Lk, 61.72.Nn, 71.15.Nc

I. INTRODUCTION

The properties of water ice play a significant role in diverse fields of the natural sciences.¹⁻⁶ To comprehend the role of ice in these settings an understanding of its fundamental physical and chemical properties is required. To this end, a vast body of knowledge, both experimental and theoretical, has been assembled over the past few decades.¹ Despite this activity, however, many aspects of the physics and chemistry of ice remain unsettled.

One of these issues involves the mechanical behavior of ice, which is a central ingredient, for instance, in the process of glacier flow.^{5,7,8} Focusing on the most abundant form of ice on Earth, the hexagonal proton-disordered ice I_h , it is known that its mechanical properties depend largely on the fact that the plastic behavior of single crystals is highly anisotropic, deforming predominantly on the basal plane, and that stress-relief mechanisms require thermal activation.^{1,9} Still, despite this insight, the fundamental molecular processes that give rise to this behavior continue to be uncertain.

As in any other crystalline material, plastic deformation in ice is controlled by extended defects such as dislocations, stacking faults, and grain boundaries.¹⁰⁻¹² Specifically, it is the motion of dislocations that induces the relative slip between adjacent crystal planes, providing the fundamental microscopic mechanism for plastic deformation. Indeed, the ease with which these line defects can flow through a crystal directly controls its macroscopic mechanical behavior, determining, for instance, whether it behaves in a brittle or ductile manner. In turn, the mobility of dislocations is controlled by (1) the nature of the chemical bonding and (2) the structure of their cores.¹³

In ice I_h the cohesion is dominated by hydrogen bonds, which, by the structure of the water molecule, leads to a strongly directional bonding scheme that favors the tetrahedral arrangement of water molecules in the Wurtzite hexagonal lattice. The tetrahedral directionality of the bonding and the hexagonal-type crystal symmetry suggest that dislocations

in ice I_h , at least those that glide in the basal plane, may closely resemble those of $\{111\}$ -type planes in zinc-blende semiconductor crystals such as silicon.¹ The latter have been investigated exhaustively over the past decades, leading to a well-established picture of both their structural as well as their mobility properties.¹³⁻¹⁵ In diamond-cubic silicon, for instance, there is ample experimental as well as theoretical evidence that the relevant $\{111\}$ dislocations are *dissociated* into partial dislocations separated by an area of stacking fault and that these partials are *reconstructed*, meaning that broken covalent bonds in the core of these defects are reformed by adjustments of the atomic positions. This structural insight has allowed the further development of a detailed microscopic theory for the mobility of dislocations in silicon.^{15,16}

In ice I_h the situation is less clear. There is only indirect experimental evidence that basal-plane dislocations are dissociated,¹ and in contrast to the case of silicon, it is not possible to determine experimentally whether or not the broken bonds in the dislocation cores are reconstructed. Indeed, the latter is a particularly important question given that the mobilities of reconstructed and unreconstructed partial dislocations are expected to be markedly different. This is due to the proton-disordered character of ice I_h , by which the molecular shifts induced by the motion of a dislocation lead to mismatching hydrogen bonds.¹⁷ Accordingly, the motion of an unreconstructed core is expected to be easier than a reconstructed one because the dangling hydrogen bonds in the former can more easily adjust to such molecular shifts. Based on this notion, a dislocation velocity theory based on the assumption of unreconstructed partial dislocations has been developed¹⁸ to explain the dislocation velocities observed experimentally. However, as mentioned above, it has not been possible to verify experimentally whether this assumption is justified.

In this context, the purpose of the present paper is to shed light on the structure and energetics of stacking faults and dislocations in ice I_h by using computational modeling

techniques. To this end we use density functional theory (DFT) calculations to evaluate the formation energies of stacking faults (SFs) and analyze whether or not the cores of partial dislocations on the basal plane are reconstructed. In particular, we consider the structure of the 30° and 90° partials, which are produced in the dissociation of perfect screw and 60° dislocations on the basal plane. Indeed, it is known that this particular dislocation is also important in the growth of ice crystals.¹⁹

The remainder of the paper is organized as follows. In Sec. II we summarize the basic structural features of the ice I_h crystal, the possible stacking faults in this structure, and its basal-plane dislocations. In Sec. III we describe the computational details of the first-principles calculations, followed by a discussion of the results in Sec. IV. We end with conclusions in Sec. V

II. BASIC STRUCTURE OF ICE I_h AND EXTENDED DEFECTS

A. Ice I_h

The crystal structure of ice I_h is a Wurtzite hexagonal lattice on which each water molecule is hydrogen bonded to four nearest-neighbor molecules such that the oxygen atoms of these are located at the corners of a regular tetrahedron. Furthermore, there is no long-range order in the orientation of the water molecules, meaning that each of the six possible molecular orientations on a given lattice site is equally likely. This randomness is, however, constrained by the two Bernal-Fowler ice rules, which assert that (i) each molecule accepts or donates two protons from or to two nearest-neighbor molecules and (ii) there is precisely one proton between each nearest-neighbor pair of oxygen atoms.

Given its hexagonal character, the Wurtzite structure of ice I_h can be seen as a stacking of (0001) layers along the c axis. As is customary for hexagonal and fcc-type lattices,¹² the positions of such layers are labeled by the letters A, B, and C. In this view, the Wurtzite lattice consists of a sequence of *double* layers of the type \dots AABBAABB \dots , as depicted in Fig. 1. The C positions remain unoccupied, which leads to the empty channels along the [0001] direction characteristic of hexagonal-type lattices, as shown in Fig. 2.

B. Stacking faults

Stacking faults represent flaws in the stacking sequence of a defect-free crystal.¹² In the particular case of ice I_h , these flaws embody disruptions in the arrangement of *double* layers, which arise when the stacking across the closely spaced planes belonging to the *glide* set (cf. Fig. 1) is altered relative to the defect-free \dots AABBAABB \dots sequence. Given that SFs are created by displacing double layers, we now simplify the notation by using a single letter for each double layer.¹ In this manner, the defect-free stacking sequence is denoted as \dots ABABAB \dots .

In ice I_h , there are three distinct stacking-fault types. The first, which we will refer to as SF-I, is characterized by a stacking sequence of the type

$$\dots \text{BABA|CBCB} \dots \quad (1)$$

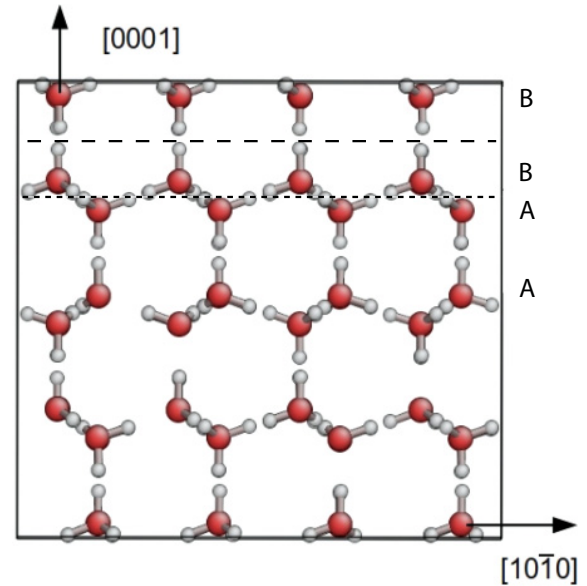


FIG. 1. (Color online) Ice I_h Wurtzite structure projected on a $\{11\bar{2}0\}$ plane, with the c axis running vertically. Oxygen ions are arranged in a double-layer sequence of the type \dots AABBAABB \dots . The long-dashed line indicates the plane between two widely spaced molecular planes of the same double layer, also referred to as the *shuffle* set. The short-dashed line denotes the plane between two closely spaced molecular planes that belong to different double layers, also referred to as the *glide* set.

Here the entire double-layer sequence BABA \dots to the right of the vertical line, which represents a plane of the glide set, has been displaced such that all B-type double layers have shifted into the C position and the A-type double layers have transposed into the B position. These shifts are precisely those associated with the Burgers vectors of Shockley partial dislocations in the basal plane, as indicated in Fig. 2. We are mainly interested in this type of stacking fault given that it

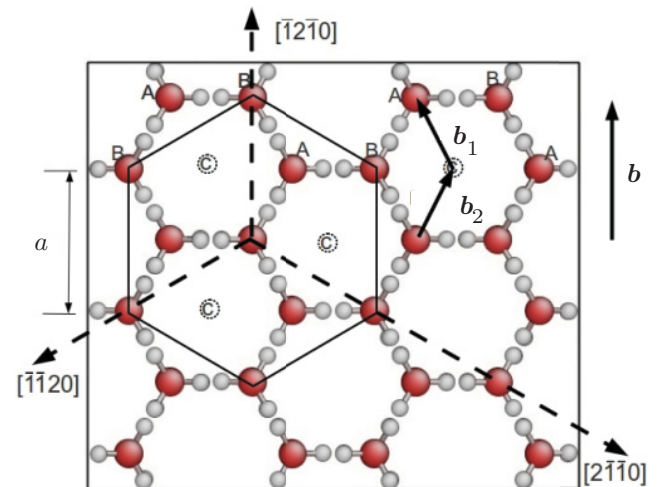


FIG. 2. (Color online) Ice I_h structure projected on a (0001) plane depicting positions of layers A and B. The position of empty layer C is shown by dashed circles. The full basal-plane Burgers vector \mathbf{b} and associated partial Burgers vector \mathbf{b}_1 and \mathbf{b}_2 are also shown.

is the particular fault that is involved in the dissociation of full basal-plane dislocations into Shockley partials, as will be discussed further below.

The other two faults are created by inserting or removing an extra double layer into the stacking sequence. The stacking fault of type II, denoted as SF-II, is created by first removing an A-type double layer from the defect-free sequence, followed by a shift that is necessary to link the opposite sides of the gap. The corresponding sequence can then be described as

$$\dots ABAB|CBCB \dots, \quad (2)$$

where the vertical line denotes the glide plane at which the double A layer was removed. The remaining layers to its right were shifted from BABA... to CBCB... .

The third kind of stacking fault, which we will refer to as SF-III, is formed by inserting a C-type double layer in between B- and A-type double layers, giving the sequence

$$\dots ABAB|C|ABAB \dots. \quad (3)$$

Here the two vertical lines indicate the glide planes between which the extra C layer has been inserted. This particular fault contains a four-layer-thick sequence of zinc-blende stacking, also known as cubic ice I_c .¹

C. Dislocations

Given that basal slip is the primary deformation mode,¹⁸ the main interest in the structure and mobility of dislocations in ice I_h crystals concerns those that glide on the (0001) planes. As shown in Fig. 1, there are two distinct types of such planes: those of the glide set and those of the shuffle set. There is strong evidence that basal-plane dislocations in ice I_h move on the planes of the glide set,¹⁸ similar to the case of {111} dislocations in zinc-blende semiconductor crystals.

The existence of low-energy stacking faults on the glide set, as discussed above, provides a mechanism for dislocations to lower their energy by dissociating into Shockley partial dislocation separated by a ribbon of stacking fault.¹⁰⁻¹² As depicted in Fig. 2, the Burgers vector \mathbf{b} of full dislocations (i.e., for which the Burgers vector is a full lattice vector) on the basal plane is of the $(a/3)[\bar{1}2\bar{1}0]$ type, where a is the basal-plane lattice parameter defined in Fig. 2. The dissociation then splits such a dislocation into two Shockley partial dislocations according to the reaction

$$\mathbf{b} \rightarrow \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2, \quad (4)$$

where $\mathbf{b}_1 = (a/3)[\bar{1}100]$ and $\mathbf{b}_2 = (a/3)[01\bar{1}0]$ are the respective partial Burgers vectors. Because the latter are not full lattice vectors, the area between the partials comprises a planar fault. In this particular case, it is a stacking fault of the type SF-I, as can be inferred from Fig. 2. Due to the hexagonal symmetry, the simplest full dislocations on the basal plane are those in which the Burgers vector is either parallel or at an angle of 60° with respect to the line direction. For the former, also known as the screw dislocation, a dissociation process will produce two 30° partials, whereas the 60° dislocation splits into a 90° and a 30° partial, as depicted schematically in Fig. 3.¹

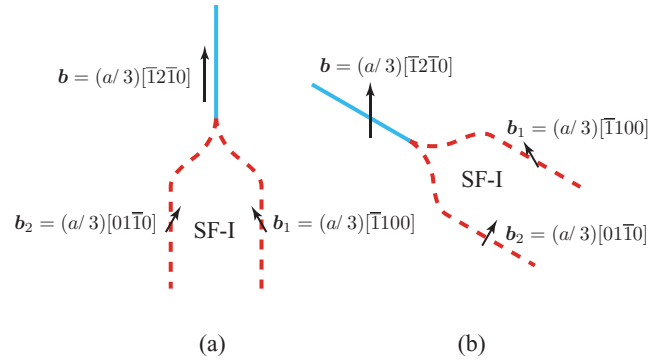


FIG. 3. (Color online) Dissociation of full dislocations on the basal plane in ice I_h into 30° and 90° partials. (a) Screw dislocation and (b) 60° dislocation. Solid blue lines denote full dislocations. Dashed red lines depict Shockley partial dislocations.

III. COMPUTATIONAL DETAILS

Our approach is based on DFT within the generalized gradient approximation (GGA)²⁰ as implemented in the plane-wave VASP package.²¹ We use the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correlation functional,²² the projector-augmented wave (PAW) approach,²³ and a plane-wave kinetic-energy cutoff of 700 eV. Brillouin-zone sampling is carried out using a $3 \times 3 \times 3$ Monkhorst-Pack grid for the stacking-fault-energy (SFE) calculations and the Γ point only for the dislocation studies. This first-principles approach has been shown to provide a satisfactory description of various defect properties in ice I_h .²⁴⁻³⁰ All geometry optimizations are carried out at fixed volume using a force-tolerance criterion of 0.02 eV/Å on each nucleus.

The supercells used for the different stacking-fault configurations are all based on the 96-molecule proton-disordered defect-free cell generated by Hayward and Reimers,³¹ with each basal-plane single layer containing 12 molecules. To guarantee only one fault per supercell, we use modified periodic boundary condition (PBC) repeat vectors without changing the absolute positions of the molecules in the supercell. An example is given in Fig. 4, which displays the effect of the changed PBC on the relative placement of adjacent periodic images along the c axis to produce a fault of type SF-I. The left panel shows the defect-free crystal supercell and one of its images along the c axis. The horizontal dashed line separates the main supercell from the first image. In this case, the three repeat vectors of the PBC are $\vec{a} = (L_x, 0, 0)$, $\vec{b} = (0, L_y, 0)$, and $\vec{c} = (0, 0, L_z)$, with L_x , L_y , and L_z the sides of the orthorhombic unit cell. In this case, the image is stacked on top of the main supercell following a translation by the vertical repeat vector \vec{c} . In the right panel, however, repeat vector \vec{c} has been modified, adding a horizontal component: $\vec{c}' = (0, -b_1, L_z)$, with b_1 being the magnitude of a partial Burgers vector on the basal plane. This modification leads to a horizontal shift of the image with respect to the main supercell, changing B layers into C layers and A layers into B layers across the cell boundary. Faults of type SF-II and SF-III were generated starting from the defect-free 96-molecule cell and adding a randomly oriented double layer of 24 water molecules in the C position and, in the case of fault SF-II, supplemented

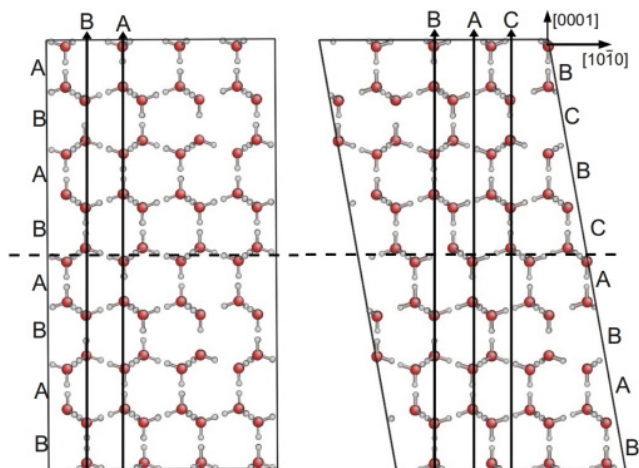


FIG. 4. (Color online) Visualization³² of modified periodic repeat vectors to create single fault of type SF-I per supercell. (left) Two periodic images separated by horizontal dashed line for defect-free crystal. (right) Two periodic images shifted by a partial Burgers vector create a single stacking fault per unit cell. Letters A, B, and C denote double layers.

by a PBC shift. In all stacking-fault calculations $L_x = 13.15 \text{ \AA}$ and $L_y = 15.20 \text{ \AA}$, giving a fault area of 199.9 \AA^2 .

While this procedure produces the stacking sequences described in Sec. II B, it also induces disruptions in the hydrogen-bond network. This is so because, if two planes of molecules are connected by randomly oriented hydrogen bonds, a slip event that produces a relative shear of these two planes will inevitably lead to a situation in which nearest-neighbor pairs of molecules located on the adjacent planes no longer link up correctly. This is shown in Fig. 5, which depicts the positions of the two molecular layers on either side of the fault plane for the stacking fault of type SF-I. Figure 5(a) shows a configuration immediately after the PBC shift. The hydrogen-bond network is disrupted entirely due to the relative displacements of the molecules. In all cases, we manually restore the hydrogen-bond network before any geometry optimizations such that each molecule satisfies the Bernal-Fowler ice rules, as shown in Fig. 5(b). For each type of fault we generated four different hydrogen-bonding patterns by subsequently placing the SFs on each of the four glide-set planes available in the defect-free 96-molecule cell. Finally, in case of a nonzero dipole moment due to the molecular rotations, the spurious image-dipole interactions effects on the energetics are eliminated following the approach in Ref. 33.

For the dislocation studies we use periodic supercells containing 384 water molecules, obtained by duplicating the original Hayward-Reimers 96-molecule cell in the $[\bar{1}2\bar{1}0]$ and $[10\bar{1}0]$ directions, respectively. In each cell we introduce a pair of partial dislocations with opposite Burgers vectors, also referred to as a dislocation dipole, with the distance between them chosen such that it is precisely half the length of the periodic cell in the direction perpendicular to the dislocation lines.³⁴ As in the case of the supercells containing only a stacking fault, the stacking-fault areas between the partials are manually reconstructed before the geometry optimizations. Furthermore, the cell shapes are adjusted to accommodate

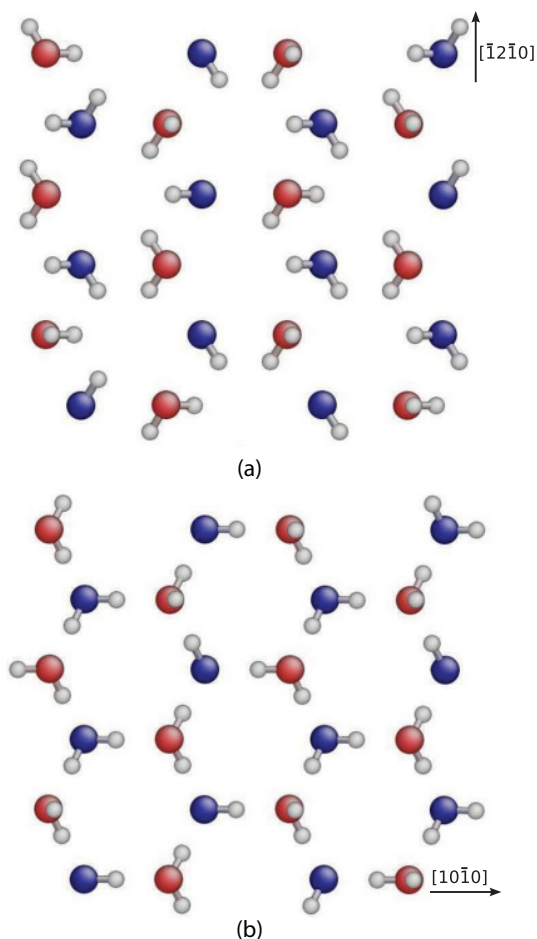


FIG. 5. (Color online) Two molecule planes [blue (dark gray) and red (medium gray)] on either side of the fault plane for a stacking fault of type SF-I. (a) Unreconstructed fault after PBC shift. (b) Reconstructed hydrogen-bond network obtained by geometry optimization after a series of molecular rotations.

the plastic strain induced by the presence of the dislocation pairs.³⁴

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Stacking faults

Table I shows the average formation energies of reconstructed stacking faults of the three types over the four distinct replicas, with the error bars representing a standard deviation in the mean. As expected, the formation energies are very low, ranging between 0.8 and 3.3 meV per molecule in the planes adjacent to the fault. Indeed, given that these values are of the same order of magnitude as the typical per-atom precision of DFT total-energy calculations, these results

TABLE I. Average stacking-fault energies in units of $\text{meV}/\text{\AA}^2$ for three SF types.

SF-I	SF-II	SF-III
(0.1 ± 0.1)	(0.4 ± 0.1)	(0.4 ± 0.3)

cannot significantly distinguish the SFE values from zero. Overall, this is consistent with experimental observations, which estimate the stacking-fault energy of type II to be even closer to zero, at $\sim 0.04 \text{ meV}/\text{\AA}^2$,^{1,35} which is equivalent to an excess energy of $\sim 0.3 \text{ meV}$ per molecule adjacent to the fault plane.

The low values reflect the fact that the essential molecular-structure features across the fault plane remain essentially unaltered in comparison to the defect-free structure. Considering the geometry-optimized structures, neither the oxygen-oxygen and oxygen-hydrogen distance nor the intramolecular angle distributions reveal any significant distortions with respect to the defect-free configurations for any of the three fault types. With regard to the properties of dislocations on the basal plane, the extremely low values of the SFEs in ice I_h facilitate the dissociation into Shockley partials, supporting the idea that basal-plane dislocations in ice I_h move in the planes of the glide set. Furthermore, the fact that the SFEs are so low and similar for the different types may be involved in the issue comparing cubic and hexagonal ices.^{36–38}

B. Dislocations

Figure 6 depicts the two molecular planes on either side of the glide-set plane after the introduction of a dipole of 30° Shockley partial dislocations. In contrast to regular molecules,

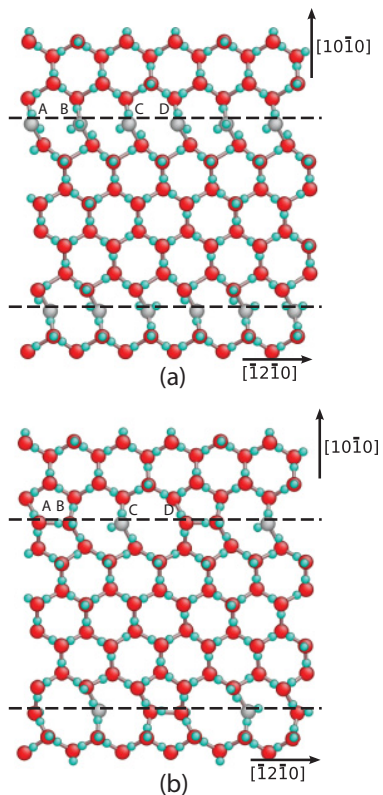


FIG. 6. (Color online) Core structure of 30° Shockley partial dislocation dipole in ice I_h . Straight dashed lines depict positions of dislocation cores. Molecules with oxygen atoms shown in medium gray are those that participate in only three hydrogen bonds. (a) Dislocation dipole before relaxation. (b) Relaxed structure obtained by free geometry optimization of the structure in (a).

which form four hydrogen bonds with surrounding molecules, the ones that are located in the core of the partials have only three nearest-neighbor molecules, leaving a single dangling hydrogen bond per molecule. This situation is equivalent to the case of the 30° partial in diamond-cubic silicon, for instance, where each core atom participates in only three covalent bonds, leaving a single dangling bond per core atom.³⁹

In the case of Si, the atoms in the core can move closer to each other in a pairwise manner such that the unpaired electrons reestablish covalent bonds,³⁹ restoring the fourfold coordination. Indeed, in Si there is a strong tendency to do so because it significantly reduces the excess energy per unit length of dislocation. From a geometrical standpoint, a similar reconstruction process can also occur in ice. By moving closer toward each other, a pair of molecules in the core may link up to eliminate a dangling hydrogen bond and reestablish the fourfold coordination. In Fig. 6(a), for instance, molecules A and B can reform a hydrogen bond when approaching each other along the direction of the dislocation core. However, differently from the case of Si, due to the asymmetric nature of the hydrogen bonding (with one molecule acting as a proton donor and another as an acceptor) and the proton disorder, there will be neighboring molecules that cannot easily reform a hydrogen bond by only moving closer together. An example is the pair of molecules C and D in Fig. 6(a), for which the molecular orientations are such that they are both in a position to act as acceptors. In this case, not only should the two molecules move closer together to reform a hydrogen bond, one of them should also be rotated to change its character from a proton donor to an acceptor or vice versa. Figure 6(b) depicts the result of a full geometry optimization of the structure shown in Fig. 6(a) without any prior molecular rotations. Indeed, hydrogen-bond reconstruction takes place in a fashion equivalent to the case of Si, with molecules A and B reestablishing a hydrogen bond and full fourfold coordination by moving closer together. Molecules C and D, on the other hand, do not reconstruct due to the acceptor-acceptor incompatibility. Instead, molecule D reforms a hydrogen bond with the molecule to its right, leaving molecule C undercoordinated. Again, the corresponding reconstruction flaws are similar to those observed in Si.

The spontaneous reconstruction in Fig. 6(b) strongly suggests that the 30° partial dislocation in ice I_h is reconstructed. To quantify this reconstruction tendency, we determine the energy difference between a fully reconstructed and unreconstructed core. To this end we begin by rotating a number of molecules in the cores of Fig. 6(a) to remove donor-donor or acceptor-acceptor incompatibilities that prevent an incomplete reconstruction as in Fig. 6(b). Next, this adjusted structure is relaxed while keeping fixed the oxygen nuclei of the molecules that are threefold coordinated. The resulting energy is then associated with the unreconstructed cores. To obtain the energy of the fully reconstructed cores, the constraints on the oxygen nuclei in the cores are subsequently removed, allowing a full optimization of all atomic positions. Figure 7 depicts the resulting relaxed structures for both the unreconstructed and reconstructed cores.

The reconstructed core of the 30° partial features the same period-doubled structure as seen in Si.³⁹ While the periodicity along the dislocation line with the unreconstructed

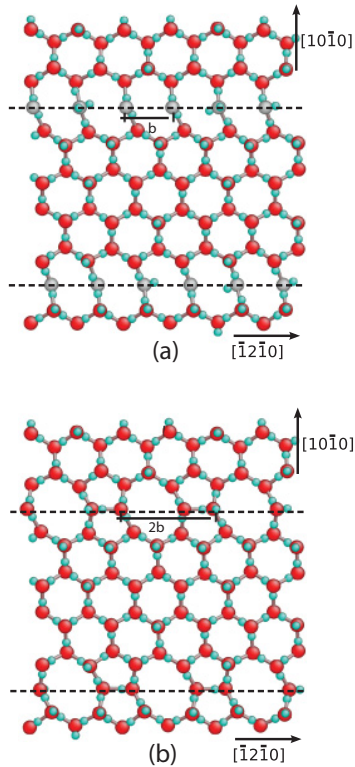


FIG. 7. (Color online) Relaxed (a) unreconstructed and (b) reconstructed cores of the 30° Shockley partial dislocation dipole in ice I_h . Straight dashed lines depict positions of dislocation cores. Molecules with oxygen atoms shown in medium gray are those that participate in only three hydrogen bonds.

core is b , where b is the magnitude of the full Burgers vector, it becomes $2b$ for the reconstructed core. The energy difference between the unreconstructed and reconstructed cores is significant. Considering only the DFT total-energy part, core reconstruction lowers the energy by 0.21 eV per unit b of dislocation line length, which is equivalent to 0.42 eV per reformed hydrogen bond. The natural energy scale to which this result should be compared is that of the cohesive energy of a hydrogen bond in defect-free ice I_h . For the used PBE functional, which gives a sublimation energy of 0.66 eV per water molecule, it is 0.33 eV. In this context, the fact that the reconstruction energy is larger than the defect-free hydrogen bond value reflects the fact that, in addition to broken hydrogen bonds, the unreconstructed core configuration also involves significant elastic distortions with respect to the perfect crystal. In this manner, in addition to reforming hydrogen bonds, core reconstruction also accounts for a significant relief of these strains around the dislocation core. Finally, the zero-point vibrational contributions also favor core reconstruction because the reestablishment of fourfold coordination lowers the intramolecular stretching and bending frequencies compared to molecules with dangling protons.²⁵

Figure 8 shows the structure of an unreconstructed 90° Shockley partial dislocation. The core contains twice the number of uncoordinated molecules per unit length b compared to the 30° partial, organized in two molecular rows on either side of the dislocation lines. Their disposition is such that there

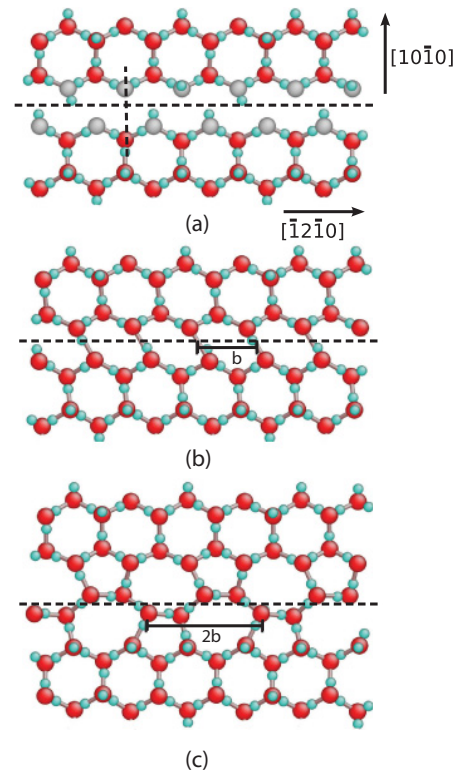


FIG. 8. (Color online) Core structure of 90° Shockley partial dislocation in ice I_h . Horizontal straight dashed lines depict positions of dislocation cores. Molecules with oxygen atoms shown in medium gray are those that participate in only three hydrogen bonds. (a) Unreconstructed core. Vertical dashed line depicts the mirror-symmetry plane. (b) Single-period reconstruction. (c) Double-period reconstruction.

is mirror symmetry with respect to planes perpendicular to the dislocation line, as shown in Fig. 8(a). Once again this situation is equivalent to the case of Si. For the 90° partial Si there are two known ways in which the broken covalent bonds in the core can be reestablished, again by the pairwise approximation of atoms in the core.^{40,41} In one of them the core reconstructs in a way that preserves the periodicity along the dislocation line, called the single-period (SP) reconstruction, while in the double-period (DP) reconstruction it is doubled. In ice I_h precisely the same reconstruction schemes are possible, although, as in the case of the 30° partial, due to the asymmetric nature of the hydrogen bond and the proton disorder, the pairwise reapproximation of neighboring water molecules may also have to be accompanied by molecular rotations to allow hydrogen-bond reformation.

As in the case of the 30° partial, we quantify the reconstruction tendencies for both possibilities by computing the energy differences between the fully reconstructed cores and the unreconstructed core. To this end we again first rotate a number of molecules to eliminate donor-donor and acceptor-acceptor incompatibilities, followed by a full geometry optimization. The resulting structures for the SP and DP reconstructions are shown in Figs. 8(b) and 8(c), respectively. Considering the DFT total-energy part, both reconstructions significantly lower the excess energy per unit length of dislocation. For the

SP reconstruction, the energy gain per unit b of dislocation line length, or per hydrogen bond, is 0.13 eV. The DP reconstruction leads to a further energy reduction, lowering the excess energy by 0.16 eV per restored hydrogen bond. These results strongly suggest that the 90° partial in ice I_h is also reconstructed. Furthermore, they indicate that the reconstruction should preferentially occur according to the DP structure. However, given that energy difference between the SP and DP reconstructions is rather small, a coexistence of both reconstruction types is plausible. This is again similar to the case of Si, where such a coexistence has also been proposed.⁴¹

V. CONCLUSIONS

We conduct first-principles calculations for stacking faults and Shockley partial dislocations on the basal plane of ice I_h . We find that the formation energies of the three stacking faults are very low, consistent with experimental results. These low values are a consequence of the structural properties in the vicinity of the fault planes, with the bond lengths and angles of the molecules adjacent to the fault plane remaining essentially unaltered compared to the defect-free crystal. For the properties of dislocations on the basal plane, the low stacking-fault energies values imply a strong tendency toward

dissociation into Shockley partials, supporting the idea that basal-plane dislocations in ice I_h move in the planes of the glide set.

Furthermore, our results for the 30° and 90° Shockley partial dislocations strongly suggest that their cores are reconstructed through pairwise hydrogen-bond reformation. The reconstructed cores are found to be equivalent to those seen in zinc-blende semiconductors such as silicon. The 30° partial reconstructs according to a period-doubling geometry, whereas the 90° partial has two possible reconstruction modes, one in which the periodicity along the dislocation line is preserved and another in which it is doubled. The energy difference between these two is small, however, so that a coexistence of both reconstruction types is plausible. Finally, these results imply that a mobility theory for dislocations on the basal plane in ice I_h should be based on the idea of reconstructed partial dislocations.

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge support from the Brazilian agencies CNPq, Fapesp, and Capes. Part of the calculations were performed at CCJDR, IFGW, UNICAMP and CENAPAD, SP. We would like to thank the referee for pointing out a number of relevant references.

*dekoning@ifi.unicamp.br

¹V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice* (Oxford University Press, New York, 1999).

²P. K. Wang, *Ice Microdynamics* (Academic, San Diego, 2002).

³D. C. Clary, *Science* **271**, 1509 (1996).

⁴J. P. D. Abbatt, *Chem. Rev.* **103**, 4783 (2003).

⁵R. L. Hooke, *Principles of Glacier Mechanics*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 2005).

⁶F. Gillet-Chaulet and G. Durand, *Nature (London)* **467**, 794 (2010).

⁷E. Schulson and P. Duval, *Creep and Fracture of Ice* (Cambridge University Press, Cambridge, 2009).

⁸K. Cuffey and W. Paterson, *The Physics of Glaciers* (Butterworth-Heinemann/Elsevier, Burlington, MA, 2010).

⁹F. Louchet, *C. R. Phys.* **5**, 687 (2004).

¹⁰D. Hull and D. Bacon, *Introduction to Dislocations* (Butterworth-Heinemann, Burlington, MA, 2001).

¹¹J. Weertman and J. Weertman, *Elementary Dislocation Theory* (Oxford University Press, Oxford, 1992).

¹²J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations*, 2nd ed. (Wiley, New York, 1982).

¹³M. S. Duesbery and G. Y. Richardson, *C. R. Solid State Mater. Sci.* **17**, 1 (1991).

¹⁴H. Alexander and P. Haasen, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic, 1968), Vol. 22, p. 28.

¹⁵V. V. Bulatov, J. F. Justo, W. Cai, S. Yip, A. S. Argon, T. Lenosky, M. de Koning, and T. Diaz de la Rubia, *Philos. Mag. A* **81**, 1257 (2001).

¹⁶W. Cai, V. V. Bulatov, J. F. Justo, A. S. Argon, and S. Yip, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3346 (2000).

¹⁷J. Glen, *Z. Phys. B* **7**, 43 (1968).

¹⁸R. W. Whitworth, *Philos. Mag. A* **41**, 521 (1980).

¹⁹G. Sazaki, S. Zepeda, S. Nakatsubo, E. Yokoyama, and Y. Furukawa, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107**, 19702 (2010).

²⁰R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).

²¹G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).

²²J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

²³G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).

²⁴M. de Koning, A. Antonelli, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 075501 (2006).

²⁵M. de Koning, A. Antonelli, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 155501 (2006).

²⁶M. de Koning and A. Antonelli, *J. Chem. Phys.* **128**, 164502 (2008).

²⁷P. J. Feibelman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 4688 (2008).

²⁸B. Militzer and H. F. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 195701 (2010).

²⁹M. Watkins, J. VandeVondele, and B. Slater, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **107**, 12429 (2010).

³⁰M. Watkins, D. Pan, E. G. Wang, A. Michaelides, J. VandeVondele, and B. Slater, *Nat. Mater.* **10**, 794 (2011).

³¹J. A. Hayward and J. R. Reimers, *J. Chem. Phys.* **106**, 1518 (1997).

³²J. Li, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **11**, 173 (2003).

³³L. N. Kantorovich, *Phys. Rev. B* **60**, 15476 (1999).

³⁴V. V. Bulatov and W. Cai, *Computer Simulations of Dislocations* (Oxford University Press, Oxford, 2006).

³⁵A. Fukuda, T. Hondoh, and A. Higashi, *J. Phys. Colloques* **48**, C1 (1987).

³⁶W. F. Kuhs, D. V. Bliss, and J. L. Finney, *J. Phys. Colloq.* **3**, 631 (1987).

³⁷B. J. Murray and A. K. Bertram, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 186 (2006).

³⁸Z. Raza, D. Alfe, C. G. Salzmann, J. Klimes, A. Michaelides, and B. Slater, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19788 (2011).

³⁹V. V. Bulatov, S. Yip, and A. S. Argon, *Philos. Mag. A* **72**, 453 (1995).

⁴⁰J. Bennetto, R. W. Nunes, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 245 (1997).

⁴¹A. Valladares, A. K. Petford-Long, and A. P. Sutton, *Philos. Mag. Lett.* **79**, 9 (1999).