

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DINÂMICAS
DO FLUORETO DE CÁLCIO CaF_2 VIA DINÂMICA MOLECULAR**

DILCELINO DE SOUZA BRUCE

Orientador: Prof. Dr. Denilson da Silva Borges

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos básicos para obtenção do título de mestre em Física.

Manaus - 2010

Dedico este Trabalho de Dissertação à minha esposa Rita Bruce e ao meu filhote Dilcelino Jr. que são exemplos de vida e apoio.

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus, por seu imenso amor, me permitindo chegar até aqui.

As famílias Jacaúna, Bruce, Bittencourt e Mattos Santos, a minha mãe, mulher guerreira, que sempre me motivou. Especial a minha esposa, Rita Bruce, e meu Filho Dilcelino Jr., pelo companheirismo, amor, incentivo e apoio nos momentos difíceis.

Ao professor Dr. Denilson da Silva Borges pela orientação e amizade.

A todos os professores de Física da UFAM, em especial: José Ricardo S., José Wilson P., Antônio C. B. e os demais integrantes do departamento, técnicos e secretárias.

Aos amigos e colegas de Graduação: Josimar C., Paulo P., Gutemberg, Ermelinda J., Sirlan M., Edilson B., Francisco M., Kédson M., Cléber T., Luíz Paulo e Adalberto M. pelas orientações e horas de discussão que valorizam meu aprendizado.

Aos colegas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, em especial ao Deniz M., Robson C., Márcio G., Emanuel C., Celso P., Carlos V., Thiago R., Rosana A., Rodrigo L., Griffiths, Paula M., Isabel, Dinóla, Andréa, Sabrina, Bruna, Minos e Dilson.

Por fim, agradeço o apoio financeiro da CAPES ao longo da realização do mestrado.

Sumário

Resumo	vi
Abstract	viii
1 Introdução	1
2 Dinâmica Molecular	4
2.1 Condições Iniciais	5
2.1.1 Posição e Velocidade	5
2.1.2 Condições de Contorno Periódicas	5
2.2 Cálculo de Forças e Observáveis	7
2.2.1 Algoritmo de Integração	9
2.3 Cálculo de Observáveis	10
2.3.1 Ensemble-NVE	10
2.3.2 Ensemble-HNP	11
3 Potencial Interatômico CaF_2	14
4 Mecânica Estatística	17
4.1 Valor Médio e Hipótese Ergódica	17
4.2 Observáveis Termodinâmicos	21
4.2.1 Temperatura	21
4.2.2 Pressão	22

4.3	Propriedades Estruturais	23
4.4	Propriedades Dinâmicas	24
5	Estudo e Caracterização do CaF_2	26
5.1	Termoluminescência do CaF_2	26
5.1.1	Aplicações do CaF_2	27
5.2	Equação de Estado para CaF_2	27
5.3	CaF_2 Superiônico	28
6	Resultados e Discussão	30
6.1	Resultados Estáticos	32
6.2	Dependência da Temperatura à Pressão Nula	33
6.2.1	Transição Sólido-Líquido	33
6.2.2	Resfriamento e Transição vítrea	38
6.3	Estudo com a Variação de Pressão	42
7	Conclusão	48
A	Dinâmica Molecular de Parrinello-Rahman	50

Lista de Tabelas

5.1	Valores para o coeficiente de difusão e condutividade em diferentes temperaturas. Dados obtidos da Ref. [43].	29
6.1	Parâmetros do potencial de interação do CaF_2 . As unidades estão, energia em (<i>ergs</i>) e distância em (<i>angstrom</i>).	32
6.2	Parâmetros do potencial de interação do CaF_2 . As unidades de comprimento estão em (<i>angstrom</i>).	33
6.3	Cálculos e dados experimentais (Refs. † [84], & [85], * [86], ‡ [87], ◇ [88], § [89] da fase $Fm\bar{3}m$ do CaF_2) para constante de rede, módulo de compressibilidade e energia de coesão à pressão nula.	33

Lista de Figuras

1.1	<i>Fluoreto de cálcio mineral em várias cores.</i>	3
2.1	<i>Replicação da caixa de simulação em 2D.</i>	6
2.2	O esboço de condições de contorno periódicas em 2D. A rede azul é um modelo de partículas. As redes brancas são as imagens replicadas do modelo de simulação. Os números circulados referem-se aos átomos na estrutura do modelo e imagens replicadas. As setas vermelhas unidirecional denotam a trajetória de movimento de todas as #2 átomos. Os círculos rachurados representam as posições de destino dos átomos #2. As setas amarelas, verdes e roxos bidirecionais indicam a interação entre os átomos #3 e #1. A distância do átomo de setas roxa é menor, executando a condição de mínima imagem. . .	8
6.1	(a) Célula convencional do CaF_2 ; nas cores verde e vermelho os íons cálcio e flúor, respectivamente e, (b) Caixa de simulação, sendo em preto átomos de Cálcio e amarelo átomos de Flúor.	31
6.2	Energia por partícula versus temperatura para CaF_2 a pressão nula. (a) Ensemble HNP, (b) Ensemble NVE.	35
6.3	Volume relativo normalizado versus temperatura. Em (a) dados de DM Ref. [89] e (b) resultados do presente trabalho.	36

6.4	Função de Correlação de pares em diferentes temperaturas à pressão nula. As curvas em preto e vermelho representam o material na forma cristalina e líquida, respectivamente.	37
6.5	Cálculo DM da constante de rede versus temperatura.	39
6.6	Transição sólido-líquido e transição vítrea.	41
6.7	Cálculo DM para volume relativo em função da pressão; círculo aberto dados experimentais de radiação de síncrotron Ref. [102] e triângulos sólidos valores obtidos por DM.	43
6.8	Simulação de DM para equação de estado $P - V$ até 100 GPa em 300 K ; (a) dados Ref. [91] e (b) resultados do presente trabalho. . . .	45
6.9	Temperatura de transição de fase sólido líquido versus pressão; (a) dados Ref. [91] e (b) resultados do presente trabalho.	46
6.10	Simulação de DM para equação de estado $P - V$ até 25 GPa em diferentes temperaturas. Os dados estão em boa concordância com valores da Ref. [81].	47

Resumo

A dinâmica na transição de fase é um dos problemas de interesse tanto teórico quanto experimental, uma vez que se pode compreender e conseqüentemente modificar as aplicações industriais. Simulação de Dinâmica Molecular é utilizado neste trabalho para o estudo das propriedades tanto estáticas quanto dinâmicas do CaF_2 . O estudo das propriedades e comportamento do CaF_2 tem sido pesquisados por vários grupos, tal estudo se deve a algumas propriedades, tais como: termoluminescência, um condutor superiônico em elevadas temperaturas, e a grande disponibilidade na forma de minério, além de sua aplicação tecnológica. O potencial proposto para descrever a interação para este composto é o potencial efetivo de pares de Vashishta Rahman, que inclui interação estereométrica, interação Coloumbiana, interação de van der Waals e efeitos de polarização. Estudamos o comportamento do CaF_2 na transição de fase usando a simulação no ensemble isoentálpico isoentálpico-isobárico desenvolvido por Parrinello Rahman [1], e reproduzimos os diagramas de energia e variação do volume em função da temperatura, e o ordenamento da estrutura com a função de correlação de pares. Estudamos o comportamento do CaF_2 sob condições críticas de temperatura e pressão, com intuito de descrever a dependência da temperatura de fusão com a pressão para este composto, devido esta relação ser um desafio para muitos grupos de pesquisa afim de descrever os mecanismos de formação da crosta terrestre.

A comparação dos dados experimentais com os resultados obtidos na simulação, reproduz de forma satisfatória o comportamento de transição de fase do CaF_2 , e há boa concordância com outros dados de Dinâmica Molecular.

Abstract

The dynamics in the transition phase is one of the problems of interest to both theoretical and experimental, since they can understand and therefore modify the industrial applications. Simulation of Molecular Dynamics is used in this work to study the properties of both static and dynamic CaF_2 . The study of the properties and behavior of CaF_2 has been studied by several groups, these studies was due to some properties, such as: thermoluminescence, a superionic conductor at high temperatures, and high availability in mineral, in addition to its technological application. The potential proposed for describing the interaction of this compound is the effective pairs potential of Vashishta Rahman, which includes interaction stereometric, Coloumb interaction, the interaction of van der Waals and polarization effects. We studied the behavior of CaF_2 in the phase transition using the simulation in the ensemble isoentálpico isoentálpico-isobaric developed by Parrinelo Rahman [1], and reproduce the diagrams of energy and volume change in function of temperature, and order of the structure with the correlation of pairs function. We will study the behavior of CaF_2 under critical conditions of temperature and pressure, with the aim of describing the dependence of melting temperature with pressure for this compound, because this relationship is a challenge for many working groups in order to describe the mechanisms of formation Earth's mantle.

The comparison of experimental data with the results obtained in the simulation reproduces satisfactorily the behavior of phase transition of CaF_2 , and there is good agreement with other data from Dinâmica Molecular.

Capítulo 1

Introdução

A importância de se estabelecer uma relação entre teoria e investigações experimentais é uma tarefa que buscamos à séculos. Entretanto, a teoria está distante de responder todas as questões referentes aos comportamentos de sistemas altamente complexos e objetos que estão sob condições críticas. Simulação computacional, especialmente em combinação com dados diretos de experimentos, pode servir como fonte de novas informações físicas no qual seriam impossíveis de se obter em experiência de laboratório. Em muitos casos, resultados de simulação computacional, são usados para verificar diferentes modelos e abordagens físicas.

A simulação computacional em física foi introduzida como uma ferramenta para tratar sistemas de muitos corpos no início de 1950, com o trabalho pioneiro de Metropolis *et al.* [2], e trabalhos posteriores em mecânica estatística clássica impulsionaram e deram credibilidade a simulação computacional, e rapidamente se estendeu as outras áreas do conhecimento humano.

Atualmente, os computadores não são somente uma ferramenta poderosa para resolver problemas teóricos mas também um componente essencial de afirmação de novos problemas científicos. Mediante um modelo do sistema físico, é possível reproduzir experimentos de laboratório e obter informações adicionais, pois em simulação computacional pode-se variar livremente os parâmetros usados, e de imediato provar ou não modelos teóricos.

Outro fato significativo em simulação computacional, é possibilidade de visualização dos resultados obtidos, ou seja, além de comparar os dados com valores experimentais podemos reproduzir uma imagem gráfica do processo em estudo.

A dinâmica molecular [3], um dos métodos computacionais, pode ser empregado em várias áreas das ciências [4-8], no presente trabalho iremos focalizar o composto fluoreto de cálcio, CaF_2 . O fluoreto de cálcio é um condutor superiônico e foi investigado inicialmente por Rahman a partir de 1976 [9,10]. O CaF_2 é conhecido por ser um eletrólito sólido à elevadas temperaturas e comporta-se como condutor iônico convencional à baixa temperatura. Atualmente, há um grande interesse, tanto teórico quanto experimental em criar filmes de fluoreto de cálcio dopados com íons terras-raras, afim de obter propriedades de termoluminescência na faixa do raios-x à luz visível. A esta faixa, o fluoreto de cálcio é transparente e, é escolhido como concentrador de radiação na confecção de circuitos de semicondutores usando técnica de litografia.

Devido a facilidade em ser encontrado na forma de minério, sua utilização inicial foi na confecção de utensílios e muito usado no século XVIII como fundente. O isolamento de seus constituintes e logo após a combinação com hidrogênio foi possível usá-lo com catalisador na produção de gasolina e freon [11]. Nos dias atuais, a contribuição na tecnologia de dispositivos eletrônicos é indispensável, desde filmes finos a baterias de alta durabilidade.

O CaF_2 é um dos maiores constituintes do manto terrestre e a investigação sobre sua formação e mecanismo de cristalização é de grande interesse [12] e poderá ser de grande auxílio na pesquisa de movimento das placas tectônicas. É com este propósito que serão feitas simulações de transição de fase do CaF_2 , sob condições críticas de alta temperatura e pressão em que o método de dinâmica molecular é indispensável nesta situação.

O potencial utilizado em nossa simulação é o mesmo proposto por Vashishta Rahman no estudo do condutor superiônico AgI contendo o maior número de detalhes das interações entre as partículas. Nosso trabalho está organizado como



Figura 1.1: *Fluoreto de cálcio mineral em várias cores.*

segue: no capítulo seguinte, de forma sucinta é explanado o método de simulação de Dinâmica Molecular de forma a descrever cálculo das equações de movimento e método de integração, condições de contorno, cálculo de observáveis e ensembles a serem utilizados. No capítulo três é descrito a necessidade detalhada do potencial utilizado devido ser o fator determinante na qualidade ou não dos resultados e, no capítulo quatro é feito uma breve revisão de mecânica estatística e no capítulo a seguir uma breve histórico e aplicações do CaF_2 . O sexto capítulo é reservado a comparação, discussão com os resultados obtidos em nossa simulação e, no último capítulo é feito as conclusões e perspectivas futuras de trabalho.

Capítulo 2

Dinâmica Molecular

O entendimento básico de algumas propriedades de materiais necessitam do conhecimento da energia e de mecanismos de interação a um nível microscópico. Em muitas situações, por vezes, tal conhecimento não é possível experimentalmente e, nestes casos, que incluem a maioria dos fenômenos nos materiais, o uso computacional como base técnica é indispensável e tem sido exaustivamente utilizada [5,6].

A *Dinâmica Molecular* (DM), umas das técnicas de simulação computacional, tem se mostrado adequada para a descrição de propriedades de transporte e de equilíbrio de um sistema clássico de muitos corpos [13], e tem sido aplicados em física do estado sólido, química, ciências dos materiais e teoria quântica de campo.

De uma forma geral, a dinâmica molecular, como o próprio nome sugere, é um método com o objetivo de obter os pontos representativos no espaço de fase, posição e velocidade de cada partícula do sistema. O sistema a ser simulado, é modelado como *ensemble* de partículas interagente sob condições específicas, interna e externa. Dado as condições iniciais de posição e velocidade do ensemble de partículas que interagem segundo um potencial, neste método integra-se as equações de movimento numericamente, fornecendo novas configurações de coordenadas e velocidades a cada passo de tempo de integração. A partir das trajetórias das partículas, podemos calcular as propriedades do sistema como média estatística. A rápida ampliação nos últimos vinte anos, tem sido em especial pelo desenvolvimento de computadores

superpotentes e paralelização de algoritmos [14, 15].

O sucesso na condução da simulação de um sistema realístico, descrição qualitativa e quantitativa dois ingredientes devem ser citados: (1) um potencial sofisticado que descreva com bastante precisão as interações entre as partículas, isto será discutido no próximo capítulo e (2) um algoritmo numérico robusto e eficiente capaz de resolver e otimizar as $3N$ equações de movimento.

Podemos enumerar três momentos para execução da simulação propriamente dita, sendo elas *condições iniciais*, *cálculo das forças* e *observáveis* e *análise de resultados*. Nas seções subsequentes, faremos uma breve descrição deste método. Maior detalhamento deste método pode ser visto nas referências [16–18, 20, 21].

2.1 Condições Iniciais

2.1.1 Posição e Velocidade

Para simular um sistema realístico, devemos indicar de que maneira as posições e velocidades das partículas deve ser realizada. Para o caso de simulação de uma amostra inicialmente no estado sólido, uma das maneiras é ***posicionando*** as partículas em um arranjo em que a rede cristalina esteja em equilíbrio, a caixa de simulação é construída como múltiplo da célula unitária nas três direções.

A ***velocidade*** pode ser especificada de tal maneira que satisfaça uma temperatura desejada pelo observador, usando a distribuição de Maxwell-Boltzmann, por exemplo.

2.1.2 Condições de Contorno Periódicas

Em nosso estudo é necessário a conservação do número de partículas a ser simulado. Uma forma bastante usada é através da replicação da caixa de simulação, Fig.2.1. É interessante notar que uma partícula que entra/deixa a caixa de simulação é substituída por uma outra com a mesma velocidade da partícula que deixa/entra

a caixa de simulação. Se assim não fosse feito, deveríamos explicitar o **potencial de interação** entre as colisões das partículas com a parede da caixa de simulação. Para materiais reais confinados em uma tal caixa, a fração de átomos influenciadas pela parede é proporcional a quantidade de partículas que colidem com a mesma e inversamente proporcional a quantidade de partículas confinadas no volume da caixa, ou seja, para um sistema real a ordem no número de partículas $\sim 10^{24}$, o que daria uma fração de partículas influenciadas pela parede desprezível, no entanto, para este caso $\sim N^7$ quantidade de partículas não pode ser desconsiderado, justificando assim o que denominados **condições de contorno periódicas (CCP)**.

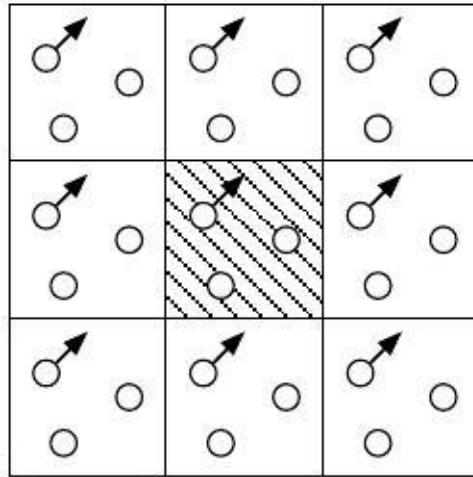


Figura 2.1: *Replicação da caixa de simulação em 2D.*

Obviamente tais condições são inexistentes em sistemas reais, assim tanto no cálculo das integrações das equações de movimento quanto na interação entre as partículas deve-se levar em consideração as CCP, ou seja, a cada passo de integração deve-se verificar as posições das partículas na caixa de simulação, nesse sentido, o uso das CCP é apenas um artifício afim de obter as grandezas desejadas, além de eliminar uma limitação em simulação de DM que está relacionado com o limite termodinâmico.

2.2 Cálculo de Forças e Observáveis

Para simular um sistema contendo N partículas, a trajetória no espaço de fase é obtido pela integração numérica das $3N$ equações de movimento acopladas de Newton:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\nabla V(\mathbf{r}_i) \quad i = 1, \dots, N, \quad (2.1)$$

através da discretização da equação acima, usando um passo de $\delta t \sim 10^{-15} s$ e dados iniciais de variáveis termodinâmicas, como volume, pressão e temperatura. Na equação (2.1) m_i denota a massa da partícula i , \mathbf{r}_i é seu vetor posição e $V(\mathbf{r}_i)$ é a energia potencial do sistema.

O lado esquerdo de (2.1), nos mostra que se a interação é de pares a quantidade de operações é da ordem de N^2 , e em caso de interação de três corpos a quantidade será de N^3 e assim sucessivamente. Afim de minimizar esse esforço e tempo computacional, em geral, para um potencial de curto alcance, uma vez que há um amortecimento para grandes distâncias, é feito um **truncamento no potencial**. Truncar o potencial, é adicionar uma condição de verificação da distância entre as partículas, um raio de corte (**cutoff**), em caso de uma distância menor que o raio de corte o cálculo é efetuado em caso contrário é nulo. No entanto, devemos tomar o cuidado com a soma das partículas próximas à fronteira, já que houve a repetição da caixa de simulação. Com o propósito de não realizar a soma das contribuições do potencial da partícula com suas imagens, usa-se uma outra condição, a **convenção de mínima imagem**, Fig. 2.2. Para todas aquelas partículas próximas a fronteira a convenção de mínima imagem deve ser executado para determinar a distância entre pares de partículas cruzando a fronteira e poder usar o método do raio de corte. E para todas as outras partículas a verificação do raio de corte é feita diretamente.

A combinação com a convenção de mínima imagem define o tamanho do raio de corte, ele deve ser no máximo igual à metade do menor entre os comprimentos da caixa de simulação. Além disso, dá uma estimativa do tamanho da caixa de simulação.

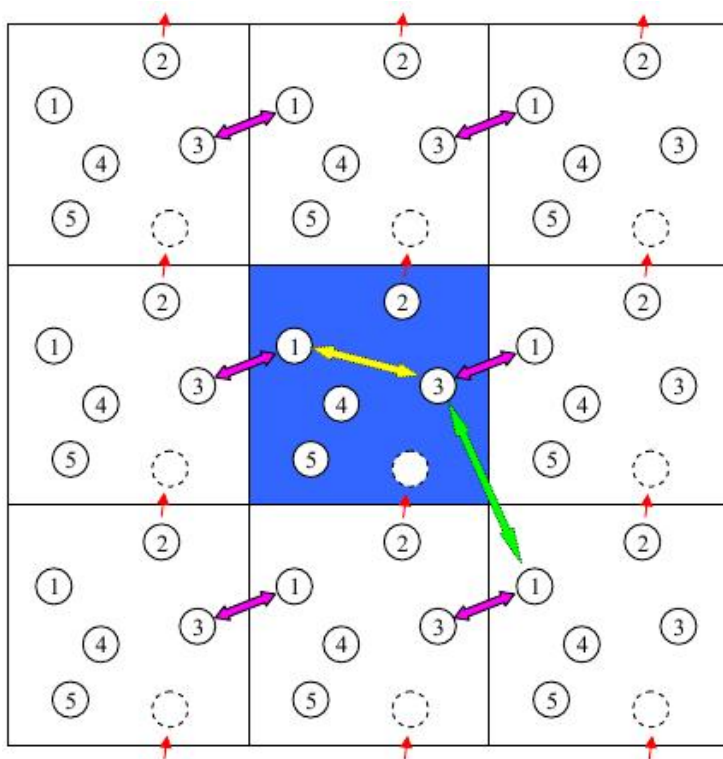


Figura 2.2: O esboço de condições de contorno periódicas em 2D. A rede azul é um modelo de partículas. As redes brancas são as imagens replicadas do modelo de simulação. Os números circulados referem-se aos átomos na estrutura do modelo e imagens replicadas. As setas vermelhas unidirecional denotam a trajetória de movimento de todas as #2 átomos. Os círculos rachurados representam as posições de destino dos átomos #2. As setas amarelas, verdes e roxos bidirecionais indicam a interação entre os átomos #3 e #1. A distância do átomo de setas roxa é menor, executando a condição de mínima imagem.

O método de dinâmica molecular é determinístico, assim o sistema evolui segundo suas próprias leis, mas esta evolução está intimamente relacionada com o algoritmo de integração das equações de movimento de Newton acopladas de segunda ordem.

2.2.1 Algoritmo de Integração

Na dinâmica molecular, as equações de movimento são integradas usando o método de diferença finita. Existe uma variedade de algoritmos, todos baseados em expansões da série de Taylor. Em nossa simulação usamos o algoritmo de Verlet (1967) [22]. Dentre várias razões de sua utilização, podemos citar basicamente duas, a forma simples e a conservação da área do espaço de fase [23]. Para obtê-lo, expandimos em série de Taylor a coordenada r em torno de um tempo t , com um passo de tempo δt ,

$$r(t + \delta t) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \frac{\partial^j r(t)}{\partial t^j} \delta t^j \quad (2.2)$$

$$r(t - \delta t) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \frac{\partial^j r(t)}{\partial t^j} (-\delta t)^j \quad (2.3)$$

$$r(t + \delta t) + r(t - \delta t) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \frac{\partial^j r(t)}{\partial t^j} \delta t^j [1 + (-1)^j], \quad (2.4)$$

note que fizemos a soma entre as equações (2.2) e (2.3). Expandindo a relação (2.4) até o segundo termo, e desprezando termos de ordem superior, temos

$$r(t + \delta t) \approx 2r(t) - r(t - \delta t) + \frac{f(t)}{2m} \delta t^2, \quad (2.5)$$

sendo $f(t)$ a força aplicada na partícula no tempo t , veja equação (2.1). Esta dedução mostra que o erro cometido nesta aproximação é muito pequena, precisão até segunda ordem. Note ainda, que esta forma do algoritmo de Verlet não faz utilização da velocidade, e a velocidade de cada partícula é obtida por uma fórmula extra de diferença finita, ao longo das trajetórias. Por exemplo [24],

$$\begin{aligned} r(t + \delta t) - r(t - \delta t) &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \frac{\partial^j r(t)}{\partial t^j} \delta t^j [1 - (-1)^j] \\ r(t + \delta t) - r(t - \delta t) &\approx 2v(t)\delta t \\ v(t) &\approx \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Na prática, uma variante do algoritmo de Verlet, mais conveniente para ser implementado foi proposto por Swope, Andersen, Berens, e Wilson [25,26] em 1982.

Com a ajuda da forma explícita da velocidade acima, a fórmula para o **Velocity Verlet** é [24],

$$r(t + \delta t) \approx r(t) + v(t) \delta t + \frac{\delta t^2}{2m} f(t) \quad (2.7)$$

$$v(t + \delta t) \approx v(t) + \frac{\delta t}{2m} [f(t) + f(t + \delta t)]. \quad (2.8)$$

Observe que no cálculo da velocidade (2.8) para cada execução do programa, afim de obter precisão, este é feito em três etapas: a primeira $v(t)$, segundo para $f(t + \delta t)$ através de (2.5) e por fim a soma das partes, (2.8).

2.3 Cálculo de Observáveis

O **ensemble** de partículas interagentes permite-nos calcular propriedades físicas através da média sobre todos as diferentes configurações e sobre várias execuções de DM usando condições iniciais diferentes. No quarto capítulo faremos um resumo das propriedades estruturais e dinâmicas no contexto da mecânica estatística, e no presente momento, faremos um breve comentário acerca dos ensembles utilizados.

2.3.1 Ensemble-NVE

Em DM a simulação do tradicional microcanônico, considera-se o movimento de um número N de partículas **constante** em uma caixa de simulação e cujo os lados e forma são fixo. No sistema é assumido ser livre de qualquer força externa assim a energia total é conservada. Para este sistema, considerando moléculas, o formalismo lagrangiano é o mais indicado. Dado a Lagrangiana $L = K - V$, sendo

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \dot{q}_i^2 \quad (2.9)$$

é a energia cinética e V é energia potencial.

O sistema evolui segundo as equações de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.10)$$

onde q_i e \dot{q}_i são as posições e velocidades generalizadas, respectivamente. Pode-se então obter as equações de movimento

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla V(\mathbf{r}_i), \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.11)$$

Além da energia o momento linear e angular são também conservados, devidos as partículas do sistema serem livre de uma força central.

2.3.2 Ensemble-HNP

O método de Andersen [27] permite um sistema de N partículas em uma caixa de simulação expandir isotropicamente sob condições de pressão externa constante, e representa um dos maiores avanços na simulação de DM. No entanto, inibia simular transformação de materiais com propriedades anisotrópicas.

Flutuações na caixa de simulação, até então, era um desafio, já que CCP eram aplicadas frequentemente para potenciais de curto alcance, veja as seções acima. Andersen contornou este obstáculo adicionando uma base escalada \mathbf{S} , com uma condição perspicaz, que $0 < \mathbf{S}_i < 1$. Por exemplo, considere uma célula de DM cúbica de lados L , a relação entre a posição no espaço real e escalada, é dado por

$$\mathbf{r}_i = L\mathbf{s}_i = \Omega^{\frac{1}{3}}\mathbf{s}_i, \quad (2.12)$$

onde Ω é o volume da caixa de simulação.

O método de Parrinelo-Rahman (**PR**) [28] generaliza o método de Andersen, no sentido de não somente o volume ter flutuações mas também mudança na forma. O método de PR, em princípio segue as idéias de Andersen, introduzindo uma base escalada, no entanto, a **mudança na forma** é evidenciada quando a célula de DM é descrita em termos de vetores base de um paralelepípedo $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$. A relação entre as coordenadas reais e escalada é

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{a}S_i^x + \mathbf{b}S_i^y + \mathbf{c}S_i^z = \mathbf{h}S_i, \quad (2.13)$$

onde $\mathbf{h} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ é uma matriz cuja as colunas são nessa ordem componentes dos vetores $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Pela construção, tem-se $\Omega = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \det \mathbf{h}$ é o volume da célula de simulação, além disso Eq.(2.13) generaliza (2.12).

A distância r_{ij} entre as partículas nesse modelo é calculada por

$$(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 = (\mathbf{S}_i - \mathbf{S}_j)^\dagger \mathbf{h}^\dagger \mathbf{h} (\mathbf{S}_i - \mathbf{S}_j) = (\mathbf{S}_i - \mathbf{S}_j)^\dagger \mathbf{G} (\mathbf{S}_i - \mathbf{S}_j), \quad (2.14)$$

onde \mathbf{G} é o tensor métrico.

Seguindo as idéias de Andersen e afim de descrever a variação na forma da célula de DM, PR propõe a seguinte Lagrangiana,

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \left(\dot{\mathbf{S}}_i^\dagger \mathbf{G} \dot{\mathbf{S}}_i \right) - \sum_i \sum_{j>i} V(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{1}{2} W \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}^\dagger \dot{\mathbf{h}}) - p\Omega \quad (2.15)$$

onde $V(\mathbf{r}_i)$ é a energia potencial, W é uma constante com unidade de massa e p é a pressão externa. Esta Lagrangiana não deriva de primeiros princípios, sua validade é julgada a partir das equações de movimento gerada e sua conexão com ensemble (H, N, p) , isoentálpico-isobárico, que pode ser demonstrado seguindo linhas de Andersen [27] no caso de flutuações isotrópicas no volume.

Como citado acima, podemos obter as equações de movimento, tanto para célula de simulação quanto das partículas constituintes, a partir da Eq.(2.15)

$$m_i \ddot{\mathbf{S}}_i = - \sum_{j \neq i} \chi(\mathbf{r}_{ij}) (\mathbf{S}_i - \mathbf{S}_j) - m_i \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{S}}_i \quad (2.16)$$

$$W \ddot{\mathbf{h}} = (\pi - p) \sigma, \quad (2.17)$$

onde $\chi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{r} \frac{dV(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}}$, $\sigma_{ij} = \frac{d\Omega}{dh_{ij}}$ são as faces onde atuam o desequilíbrio entre a pressão externa constante e a pressão interna instantânea e π é dado pela notação diádica,

$$\Omega^{\leftarrow \pi} = \sum_i m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i + \sum_i \sum_{j>i} \chi(\mathbf{r}_{ij}) (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (2.18)$$

a velocidade $\mathbf{v} = \mathbf{h} \dot{\mathbf{S}}_i$ é obtida usando a condição no qual a velocidade dos constituintes é muito maior que a velocidade cinética dos vetores bases da caixa de simulação, esta e as equações anteriores podem ser consultadas no apêndice A.

As eqs.(2.16) e (2.17) governam a dinâmica de um sistema N de partículas, podendo o volume variar no tempo anisotropicamente.

Capítulo 3

Potencial Interatômico CaF_2

O grau de correspondência entre os modelos de simulação de DM e o sistema físico de interesse depende, em grande parte, sobre a natureza da energia potencial aplicada nas simulações.

Nos modelos simples, a interação entre as partículas são descritos com a interação de dois corpos. Estes potenciais tem conhecidas deficiências, apresentando correlações fictícia entre energias de coesão e formação de vacância, que em parte pode ser removido parcialmente, indo além da representação de pares de interação e introduzindo interações de muitos corpos. Simulações de DM clássica tem sido usado para modelar o CaF_2 [9, 29, 30]. Mas é difícil obter com sucesso uma descrição exata de condutores superiônicos usando potenciais padrão. Em princípio, um ingrediente essencial de um potencial empírico confiável para os sistemas deve ser a grande polarizabilidade de cátions e ânions. Em geral, a inclusão de efeitos de polarização, especialmente para sistema com ânions polarizáveis, pode fornecer propriedades estruturais e dinâmicas [31].

Um *efetivo potencial de pares* proposto por Vashishta Rahman [29], pioneiro em simulação de DM de condutores superiônicos, é utilizado como base neste trabalho. Este potencial leva em consideração interação do tipo estereométrica, interação de longo alcance, interação carga-dipolo e dipolo-dipolo. Dependendo do sistema a ser estudado ou qualidade de resultados da simulação outros potenciais podem ser

examinados [32].

O potencial de Vashishta Rahman tem sido exaustivamente utilizado em DM para descrever propriedades de materiais numa extensa classe, como sólidos iônicos e de alta condutividade, óxidos e silicatos [33–37].

A forma funcional é dada por [38]

$$V_{\alpha\beta} = \frac{H_{\alpha\beta}}{r_{ij}^{\eta_{\alpha\beta}}} + \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{ij}} e^{-\frac{r_{ij}}{\lambda}} - \frac{D_{\alpha\beta}}{r_{ij}^4} e^{-\frac{r_{ij}}{\xi}} - \frac{W_{\alpha\beta}}{r_{ij}^6} \quad (3.1)$$

sendo

$$H_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta} (\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})^{\eta_{\alpha\beta}} \quad (3.2)$$

além de

$$D_{\alpha\beta} = \frac{\mu_{\alpha}Z_{\beta}^2 + \mu_{\beta}Z_{\alpha}^2}{2}, \quad (3.3)$$

onde α e β denotam as espécies e r_{ij} é a distância entre as partículas do sistema.

O primeiro termo da Eq.(3.1) representa a interação estereométrica devida a Pauling [39] em decorrência da proximidade entre íons. A forte repulsão surge a pequenas distância, quando há uma sobreposição de nuvens eletrônicas, que é o princípio de exclusão de Pauling, e uma diminuição acentuada quando r_{ij} aumenta. Pauling incorpora a sugestão de Born, no qual esta lei de força decairia algebricamente com a potência n , de tal forma b_{ij}/r_{ij}^n , sendo que as constantes b_{ij} e n seriam determinados a partir de dados da distância entre átomos no equilíbrio. A partir de dados experimentais de constantes de rede de alguns materiais disponíveis, Pauling idealiza o conceito de raio iônico, σ , que escalada com A_{ij} Eq.(3.2) estima a intensidade da interação estereométrica. Note ainda que, $\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}$ é a menor distância de ‘contato iônico’, expressando o tamanho da ligação entre partículas no contexto da química.

O segundo termo da Eq.(3.1) é a interação de longo alcance devido atração e repulsão entre as cargas com um termo de blindagem $\exp(-\mathbf{r}_{ij}/\lambda)$. As cargas efetivas Z_{α} e Z_{β} , e raio de corte para esta interação λ , são parâmetros ajustáveis em nosso modelo, afim de ser ajustado a alguns dados conhecidos na literatura como de compressibilidade e coesão do cristal.

No terceiro e quarto termo da Eq. (3.1) é representado os efeitos de polarização. O primeiro representa a polarização de um íon na presença de campo elétrico de um outro, a distribuição de carga então é deformada resultando em um momento induzido dado por $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}$, sendo α a polarizabilidade eletrônica, e em primeira aproximação há uma diminuição de energia no sistema da forma $-(1/2)\alpha E^2$. Este termo é muito pequeno comparado a interação de Coulomb, e por vezes é desprezado, no entanto este será considerado, principalmente pela alta eletronegatividade dos íons do sistema em questão, e ainda ξ é uma constante ajustável do modelo.

Finalmente o último termo (3.1) é interação de van der Waals, forças causadas por deformações mútuas de átomos e moléculas [40], introduzidas por London e Margeneau [41], no estudo de cristais e gases nobres, e apesar de representar um nível finito de energia em mecânica quântica [42] pode ser representado em termos clássicos de interação dipolo-dipolo. Em nosso modelo W é também um termo ajustável.

O ajuste do funcional 3.1, conjunto de parâmetros, com alguns valores experimentais e teóricos disponíveis na literatura de compressibilidade, constantes de rede e elástica, tem sido um desafio até então, é um trabalho exaustivo mais sem dúvida um grande desafio.

Capítulo 4

Mecânica Estatística

A técnica de simulação de dinâmica molecular nos permite obter a dinâmica das partículas de um sistema de muitos corpos, usando como ferramenta a mecânica estatística podemos obter as grandezas físicas desejadas.

A mecânica estatística está interessada nas propriedades da matéria no equilíbrio no sentido empírico usado na termodinâmica. O objetivo da mecânica estatística é calcular todas as propriedades de equilíbrio de um sistema macroscópico a partir das leis físicas, além disso, calcula-se também funcionais termodinâmicos específicos de um dado sistema. Entretanto, a mecânica estatística não descreve como um sistema se aproxima do equilíbrio, nem se um sistema pode sempre ser encontrado no equilíbrio, mas somente em que estados a situação de equilíbrio é para um dado sistema [44].

4.1 Valor Médio e Hipótese Ergódica

Vamos a partir de agora, de uma forma bem geral e com mínimo de argumento tornar plausível a *hipótese ergódica*, e particularizar para melhor entendimento.

Um macroestado de um sistema pode assumir um grande número de microestados concretos, no caso de um *sistema aberto*, os microestados não podem ser assumir *a priori a mesma probabilidade*, então, pode-se atribuir uma *função*

peso que depende do estado de energia. Vamos considerar neste momento, o formalismo de Hamilton e o espaço de fase $6N$ -dimensional de coordenadas e momentos generalizados $(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i)$. Para cada ponto do espaço de fase $\Gamma(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i)$, um peso $(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i)$ é atribuído, que podemos interpretar como a densidade de probabilidade para um macroestado alcançar este ponto no espaço de fase, então a função peso ρ é dita densidade de probabilidade no espaço de fase, que escreveremos normalizada

$$\int \rho(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i) d^{3N}q d^{3N}p = 1. \quad (4.1)$$

Agora se $f(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i)$ é algum observável do sistema, será observado um **valor médio** $\langle f \rangle$ desta quantidade em um dado macroestado, no qual cada microestado $(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i)$ contribui correspondentemente ao seu peso

$$\langle f \rangle = \int f(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i) \rho(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i) d^{3N}q d^{3N}p, \quad (4.2)$$

a quantidade $\langle f \rangle$ é chamada de *média de ensemble* do observável f e a densidade ρ é a função ponderada do ensemble, desde que cada ponto do espaço de fase possa ser identificado como uma cópia do atual sistema macroscópico em um certo microestado, a Eq. (4.2) é apenas a média sobre uma base de tais cópias idênticas.

Devido a correção do fator de Gibbs, e a condição de normalização da Eq.(4.1) podemos reescrever a (4.2), como

$$\langle f \rangle = \frac{1}{h^{3N} N!} \int f(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i) \rho(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i) d^{3N}q d^{3N}p. \quad (4.3)$$

Portanto, a teoria básica de ensemble é postular que todas as **quantidades de estado** podem ser escritas como **média de ensemble** de um adequado observável macroscópico $f(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i)$. Por outro lado, sabe-se que no **equilíbrio** todos observáveis termodinâmicos, a princípio não dependem do tempo. Então, na trajetória real do espaço de fase, em um certo instante, podemos calcular a **média temporal** do observável f ,

$$\bar{f} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^\tau f(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i) dt, \quad (4.4)$$

onde a dependência temporal de f é somente implicitamente. É possível demonstrar matematicamente que a média temporal sobre todos os pontos da trajetória no espaço de fase é idêntica a média de ensemble, uma condição necessária e suficiente, é que as equações de movimento de Hamilton, dado as condições iniciais, tem solução única, e portanto a trajetória nunca cruzará a si mesma. Esta condição foi introduzida por **Boltzmann** em 1871 é chamada “*hipótese ergódica*”. A dificuldade visual de tal trajetória é justificável devido se tratar de uma certa região de hiper-esfera N -dimensional.

Vamos a partir de agora particularizar e deduzir que para este sistema todos os pontos da trajetória repousam sobre uma superfície constante, para as mesmas condições, e que portanto, a média de ensemble é identicamente a média temporal no equilíbrio. Considere um **sistema fechado**, e as equações de Hamilton que governam tal sistema

$$\begin{aligned}\frac{\partial H}{\partial p_i} &= \dot{q}_i \\ \frac{\partial H}{\partial q_i} &= -\dot{p}_i.\end{aligned}\tag{4.5}$$

O conjunto de pontos dados pela Eq. (4.5) representa um estado do sistema, e conseguinte todos os pontos satisfazendo as condições de um sistema fechado definem uma superfície no espaço de fase. Existem infinitos estados com tal condição, então imaginamos um número infinito de cópias do mesmo sistema, existindo em todos estados satisfazendo as mesmas condições iniciais, isto caracteriza a função $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ do ensemble Gibbsiano.

Imagine que um estado do sistema no ponto $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ de volume V no tempo t do espaço de fase evolua até $\rho'(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ de volume V' no tempo t' , a taxa de fluxo nessa transição é

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) dV = - \int_S \rho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS,\tag{4.6}$$

sendo \mathbf{v} o vetor fluxo, que naturalmente, veja Eq. (4.5), é determinado por $(\dot{\mathbf{p}}, \dot{\mathbf{q}})$.

Usando a lei de Gauss,

$$\int_V \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla (\rho \mathbf{v}) \right\} dV = 0$$

então

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (4.7)$$

onde explicitamente temos, pela Eq. (4.5)

$$\begin{aligned} \nabla (\rho \mathbf{v}) &= \nabla (\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \mathbf{v}(\dot{\mathbf{p}}, \dot{\mathbf{q}})) \\ \nabla (\rho \mathbf{v}) &= \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right\} \\ \nabla (\rho \mathbf{v}) &= \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \rho \left[\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right] + \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right\}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Como o sistema é clássico, o primeiro termo do lado direito é nulo, e portanto a Eq. (4.8) se torna

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right\} = 0, \quad (4.9)$$

que nada mais é que um problema de Liouville, ou seja, no espaço de fase a distribuição de pontos se move como um fluido incompressível. Como no equilíbrio os observáveis termodinâmicos independem do tempo, vamos nos restringir a conjuntos cuja densidade não dependa explicitamente do tempo, ou seja,

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial t} = 0. \quad (4.10)$$

As equações (4.9) e (4.10) contribuem, no presente momento, é plausível para validar a hipótese ergódica.

Para nossas simulações, não é possível $\tau \rightarrow \infty$, mas um número iguais de passos de tempo, dessa forma pelas Eq. (4.3) e (4.4) e segundo a hipótese ergódica,

$$\begin{aligned} \langle f(p, q) \rangle &= \bar{f} \\ \langle f(p, q) \rangle &\simeq \frac{1}{N_{st}} \int_0^{N_{st}} f(t) dt, \end{aligned} \quad (4.11)$$

será usada frequentemente em nosso trabalho, onde N_{st} é a quantidade de passos de tempo.

4.2 Observáveis Termodinâmicos

Um conjunto N de partículas evolui segundo as equações de movimento de Newton, e cuja soluções são obtidas pelo método de simulação de DM. A energia cinética instantânea deste sistema pode ser obtida da forma usual,

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1} m_i v_i^2(t). \quad (4.12)$$

Da mesma forma, $r(t)$ é dado a cada instante. Se o potencial é de pares, o cálculo da energia potencial é,

$$V(t) = \sum_i \sum_{j>i} \phi(r_{ij}(t)), \quad (4.13)$$

onde r_{ij} é a distância entre as partículas no tempo t .

A energia total, $E = K + V$, para um sistema de partículas no ensemble N , V , E deve ser verificada a cada passo de integração se esta se limita a um determinado valor tolerável, devido ao raio de corte no potencial ou mesmo ao arredondamento numérico, e por isso para que E seja conservado é necessário verificar tanto a energia cinética quanto a energia potencial em cada execução de simulação.

4.2.1 Temperatura

A temperatura do sistema é obtida diretamente aplicando o teorema da equipartição da energia, que atribui $k_B T/2$ para cada grau de liberdade, então com auxílio da Eq. (4.12),

$$K = \frac{3}{2} k_B T, \quad (4.14)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. Para fins práticos, no entanto, desejamos verificar a “temperatura instantânea” do sistema que é determinada da mesma forma que a equação anterior.

4.2.2 Pressão

Considere que o volume do sistema dado seja igual ao volume de um paralelepípedo de lados L nas direções ortogonais, sujeito a uma pressão externa e as partículas interagem segundo um potencial de pares. A força total em uma partícula i do sistema é $\mathbf{F}^T = \mathbf{F}^I + \mathbf{F}^E$, que em média se torna

$$\langle W \rangle^T = \langle W \rangle^E + \langle W \rangle^I, \quad (4.15)$$

em que os super-escritos T , E e I denotam total, externo e interno, respectivamente. Usando a função virial de Clausius,

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad (4.16)$$

onde \mathbf{r}_i é o vetor posição e \mathbf{F}_i é a soma das forças sobre a partícula i . O lado esquerdo de (4.15) usando (4.16), e calculando a média num intervalo de tempo t da trajetória,

$$\begin{aligned} \langle W \rangle^T &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i(t) \ddot{\mathbf{r}}_i(t) dt \\ \langle W \rangle^T &= \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_i \frac{\dot{\mathbf{r}}_i(t) \mathbf{r}_i(t) - \dot{\mathbf{r}}_i(0) \mathbf{r}_i(0)}{t} - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \sum_i m_i |\dot{\mathbf{r}}_i(t)|^2 dt \end{aligned} \quad (4.17)$$

$$\langle W \rangle^T = - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \sum_i m_i |\dot{\mathbf{r}}_i(t)|^2 dt \quad (4.18)$$

onde foi realizado uma integração por partes, e da Eq. (4.17) para (4.18) usamos o fato de que as partículas na caixa não estão aceleradas o suficiente. Usando o teorema da equipartição da energia, a equação se torna

$$\langle W \rangle^T = -3Nk_B T. \quad (4.19)$$

A função virial para o primeiro termo do lado direito da Eq. (4.15) e com a simplificação de que o paralelepípedo tem sua origem de coordenadas em um dos vértices,

$$\begin{aligned} \langle W \rangle^E &= \sum_{i=1} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^E \\ \langle W \rangle^E &= L_x(-PL_y L_z) + L_y(-PL_x L_z) + L_z(-PL_x L_y) \\ \langle W \rangle^E &= -3PV. \end{aligned} \quad (4.20)$$

E por último a função virial para o segundo termo do lado direito da Eq. (4.15). Vamos buscar uma relação com o potencial de pares, usado frequentemente em DM,

$$\begin{aligned}
\langle W \rangle^I &= \left\langle \sum_{i=1} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^I \right\rangle \\
\langle W \rangle^I &= \left\langle \sum_{i=1} \sum_{i \neq j} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}^I \right\rangle \\
\langle W \rangle^I &= \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1} \sum_{i \neq j} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}^I + \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}^I \right\rangle \\
\langle W \rangle^I &= \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1} \sum_{i \neq j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}^I \right\rangle \\
\langle W \rangle^I &= - \left\langle \sum_{i=1} \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \frac{dV(r)}{dr} \Big|_{r_{ij}} \right\rangle \quad (4.21)
\end{aligned}$$

sendo $V(r)$ o potencial entre as partículas. As eqs. (4.19), (4.20) e (4.21) em Eq.(4.15),

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1} \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \frac{dV(r)}{dr} \Big|_{r_{ij}} \right\rangle \quad (4.22)$$

esta é a expressão usada para determinar a pressão, já que todas as outras grandezas são acessíveis durante a simulação.

4.3 Propriedades Estruturais

Podemos conhecer sobre a estrutura de um sistema de muitos corpos, quando observa-se como as posições das partículas são correlacionadas uma com a outra devido suas interações. A **função correlação de pares** $g(r)$ é a medida da correlação entre partículas de mesma espécie ou diferente. Suponha que N partículas estão numa região de volume V com densidade $\rho = N/V$. Atribuindo uma origem à uma partícula do sistema. Então o número médio de outras partículas entre \mathbf{r} e $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ é definido ser $\rho g(r)dr$. Se a interação entre as partículas tem simetria esférica, podemos definí-la,

$$g(r) = \frac{V}{N} \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (4.23)$$

onde $n(r)$ é o número médio de partículas situada a distância $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ de uma partícula de referência. A função correlação é uma espécie de "identidade" da estrutura do material em estudo. Por exemplo, no caso de sólidos é nulo para pequenas distâncias (forte repulsão), em seguida é visto vários picos indicando um arranjo de átomos em torno de vizinhos próximos, para líquidos há um pico central próximo da separação média entre os átomos vizinhos e picos menos acentuados são característicos, e para os gases $g(r) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$ e $g(r) \rightarrow \infty$ quando $r \rightarrow 0$.

Uma outra grandeza importante em transformações estruturais podemos obter a partir da integração de $g(r)$, é dado por

$$C(r) = \rho \int_{r_1}^{r_2} g(r) 4\pi r^2 dr, \quad (4.24)$$

é definida como número de coordenação.

4.4 Propriedades Dinâmicas

A simulação de DM fornece uma base de valores $(p(t), r(t))$ específico no tempo. Isso permite que valores de algumas propriedades em alguns instante sejam **correlacionados** com o valor do mesmo ou com outra propriedade em um tempo posterior t . Os valores resultantes são conhecidos como coeficientes de correlação temporal. De forma geral a função correlação é,

$$C_{xy} = \langle x(t)y(t) \rangle, \quad (4.25)$$

onde tem as propriedades assintóticos, $C_{xy}(\lim t \rightarrow 0) = \langle xy \rangle$ e $C_{xy}(\lim t \rightarrow \infty) = \langle x \rangle \langle y \rangle$, em caso de x e y serem quantidades diferentes é chamada de função de auto-correlação. Uma função de auto-correlação indica o alcance para qual o sistema retém uma "memória" de seus valores anteriores. Um exemplo, é a função de auto-correlação de velocidade normalizada,

$$Z_\alpha(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\langle \vec{v}_{i\alpha}(t) \cdot \vec{v}_{i\alpha}(0) \rangle}{\langle \vec{v}_{i\alpha}(0) \cdot \vec{v}_{i\alpha}(0) \rangle}, \quad (4.26)$$

onde $\vec{v}_{i\alpha}(t)$ é a velocidade da partícula i do tipo α no tempo t . Uma interpretação para tal função é como estreitamente a velocidade no tempo t está relacionado com a velocidade no tempo inicial. Como o número de operações no cálculo de (4.26) é grande, em geral quando o tempo de simulação é maior que o tempo de relaxação (tempo de perda de memória) muitos dados são retirados diretamente da simulação afim de reduzir incertezas nos cálculos.

No espaço recíproco, obtem-se a função de estados vibracionais de fônons $G(\omega)$, aplicando a transformada de Fourier na Eq.(4.26)

$$G_{\alpha}(\omega) = \frac{6N_{\alpha}}{\pi} \int_0^{\infty} Z_{\alpha}(t) \cos(\omega t) dt. \quad (4.27)$$

Outra função de correlação que serve como auxílio em transformação é o deslocamento quadrático médio (**DQM**),

$$\begin{aligned} DQM &= \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \\ DQM &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2, \end{aligned} \quad (4.28)$$

o valor de DQM nos fornece informações da difusão atômica, na fase sólida oscila em torno de um valor finito, e na fase líquida cresce linearmente com o tempo. Neste caso podemos obter o coeficiente de difusão D de uma dada partícula i ,

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle. \quad (4.29)$$

Esta expressão foi obtida pela primeira vez por Einstein a partir da lei macroscópica de difusão de Fick [45].

Capítulo 5

Estudo e Caracterização do CaF_2

O composto CaF_2 tem sido estudado a bastante tempo [46–51], primeiramente devido a exibir termoluminescência (**TL**) [52, 53] e sua aplicação tecnológica em componentes eletrônicos de computadores. A equação de estado para este composto ainda é um desafio para muitos grupos de pesquisas afim de descrever os mecanismos de formação da crosta terrestre [54–57], além de ser um promissor condutor superiônico à alta temperatura.

5.1 Termoluminescência do CaF_2

Com a descoberta dos raios-X por Wilhelm Conrad Roentgen (1895), a imagem radiográfica tem sido realizada, e apesar de inúmeras aplicações, novas descobertas tem surgido. Na década de 80 uma revolução tecnológica nos sistemas formadores de imagem começava a emergir com o advento de um mini-sensor, que converte luz visível em sinal elétrico, o **CCD** (charge coupled device), possibilitando um grande avanço conhecido como Imagem Radiográfica Digital. Aplicações atuais de imagens radiográficas digitais podem ser geradas através de câmara CCD de materiais *fluorescentes* sensíveis à raios-X. Existem uma variedade de materiais termoluminescentes, porém devido a alta simetria, sensibilidade TL, o baixo ponto de emissão e curva característica de TL é escolhido os materiais tipo fluorita, além disso, a

dopagem de impurezas de elementos terras-raras [60–64] no CaF_2 possibilita o estudo das propriedades de *dosimetria* e mais uma técnica para estudo de materiais sintéticos [65–67], pois eleva a resposta incadescente à temperatura ambiente. O interesse atual em materiais TL é grande sobre dois fatores: primeiro, sendo este disponível na forma de minério em grande quantidade, no caso do CaF_2 , e podem ser para *datação* por TL para encontrar a *idade* da formação geológica [58] e artefatos arqueológicas [68, 69] e segundo, ele pode ser usado para dosimetria de radiações ionizantes e raios ultra-violeta (UV) [70–72].

5.1.1 Aplicações do CaF_2

O avanço tecnológico de componentes eletrônicos de computadores, Integração em Altíssima Escala (VLSI), foi possível devido o método **fotolitográfico**: uma camada de resina fotosensível é exposta a radiação UV que passa através de uma máscara. Circuitos de semicondutores pode ser produzido em grande escala com tamanhos característicos típicos até $0,13\ \mu\text{m}$ desde 2003 [73]. A redução das dimensões do transistor é limitado pelo comprimento de onda da radiação. O uso de comprimento de onda mais curto, em especial, raios-X pode contornar esse problema. No entanto, com a diminuição do comprimento de onda, torna-se cada vez mais difícil a confecção de lentes para concentrar a radiação. O CaF_2 por medidas de radiação é empregado para tal tarefa. As propriedades ópticas do CaF_2 tem sido estudado por Shirley e colaboradores [74, 75].

5.2 Equação de Estado para CaF_2

Como um fenômeno misterioso na natureza, a fusão tem atraído muita atenção a bastante tempo [54–57]. A previsão da dependência da temperatura de fusão de material sólido com a pressão é um problema, no entanto, é muito importante para a descrição da evolução da Terra, especialmente no caso da hipótese de um oceano de magma primitivo [58]. A fim de descrever o tempo e seqüência de cristalização

do **magma** [59], é necessário conhecer a dependência da pressão e da temperatura de fusão dos minerais que formam o manto da Terra. O composto CaF₂ devido o CaF₂ é um dos principais constituintes do manto da Terra, e suas propriedades do CaF₂ à elevada temperatura e pressão são de interesse para a geofísica [12]. Por isso a importância de um estudo a respeito da equação de estado.

5.3 CaF₂ Superiônico

Movimento de íons em sólidos é um problema muito interessante e desafiador em ciência da matéria condensada. Materiais superiônicos são considerados em que a condutividade, σ é da ordem de $\sim 10^{-2} \Omega^{-1} cm^{-1}$ no estado sólido. O estudo da condução iônica originou por volta de 1838 quando Faraday descobriu que PbF₂, de estrutura tipo fluorita, e As₂S são bons condutores de eletricidade [76, 77].

A explicação para o transporte iônico no estado sólido é a presença de Defeitos de ‘Frenkel’ e ‘Shottky’. Em um cristal ideal todos os íons constituintes são dispostos de forma regular e periódica e muitas vezes em um empilhamento compacto. Assim há pouco espaço para **difusão** do íon, e o espaço disponível é o suficiente apenas para vibração em torno da sua posição de equilíbrio. No entanto, em um cristal real há defeito, por exemplo, posicional devido ao desvio a partir do empilhamento ideal. São os defeitos e desordem que determinam a intensidade da condutividade iônica.

O CaF₂ é um sólido superiônico do tipo II [78], que tem alta concentração de defeitos geralmente $\sim 10^{18} cm^{-3}$. É um bom condutor iônico à temperatura ambiente e condução de íons rápidos em altas temperaturas. Jacucci e Rahman [10] foram os pioneiros no estudo do CaF₂ pelo método de DM. É comum o estudo de materiais superiônicos pelo coeficiente de difusão, D , e pela razão de Haven em simulações de DM [43], veja na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Valores para o coeficiente de difusão e condutividade em diferentes temperaturas. Dados obtidos da Ref. [43].

T (K)	$D \cdot 10^5, cm^2/s$	$\sigma, \Omega^{-1}cm^{-1}$	$D_\sigma \cdot 10^5, cm^2/s$	H
1400	$0,41 \pm 0,001$	$0,4 \pm 1,7$	0,67	—
1500	$1,11 \pm 0,002$	$1,7 \pm 0,9$	3,07	$0,36 \pm 0,55$
1550	$2,25 \pm 0,004$	—	—	—
1600	$2,75 \pm 0,006$	$3,6 \pm 0,5$	7,0	$0,39 \pm 0,16$
1650	$2,81 \pm 0,008$	—	—	—
1700	$3,48 \pm 0,005$	$5,1 \pm 0,2$	11,09	$0,35 \pm 0,05$

Capítulo 6

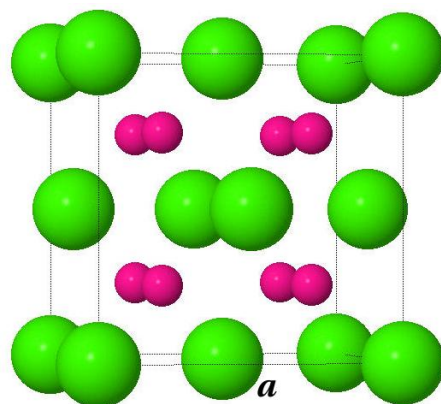
Resultados e Discussão

A grande aplicabilidade tecnológica de compostos tipo fluorita tem sido feito e suas transformações estruturais são objeto de estudo por muitos grupos de pesquisas. O fluoreto de cálcio é um mineral bem conhecido de estrutura **cúbica de face centrada** (fcc), Fig. 6.1, que tem excelentes propriedades de transmissões sem bandas de absorção sobre uma faixa de comprimento de onda desde ultra violetas a infra vermelho [79, 80]. A rede fluorita perfeita é composto por ânions que formam uma estrutura cúbica simples e cátions que ocupam o centro do cubo, deixando os centros restantes dos cubos vagos. Ou seja, ela consiste em um sub-rede fcc de cátions com os ânions ocupando todos os sítios tetraédricos, enquanto posições de corpo centrado-os sítios octaédricos-servindo como posições intersticiais. [81].

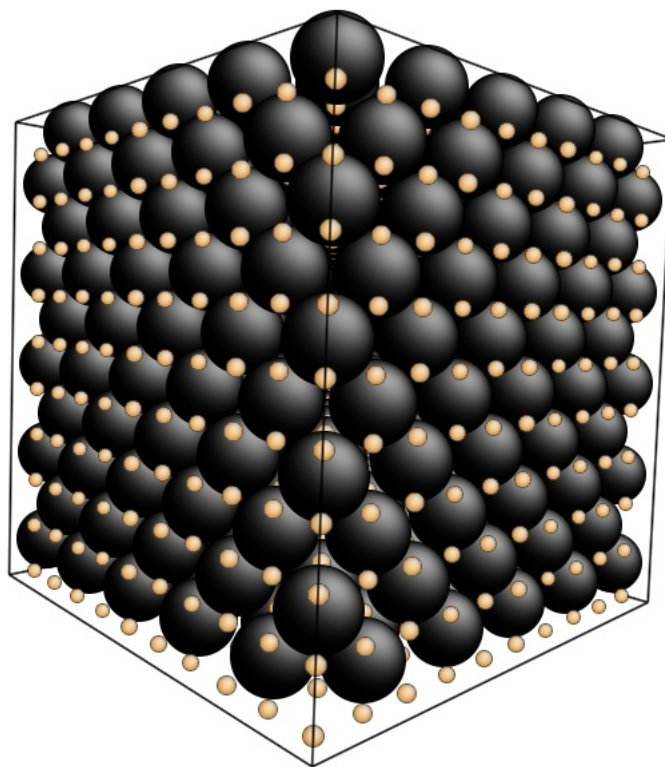
O poliformismo do CaF_2 engloba duas estruturas fundamentais, são elas, a estrutura Fluorita, com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e estrutura Otorrômbica tipo PbCl_2 com grupo espacial $Pnma$ [82, 83].

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos da transformação estrutural por temperatura e pressão pela técnica de simulação de dinâmica molecular do CaF_2 , com o uso do potencial efetivo de Vashishta Rahman detalhado no terceiro Capítulo.

Os resultados obtidos podemos resumidamente descrever em três passos: primeiro, escolha de um conjunto de posições e velocidades iniciais para todas as partículas e cálculo da forças sobre cada íon, segundo, a partir da forças, as ace-



(a)



(b)

Figura 6.1: (a) Célula convencional do CaF_2 ; nas cores verde e vermelho os íons cálcio e flúor, respectivamente e, (b) Caixa de simulação, sendo em preto átomos de Cálcio e amarelo átomos de Flúor.

lerações são obtidas e com a ajuda de um passo de integração apropriado, δt , as posições e velocidades de cada partícula é carregada e, por último, qualquer propriedade de interesse, que seja função da posição ou velocidade, é então calculada.

6.1 Resultados Estáticos

Os dados da parametrização do potencial de interação para o CaF_2 estão listados na tabelas 6.1 e 6.2. Estes parâmetros são resultados do cálculo em DM para compará-los com dados experimentais que caracterizam o material. Esses cálculos foram executados em $T = 0\text{ K}$ e a pressão nula. As blindagens nas interações de Coulomb $\lambda = 6\text{ \AA}$, e de carga-dipolo induzido, $\xi = 3,25\text{ \AA}$, foram introduzidas no potencial afim de reduzir os cálculos de longo alcance nessas interações além de um raio de corte $r_{cut} = 0,10\text{ nm}$ estão descritos na tabela.

Tabela 6.1: Parâmetros do potencial de interação do CaF_2 . As unidades estão, energia em (*ergs*) e distância em (*angstrom*).

Parâmetros para potencial de Interação			
	$Ca - Ca$	$Ca - F$	$F - F$
$A_{\alpha\beta}(\text{erg})$	$1,92851 \times 10^{-12}$	$1,92851 \times 10^{-12}$	$1,92851 \times 10^{-12}$
$W_{\alpha\beta}(\text{erg}.\text{\AA}^6)$	0,0	$0,41459 \times 10^{-9}$	0,0
$\eta_{\alpha\beta}$	7	9	7
$\lambda = 6,0(\text{\AA})$	$\xi = 3,25(\text{\AA})$	$r_{cut} = 10,0(\text{\AA})$	$e = \text{carga do elétron}(\text{esu})$

Os cálculos dos parâmetros necessários foram obtidos afim de obter as propriedades da fase $Fm\bar{3}m$ do CaF_2 . Este cálculo é indispensável para caracterizar a amostra em estudo. A comparação entre o ajuste feito pelo presente trabalho por DM para o parâmetro de rede e módulo volumétrico juntamente com outros valores, experimentais e teóricos, estão listados na tabela 6.3.

Em todos os cálculos de DM utilizamos um conjunto de 1500 partículas, sendo 500 cátions Ca^{2+} e 1000 ânions F^- com um passo de integração $\delta t = 2,2979\text{ fs}$. A

Tabela 6.2: Parâmetros do potencial de interação do CaF_2 . As unidades de comprimento estão em (*angstrom*).

Parâmetros para potencial de Interação		
	Ca	F
$\sigma_{\alpha\beta}$	0,99	1,15
$Z_{\alpha\beta}$	$1,79562e^2$	$-0,89781e^2$
$\mu_{\alpha\beta}(\text{\AA}^3)$	0,0	$1,1000e^2$

determinação deste passo de tempo segue a mesma forma dado pela referência [38]. Nos estudos de aquecimento e pressão, o sistema é posto inicialmente na estrutura tipo fluorita.

Tabela 6.3: Cálculos e dados experimentais (Refs. † [84], & [85], * [86], ‡ [87], ◇ [88], § [89] da fase $Fm\bar{3}m$ do CaF_2) para constante de rede, módulo de compressibilidade e energia de coesão à pressão nula.

CaF_2 $Fm\bar{3}m$			
	T (K)	$a(\text{\AA})$	$B(GPa)$
Presente Cálculo	0	5,4710	88,11
	300	5,5232	
Experimental	0	$5,46^\dagger; 5,444^\&$	$82,7^\dagger$
	300	$5,4716^*$	$84,7^\ddagger$
Outros Cálculos	0	$5,46^\diamond$	76^\diamond
	300	$5,4646^\S$	$84,98^\S$

6.2 Dependência da Temperatura à Pressão Nula

6.2.1 Transição Sólido-Líquido

Processos de transformação entre fases sólida e líquida são fenômenos de importância central na natureza e tem atraído atenção por um longo tempo [46, 54, 55].

Iniciamos o processo de aquecimento do material CaF_2 a 100 K , a partir desta o aquecemos com incrementos de temperatura $\Delta T = 50\text{ K}$ resultando em uma taxa de 2.18 K/ps . O sistema foi aquecido com 10000 passos de integração seguidos de 50000 passos de termalização e mais 20000 para obter as médias estatísticas. Executamos no ensemble microcanônico (NVE) e isobárico-isoentálpico (HNP). As Fig. 6.2 (a) e Fig. 6.2(b) mostra a curva da energia por partícula como função da temperatura para os dois ensembles. A descontinuidade na curva, no processo de aquecimento, aproximadamente em $1886,9\text{ K}$ para HNP e $2312,4\text{ K}$ para o NVE caracterizam a transição de fase sólido-líquido. A temperatura de fusão para CaF_2 tem sido divulgado por muitos grupos de pesquisas [46–49]. Um valor experimental recente de 1657 K foi divulgado por Holleman e colaboradores [49], entretanto, o valor de $1691 \pm 5\text{ K}$ Ref. [90] é consolidado, o que sugere que nosso valor de transição de fase é o que mais se aproxima em relação a outros valores obtidos por DM, sendo 2098 K [91] e na faixa de $2000 - 2100\text{ K}$ [89].

Na Fig. 6.3(b), apresentamos o volume relativo normalizado V/V_o do CaF_2 versus a temperatura em comparação com dados de DM da Ref. [89]. A ocorrência de um salto súbito entre $1886,5 - 2071,8\text{ K}$ em nosso resultado, está em excelente concordância ilustrado na Fig. 6.3(a), sugerindo uma transição de fase de primeira ordem para CaF_2 . Note ainda que esta descontinuidade representa a temperatura de superaquecimento. O estado de superaquecimento ocorre quando há um ordenamento de longo período da estrutura cristalina sob certa temperatura acima da temperatura de fusão estática.

Na Fig. 6.4 é mostrado as funções de distribuição de pares em diferentes temperaturas antes e após a transição de fase. Observa-se os picos característicos da forma cristalina destruídos e a quebra de correlação, restando a correlação de primeiros vizinhos, que pode ser observado através do primeiro pico. Os estudos sobre alta pressão e temperatura do comportamento dos sólidos demonstram que a expansividade térmica é uma quantidade importante, e necessidade urgente de dados para a análise em geofísica [92]. As investigações no campo da física dos sólidos à alta

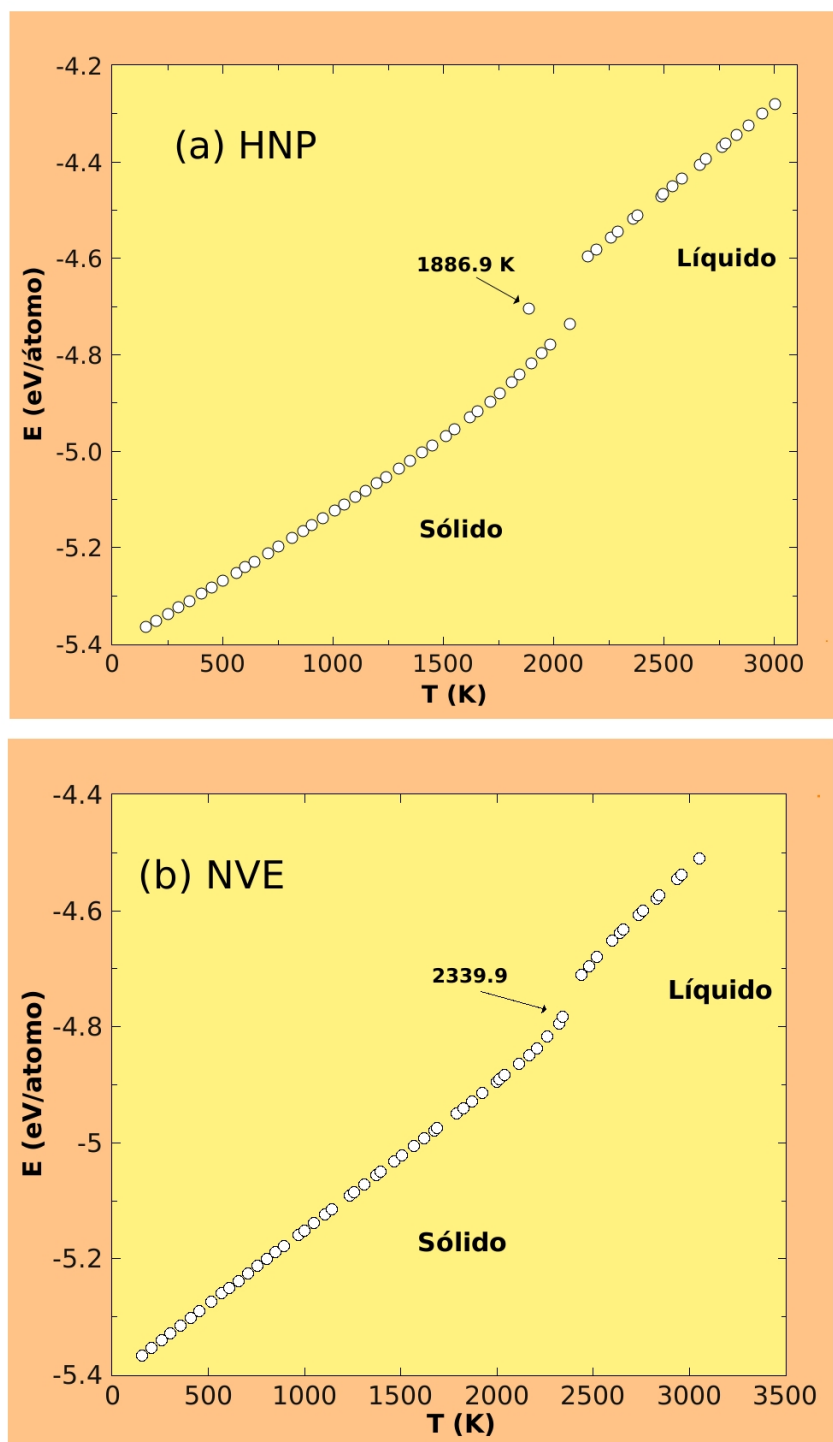
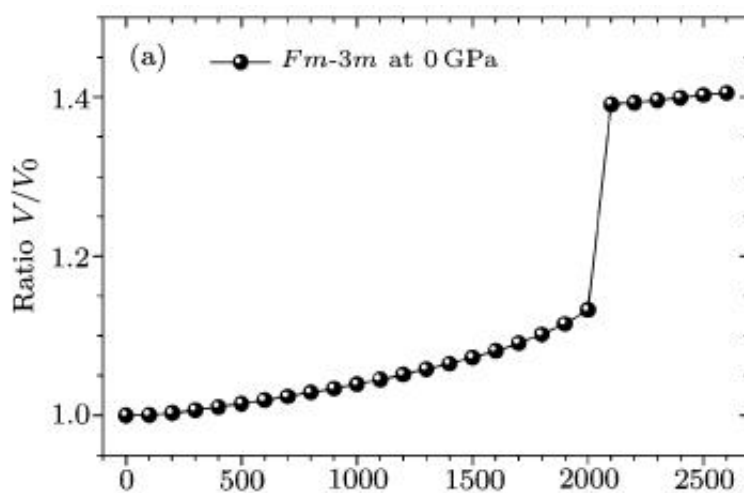
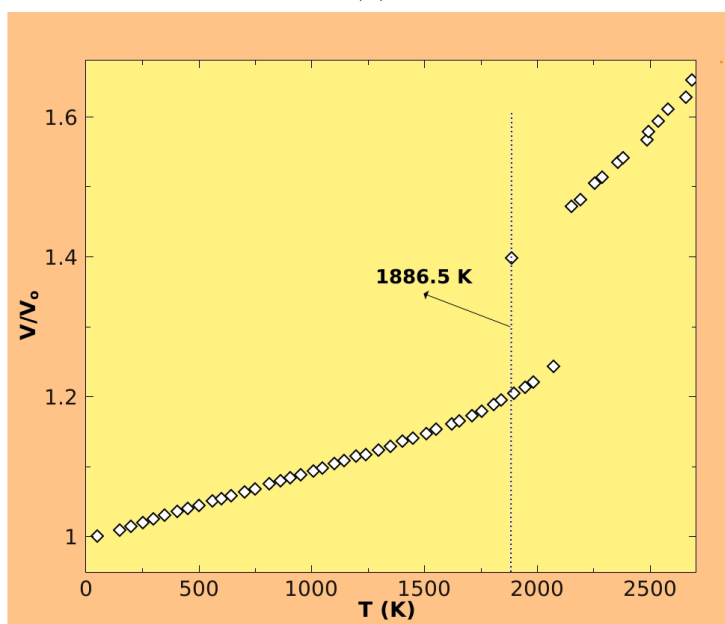


Figura 6.2: Energia por partícula versus temperatura para CaF_2 a pressão nula. (a) Ensemble HNP, (b) Ensemble NVE.



(a)



(b)

Figura 6.3: Volume relativo normalizado versus temperatura. Em (a) dados de DM Ref. [89] e (b) resultados do presente trabalho.

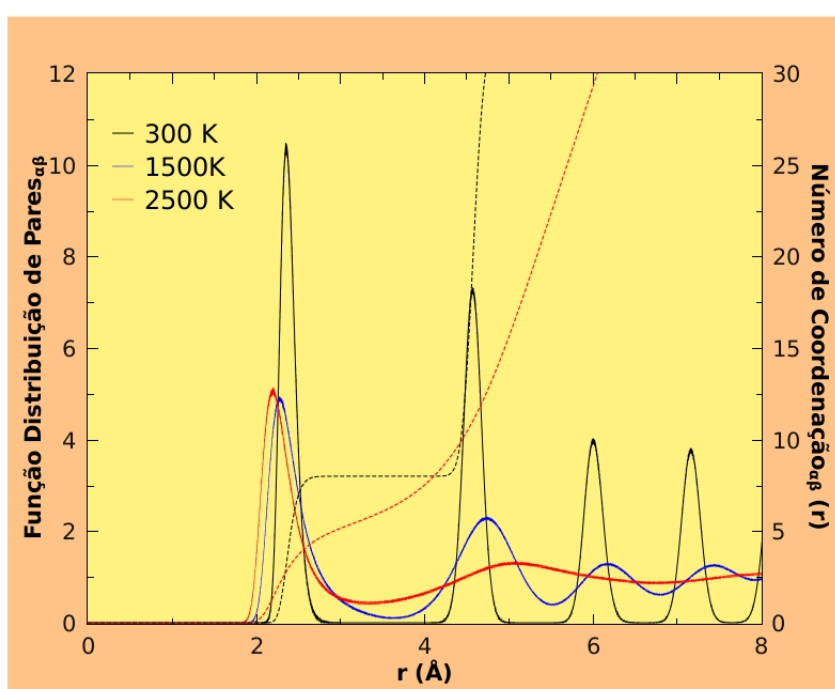


Figura 6.4: Função de Correlação de pares em diferentes temperaturas à pressão nula. As curvas em preto e vermelho representam o material na forma cristalina e líquida, respectivamente.

temperatura e pressão [93] tem enfatizado a necessidade de estudar a dependência do coeficiente volumétrico de expansão térmica (α_p) e o módulo de compressibilidade isotérmico com a temperatura e pressão. A investigação das propriedades termodinâmicas tal como a expansividade térmica baseia-se no conhecimento das grandezas macroscópicas mensuráveis. A importância da relação entre essas grandezas baseia-se no fato de que volume e temperatura a pressão constante determina α_p . O produto $\alpha_p K_T$, no qual K_T é módulo de compressibilidade isotérmico, é teoricamente muito útil e surge em muitos tratamentos estatísticos termodinâmicos. Há certas dificuldades associadas com as medidas do coeficiente de expansão térmica à altas temperaturas que levam a incertezas nos valores experimentais [94] e a maioria dos erros nos cálculos de funções termodinâmicas é devido às incertezas na expansividade térmica. Dessa maneira, entendemos que a aplicação de ferramentas de DM é uma estratégia viável para obtenção de algumas informações disponíveis. O coeficiente volumétrico de expansão térmica é obtido por

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (6.1)$$

Ilustramos na Fig.6.5 o parâmetro de rede a na faixa de temperatura 200 – 1200 K. Através do ajuste da curva obtemos $\alpha_p \approx 3.10714866 \times 10^{-5} K^{-1}$ para esta faixa de temperatura que está abaixo do valor $4.479 \times 10^{-5} K^{-1}$ Ref. [81].

6.2.2 Resfriamento e Transição vítrea

Materiais sólidos podem apresentar ordenamento dos átomos em três escalas de comprimento. Uma delas é a ordem local ou de curto alcance ($\sim 5 \text{ \AA}$), a segunda de médio alcance ($\sim 5 - 15 \text{ \AA}$) e por fim a ordem de longo alcance (superior a 15 \AA) [98]. A ausência de ordem de longo alcance num material classifica-o como sendo **amorfo**. Apesar do **vidro** ser classificado como um sólido amorfo, nem todo material amorfo é vidro. A definição amplamente aceita de uma material vítreo foi apresentada por Shelby: ” *vidro é um sólido amorfo, com ausência completa de ordem a longo*

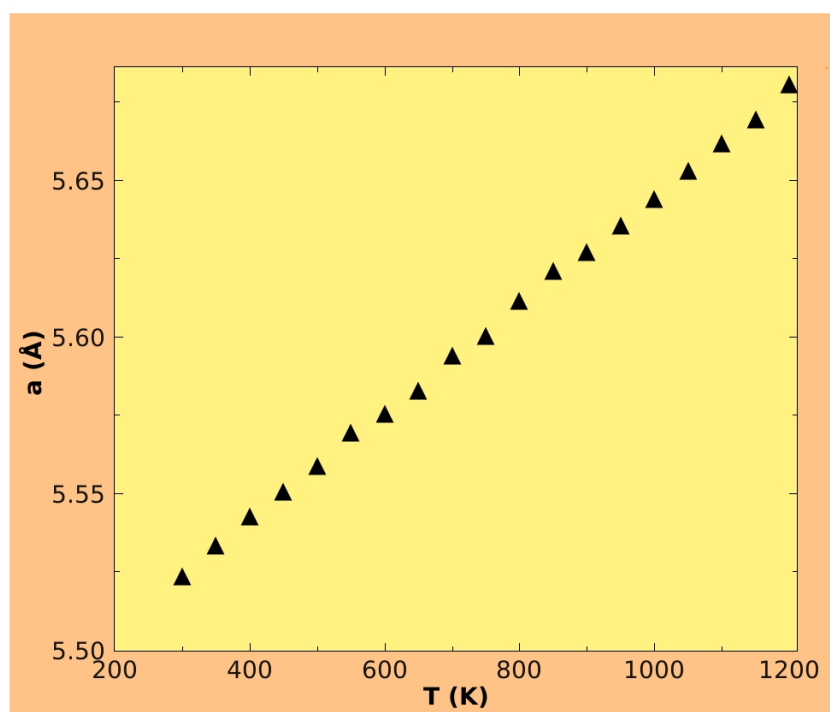


Figura 6.5: Cálculo DM da constante de rede versus temperatura.

alcance e periodicidade, exibindo o fenômeno de transição vítrea. Quaisquer materiais inorgânicos, orgânicos ou metálicos, formado por qualquer método, que exiba o fenômeno de transição vítrea é vidro” [99].

O desenvolvimento de materiais amorfos ainda é um desafio para muitos laboratórios e indústrias, visto as dificuldades no processamento, a ocorrência de precipitação de fases cristalinas, tratamento térmico, os efeitos degradantes das impurezas, o custo das ligas, as reservas minerais, o uso de elementos tóxicos e a reprodutibilidade das peças.

O rápida implementação de DM no estudo das estruturas e dinâmica de líquidos e vidros apoia-se sobre dois fatores: Primeiro ela permite que possamos investigar a estrutura de sistemas num completo detalhe microscópico e, em segundo, para maioria dos sistemas atômicos, muitos fenômenos dinâmicos de interesse ocorrem em uma escala de tempo acessível às simulações, entre 10^{-12} e 10^{-17} s. Se um líquido a temperatura for diminuída de forma que o tempo de relaxação do sistema exceda a escala de tempo da experiência ou da simulação computacional, o sistema cairá fora do equilíbrio e submerge-se-á a uma **transição vítrea**, e desta forma as propriedades do vidro resultante em geral, dependem de que maneira foi produzido, ou seja, com que taxa a amostra foi resfriada.

Vidros silicatos e fosfatos são comumente os mais utilizados, no entanto, materiais com estrutura tipo fluorita tem sido utilizado como matriz vítrea. Íons terras-raras podem ser incorporados na matriz em grandes ou em pequenas quantidades fazendo que estes sistemas apresentem certas vantagens comparados com outros vidros. A introdução de íons terras-raras induz a formação de uma estrutura eletrônica de níveis de energia necessária para a aplicação destes materiais em dispositivos ópticos como lasers e amplificadores ópticos [100, 101].

Obtemos a **transição vítrea** do CaF_2 pelo método convencional: a partir da fusão bem termalizada em uma temperatura elevada, seguida por resfriamento gradativo. Iniciamos o resfriamento do líquido super-aquecido a uma temperatura de 3000 K , no ensemble HNP , com 50000 passos de tempos de termalização para cada

decrécimo de $\Delta T = 50 \text{ K}$. A Fig. 6.6 mostra a energia por partícula como função da temperatura, no qual T_f e T_g são a temperatura de transição sólido-líquido e temperatura de transição vítrea, respectivamente.

A temperatura de **transição vítrea** obtida em nossa simulação é de $T_g = 1028,6 \text{ K}$, e, no momento, não temos resultados na literatura para compararmos.

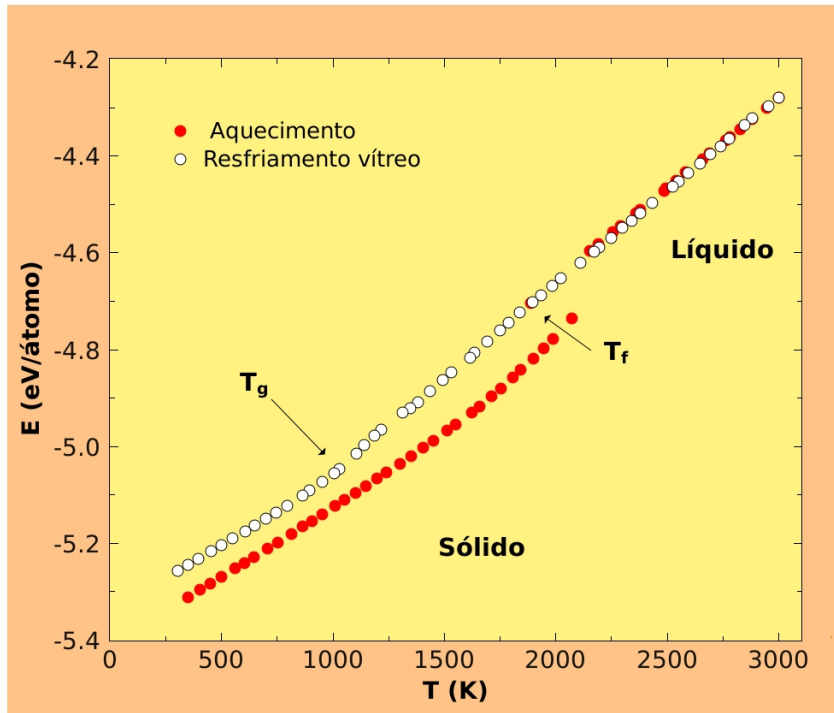


Figura 6.6: Transição sólido-líquido e transição vítrea.

A temperatura de **transição vítrea**, é um importante parâmetro num processo de produção ou caracterização de um vidro e depende da taxa de resfriamento do líquido. O material cristalino é caracterizado por um estado de equilíbrio termodinamicamente estável enquanto o vidro é caracterizado por um estado metaestável possuindo assim uma energia interna maior do que material cristalino, veja 6.6.

Apesar de obtermos a transição vítrea, até o momento, não obtemos êxito quanto a recristalização da nossa amostra. Uma explicação para tal dificuldade seria a grande diferença de raios atômico entre os íons, cerca de 13%, ver Tabela 6.2. Além

disso, não aplicamos menores taxas de resfriamento.

6.3 Estudo com a Variação de Pressão

A fase cristalina atual exibidas pelo CaF_2 depende sobre a história da amostra, bem como sobre as condições de pressão e temperatura. A partir deste momento, investigaremos o aquecimento do nosso material considerando também a variação de pressão.

Em condições de temperatura e pressão ambiente, o cálculo da expansividade e módulo de compressibilidade, por exemplo, são fortemente afetados por incertezas em meio a execução experimental. Além disso, há um grande interesse de teóricos e experimentais na determinação da dependência da temperatura de fusão com a pressão sob condições críticas, tais como, condições físicas do manto da Terra. Na literatura tem sido divulgado vários resultados usando técnicas de célula de diamantes com aquecimento de laser e técnicas de ondas de choque [95–97]. Existe uma certa dificuldade de fazer medidas desses dados disponíveis sob condições de temperatura e pressão elevadas, nesse sentido a DM tem sido muito útil.

A simulação para efeito de pressão foram executados no Ensemble *HNP*. Para uma dada temperatura fixa, executamos inicialmente a simulação à pressão nula e a seguir aumentamos a pressão em incremento de $0,5 \text{ GPa}$ com 50000 passos de tempos de relaxação do sistema. Na Fig.6.7 mostra a simulação da dependência do volume relativo com a pressão do CaF_2 com estrutura cúbica tipo fluorita, numa faixa de pressão de $0 - 10 \text{ GPa}$ em 300 K . Os resultados de DM são comparados com os dados experimentais de radiação de síncroton executados por Gerward e colaboradores [102], e a grande concordância mostra a confiabilidade dos parâmetros do potencial proposto para investigar propriedades estruturas e termodinâmicas do CaF_2 .

Os resultado em nossa simulação de DM para equação de estado $P - V$ do CaF_2 até 100 GPa em 300 K é mostrado na Fig. 6.8 que está boa concordância com dados

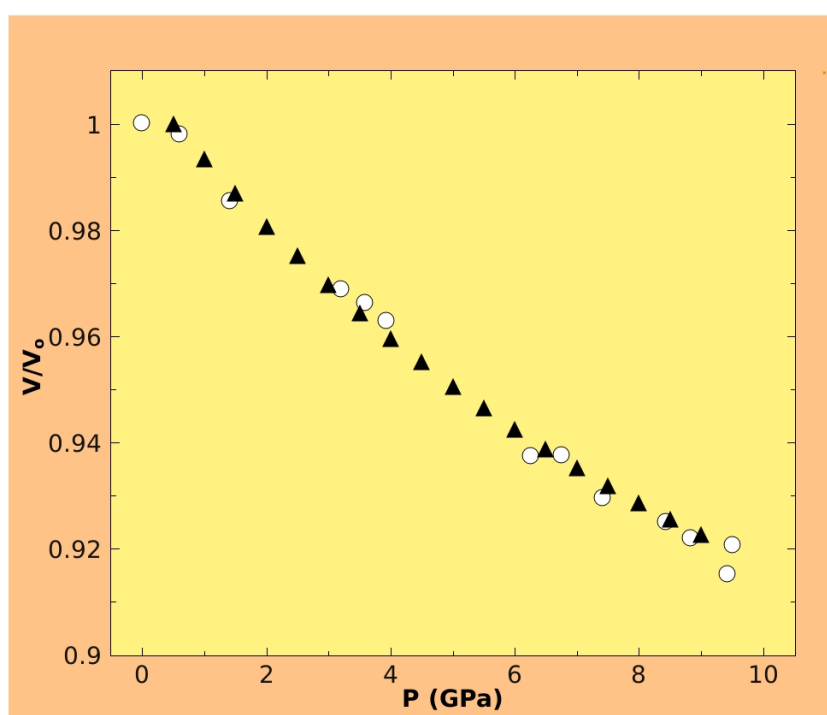


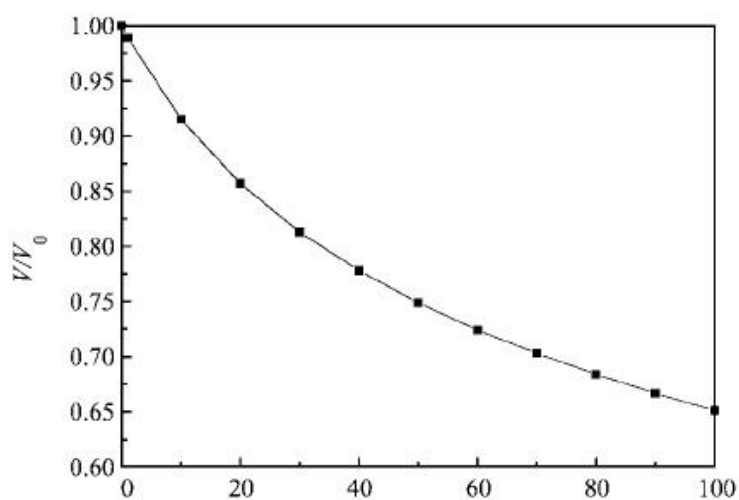
Figura 6.7: Cálculo DM para volume relativo em função da pressão; círculo aberto dados experimentais de radiação de síncroton Ref. [102] e triângulos sólidos valores obtidos por DM.

de DM na Ref. [91].

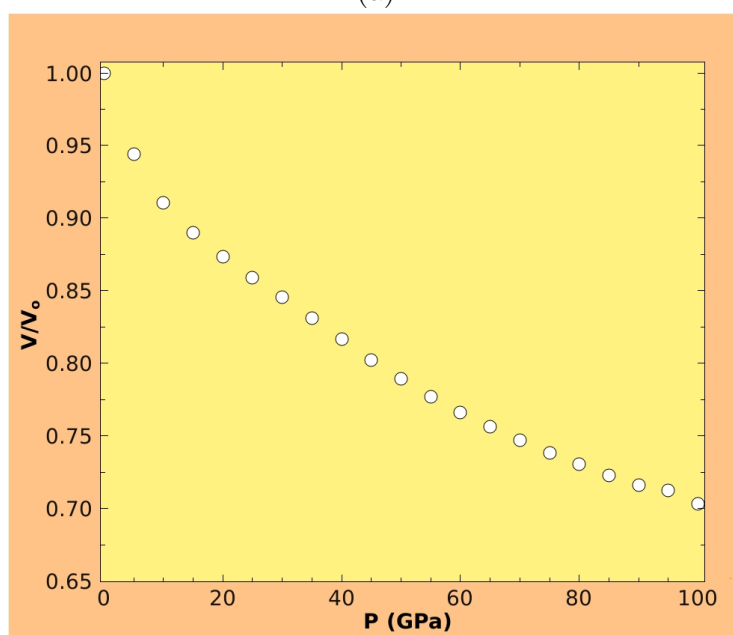
Na presente simulação obtemos o valor em torno de $1886,9\text{ K}$ para transição de fase no Ensemble *HNP*. A Fig. 6.9 ilustra a temperatura em função da pressão, onde mostra resultados da temperatura de transição de fase sólido líquido com a variação de pressão, e percebe-se o aumento na temperatura de transição de fase com o aumento de pressão. Neste momento é importante descrever que cada ponto deste gráfico é obtido com uma taxa de aquecimento $2,18\text{ K/ps}$ com 50000 passos de termalização.

Percebe-se pelos dados das Figs. 6.5-6.10, que o efeito de aumento de pressão sobre o CaF_2 é mesmo que aplicar uma diminuição na temperatura. Em uma dada temperatura o volume diminui com o aumento da pressão e o volume em baixa temperatura é menor que aquele em elevada temperatura para uma dada pressão. Por outro lado, em altas temperaturas ($900, 1200$ e 1500 K) e sob baixas pressões, o volume é fortemente afetado pela pressão comparado com baixas temperaturas (300 e 600) e sob baixas pressões.

Estes resultados são grande importância nos estudos de mecanismo de cristalização dos constituintes do manto da Terra, no qual o CaF_2 é um de seus maiores constituintes.

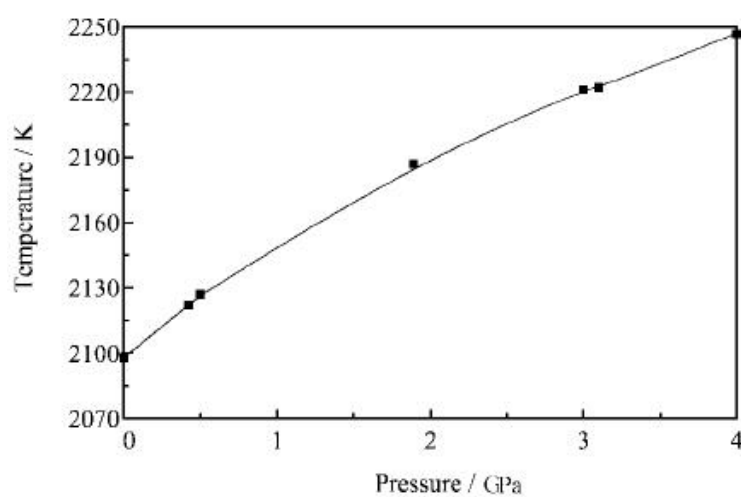


(a)

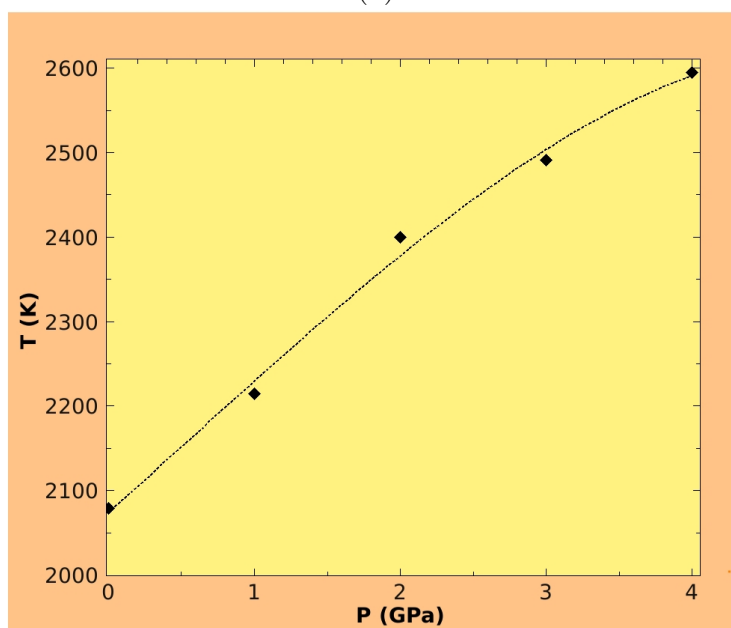


(b)

Figura 6.8: Simulação de DM para equação de estado $P-V$ até 100 GPa em 300 K; (a) dados Ref. [91] e (b) resultados do presente trabalho.



(a)



(b)

Figura 6.9: Temperatura de transição de fase sólido líquido versus pressão; (a) dados Ref. [91] e (b) resultados do presente trabalho.

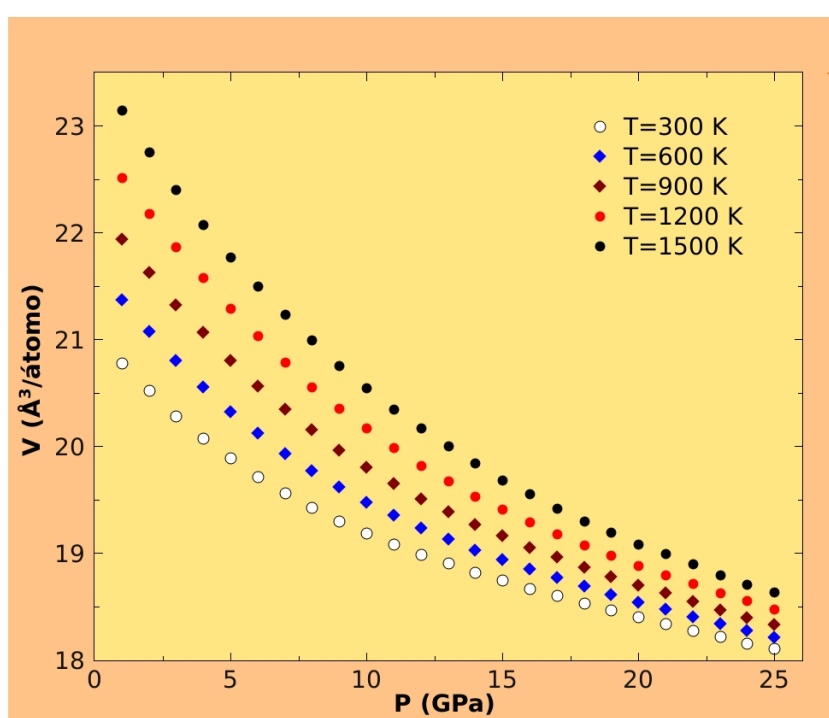


Figura 6.10: Simulação de DM para equação de estado $P - V$ até 25 GPa em diferentes temperaturas. Os dados estão em boa concordância com valores da Ref. [81].

Capítulo 7

Conclusão

Neste trabalho, estudamos a transição fase do fluoreto de cálcio usando uma das técnicas computacionais, a Dinâmica Molecular. Simulamos um sistema de 1500 partículas, sendo 500 Ca^{2+} e 1000 F^- , interagindo segundo o potencial efetivo de pares, proposto por Vashishta Rahman [29]. Para estudar os efeitos de pressão e temperatura usamos os ensemble microcanônico (NVE) e isoentálpico isobárico (HNP).

A escolha do método de *Dinâmica Molecular* é devido ser uma ferramenta potencial em desenvolvimento e aplicação, no qual os parâmetros que controlam a simulação podem ser modificadas livremente. A riqueza de detalhes, como raio iônico e a inclusão de efeitos de polarização justificam uso do potencial de Vashishta Rahman, e um adicional grau de liberdade na caixa de simulação explica o uso do ensemble HNP.

O estudo da dependência da temperatura foi realizado com uma taxa de aquecimento de $2,18 \text{ K/ps}$ e 50000 passos de tempos para termalização. A curva obtida mostra uma descontinuidade em torno de $1886,9 \text{ K}$ que está em excelente concordância com o valor experimental [90], devido ser conhecido que a curva de fusão para o CaF_2 é acompanhada de um estado de superaquecimento, além disso, o valor de transição de fase obtido está abaixo comparados com aqueles dados de transição de fase por DM [89, 91]. Obtemos com sucesso a redução de volume antes e pós

transição de fase, e as curvas de correlação de pares correspondem qualitativamente, com picos regulares na fase cristalina e com um pico principal na fase líquida.

As curvas obtidas do CaF_2 à alta temperatura e pressão nos forneceu confiavelmente dados que podem ser comparados diretamente com aqueles obtidos por experimentos. A *curva de redução de volume* em função de baixas pressões está excelente concordância com *dados experimentais de radiação de síncrotron* Fig. 6.7 [102]. Além disso, o aumento na temperatura de transição de fase com aumento de pressão em comparação com outros dados de DM nos garante a confiabilidade dos parâmetros usados no potencial de interação e seu ajuste com dados experimentais disponíveis. Deste trabalho fica enfatizado que o método de simulação implementado, adicionado com um potencial adequado descreve as propriedades de transição de fase e grandezas termodinâmicas. Assim sendo, o objetivo do trabalho proposto foi alcançado de forma satisfatória.

A transformação de fase induzida por pressão, e a implementação de ferramentas no programa de DM para obter as grandezas do estado superiônico como energia de ativação sobre barreiras de potenciais, coeficiente de difusão é que nos incentiva a futuramente continuar um trabalho com o CaF_2 .

Apêndice A

Dinâmica Molecular de Parrinello-Rahman

Neste Apêndice iremos mostra em maiores detalhes as equações de movimento apresentadas no segundo capítulo. Estas expressões foram baseadas nas publicações de M. Parrinello e A. Rahman [28]. Considere uma célula de simulação DM, que através das CPC é repetida em todo o espaço. Tal célula é descrita por três vetores primitivos (**a**, **b**, **c**).

Definindo uma matriz transformação, entre as coordenadas reais e escaladas,

$$h = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} & h_{13} \\ h_{21} & h_{22} & h_{23} \\ h_{31} & h_{32} & h_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

de forma que podemos determinar a posição real de uma partícula qualquer através da relação

$$r_i = hS_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{A.2})$$

onde S é um vetor de coordenadas escaladas cujas as componentes estão sob a condição de 0 e 1.

A distância entre duas partículas, em coordenadas escaladas é dado por

$$r_{ij}^2 = |r_i - r_j|^2 \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned} &= (r_i - r_j)^\dagger (r_i - r_j) \\ &= (S_i - S_j)^\dagger h^\dagger h (S_i - S_j) \\ &= (S_i - S_j)^\dagger G (S_i - S_j), \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

onde o tensor métrico G é dado por $G = h^\dagger h$, em notação matricial as componentes fica,

$$\begin{aligned} G_{mn} &= \sum_{l=1}^3 (h_{ml})^\dagger h_{ln} \\ G_{mn} &= \sum_{l=1}^3 h_{lm} h_{ln}. \quad m, n = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Pode-se notar da equação acima que

$$G_{mn} = G_{nm}, \quad (\text{A.6})$$

veja pela forma explícita de Eq. A.5

$$\begin{aligned} G_{12} &= \sum_{l=1}^3 h_{l1} h_{l2} = h_{11} h_{12} + h_{21} h_{22} + h_{31} h_{32} \\ G_{21} &= \sum_{l=1}^3 h_{l2} h_{l1} = h_{12} h_{11} + h_{22} h_{21} + h_{32} h_{31}, \end{aligned}$$

e a comparação é imediata.

A Lagrangiana proposta por Parrinello Rahman para descrever a dinâmica das partículas e da caixa de simulação, no ensemble isoentálpico isobárico é

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \left(\dot{\mathbf{S}}_i^\dagger \mathbf{G} \dot{\mathbf{S}}_i \right) - \sum_i \sum_{j>i} \phi(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{1}{2} W \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}^\dagger \dot{\mathbf{h}}) - p\Omega, \quad (\text{A.7})$$

onde m_i é a massa dos constituintes, ϕ o potencial de interação, W uma constante que tem unidade de massa, p a pressão externa aplicada e Ω o volume da caixa de simulação.

O primeiro e o terceiro termo da Eq. A.7 refere-se a energia cinética das partículas e da deformação da caixa de simulação, respectivamente. O segundo termo é a energia potencial de pares e o último termo é a energia associada ao volume.

As equações de Euler Lagrange podem ser obtidas através da relação

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{S}_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial S_i}. \quad (\text{A.8})$$

A partir deste momento vamos escrever as coordenadas cartesianas de tal forma que $x \equiv 1$, $y \equiv 2$ e $z \equiv 3$. Desenvolvendo o lado esquerdo da Eq.A.8,

$$\dot{S}_i^\dagger G \dot{S}_i = \dot{S}_{\mu_i}^\dagger G_{mn} \dot{S}_{\mu_i} \quad (\text{A.9})$$

$$\dot{S}_i^\dagger G \dot{S}_i = \left(\sum_{\nu=1}^3 \dot{S}_{\nu_i} G_{m\nu} \right) \dot{S}_{\mu_i}, \quad \mu, \nu = 1, \dots, 3 \quad (\text{A.10})$$

onde m denota o número de linhas definida na Eq.A.5 e \dot{S}_μ um vetor coluna. Dessa forma, a última equação se torna

$$\dot{S}_i^\dagger G \dot{S}_i = \sum_{\mu, \nu=1}^3 \dot{S}_{\nu_i} G_{\mu\nu} \dot{S}_{\mu_i}. \quad (\text{A.11})$$

Desenvolvendo alguns termos da Eq.A.11, chega-se na relação

$$\dot{S}_i^\dagger G \dot{S}_i = \sum_{\mu=1}^3 \dot{S}_{\mu_i}^2 G_{\mu\mu} + \sum_{\mu=1}^3 \dot{S}_{1_i} (G_{\mu 1} + G_{1\mu}) \dot{S}_{\mu_i}, \quad (\text{A.12})$$

e utilizando a condição da Eq.A.6,

$$\dot{S}_i^\dagger G \dot{S}_i = \sum_{\mu=1}^3 G_{\mu\mu} \dot{S}_{\mu_i}^2 + 2 \sum_{\mu \neq \nu=1}^3 \dot{S}_{\nu_i} G_{\mu\nu} \dot{S}_{\mu_i}. \quad (\text{A.13})$$

Derivando sobre todas as coordenadas a Eq.A.13 fica

$$\frac{\partial}{\partial \dot{\mathbf{S}}_{\mu_i}} \left(\dot{S}_i^\dagger G \dot{S}_i \right) = 2 \left(\sum_{\mu=1}^3 G_{\mu\mu} \dot{S}_{\mu_i} + \sum_{\mu \neq \nu}^3 \dot{S}_{\nu_i} G_{\nu\mu} \dot{S}_{\mu_i} \right), \quad (\text{A.14})$$

e expandindo em termos da coordenadas cartesianas¹ demonstra-se

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{S}}_i} = m_i G \dot{S}_i, \quad (\text{A.15})$$

¹Lembre-se que: $x \equiv 1$, $y \equiv 2$ e $z \equiv 3$

derivando a Eq.A.15 em relação ao tempo, completamos o desenvolvimento do lado esquerdo da Eq.A.8

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{S}}_i} = m_i \dot{G} \dot{S}_i + m_i G \ddot{S}_i. \quad (\text{A.16})$$

Passemos para o desenvolvimento do lado direito da Eq.A.8

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{S}_i} &= - \sum_{i \neq j}^N \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial S_i} \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{S}_i} &= - \sum_{i \neq j}^N \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial S_i} \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{S}_i} &= - \sum_{i \neq j}^N \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial r_{ij}^2} \frac{\partial r_{ij}^2}{\partial S_i} \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{S}_i} &= - \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{2r_{ij}} \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}^2}{\partial S_i}. \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Aplicando o mesmo procedimento das Eqs.A.9-A.12, chega-se na relação

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{S}_i} (\partial r_{ij}^2) &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{S}_i} (S_{ij}^\dagger G S_{ij}) \\ \frac{\partial}{\partial \mathbf{S}_i} (\partial r_{ij}^2) &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{S}_i} \left(\sum_{\mu=1}^3 G_{\mu\mu} S_{\mu ij}^2 + 2 \sum_{\mu \neq \nu=1}^3 S_{\nu ij} G_{\mu\nu} S_{\mu ij} \right) \\ \frac{\partial}{\partial \mathbf{S}_i} (\partial r_{ij}^2) &= 2 \left(\sum_{\mu=1}^3 G_{\mu\mu} S_{\mu ij} + \sum_{\mu \neq \nu=1}^3 S_{\nu ij} G_{\mu\nu} S_{\mu ij} \right), \end{aligned}$$

e que na forma matricial se torna

$$\frac{\partial r_{ij}^2}{\partial \mathbf{S}_i} = 2 \mathbf{G} \mathbf{S}_{ij}, \quad (\text{A.18})$$

a substituição da Eq.A.18 na Eq.A.17 completa demonstração do lado direito da Eq.A.8, e dessa forma

$$m_i \dot{G} \dot{S}_i + m_i G \ddot{S}_i = - \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \mathbf{G} \mathbf{S}_{ij},$$

multiplicando a equação acima por \mathbf{G}^{-1} pelo lado esquerdo

$$\ddot{S}_i = -G^{-1} \dot{G} \dot{S}_i - \sum_{i \leq j}^N \frac{1}{m_i r_{ij}} \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \mathbf{S}_{ij}. \quad (\text{A.19})$$

A equação A.19 é a expressão 2.16 que queríamos demonstrar.

Usando o mesmo procedimento descrito acima, pode-se demonstrar a expressão para h , Eq.2.17 do segundo capítulo.

$$W\ddot{h} = (\overset{\leftrightarrow}{\pi} - p_{ext})\sigma \quad (\text{A.20})$$

com

$$\overset{\leftrightarrow}{\pi} = \frac{1}{\Omega} \begin{pmatrix} \pi_{xx} & \pi_{xy} & \pi_{xz} \\ \pi_{yx} & \pi_{yy} & \pi_{yz} \\ \pi_{zx} & \pi_{zy} & \pi_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{A.21})$$

onde

$$\pi_{xx} = \sum_i (m_i v_{x_i}^2 - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} x_{ij}^2) \quad (\text{A.22})$$

$$\pi_{xy} = \sum_i (m_i v_{x_i} v_{y_i} - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} x_{ij} y_{ij}) \quad (\text{A.23})$$

$$\pi_{xz} = \sum_i (m_i v_{x_i} v_{z_i} - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} x_{ij} z_{ij}) \quad (\text{A.24})$$

$$\pi_{yx} = \sum_i (m_i v_{y_i} v_{x_i} - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} y_{ij} x_{ij}) \quad (\text{A.25})$$

$$\pi_{yy} = \sum_i (m_i v_{y_i}^2 - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} y_{ij}^2) \quad (\text{A.26})$$

$$\pi_{yz} = \sum_i (m_i v_{y_i} v_{z_i} - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} y_{ij} z_{ij}) \quad (\text{A.27})$$

$$\pi_{zx} = \sum_i (m_i v_{z_i} v_{x_i} - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} z_{ij} x_{ij}) \quad (\text{A.28})$$

$$\pi_{zy} = \sum_i (m_i v_{z_i} v_{y_i} - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} z_{ij} y_{ij}) \quad (\text{A.29})$$

$$\pi_{zz} = \sum_i (m_i v_{z_i}^2 - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} z_{ij}^2). \quad (\text{A.30})$$

As equações acima são as equações que utilizamos no programa de DM.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Parrinello and A. Rahman, Phys. Rev. *Lett* **45** 1196 (1980); J. Appl. Phys. **52** 255 (1981).
- [2] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [3] D.C. Rapaport, *The art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge Univ. Press. Cambridge, 2004).
- [4] G.T. Sánchez, and J. Piekarewicz, Phys. Rev. C **70** 0305206 (2004).
- [5] C.Y. Chen, H.J. Wu, Physics of Fluids **17** 042101 (2005).
- [6] M.S. Turner, Physics Reports **333-334** 619 (2000).
- [7] Y.T. Liu, S.L. Shapiro, Phys. Rev. D **69** 044009 (2004).
- [8] G.R. Bell, T.S. Jonesb and C.F. McConvillea, Surface Science **405** 280-287 (1998).
- [9] A. Rahman, J. Chem. Phys. **65** (11). 4845 (1976).
- [10] G. Jacucci and A. Rahman, J. Chem. Phys. **69** (9), 4117 (1980).
- [11] Skilen, A. Fluorspar, stable but minor market. In: Raw Materials for glass and ceramics Industries. IM Glass and Ceramic Survey. (1993).
- [12] Mitchell P. J. Fincham D. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1993, **5**: 1031.

-
- [13] Frenkel, D., Understanding Molecular Simulations, Elsevier (2002).
- [14] B. Böddeker, Dissertation, George-August Universität Zu Göttingen, 1999.
- [15] B. Böddeker, and H. Teichler in *Molecular Dynamics on Parallel Computers* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Forschungszentrum Jülich 8-10 february 1999, 1999).
- [16] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids* (Claredon Press, Oxford 1987).
- [17] D. W. Heermam, Computer Simulation Methods in Theoretical Physics (Springer 1987).
- [18] R. Harberlandt, S. Fritzche, G. Peinel, and K. Heinzinger, *Molekulardynamik* (Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1995).
- [19] R.W. Hockney and J.W. Eastwood, Computer Simulation Using Particles, IOP Publishing, New York, (1988).
- [20] G. Cicotti and W.G. Hoover, Molecular-Dynamics simulation of Statics-Mechanic Systems, Elsevier Science Publishers B.V.(1986).
- [21] Andrew R. Leach, Molecular Modelling PRINCIPLES AND APLICATTIONS, second edition.
- [22] L. Verlet, Phys. Rev. **159** 98 (1967); Phys. Rev. **165** 201 (1967).
- [23] M. E. Turckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyns. Reversible multiple time scale molecular dynamics, J. Chem. Phys. **97** 1990-2001, (1992).
- [24] M. P. Allen, D. J. T., Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon.
- [25] Verlet, L. Phys. Rev.**159** 98 (1967).

-
- [26] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. B. K. R. W. J. Chem. Phys., vol. 76, p. 637, 1982.
- [27] H.C. Andersen, J. Chem. Phys, **72** 2384 (1980).
- [28] M. Parrinello, and A. Rahman, *Published by Elsevier Science Publishing Company*, Inc. Melting, Localização, and Chaos (1983).
- [29] P. Vashishta and A. Rahman, Phys. Rev. *Lett* **40** 1337 (1978).
- [30] M. Parrinello, A. Rahman, P. Vashishta, Phys. Rev. *Lett.* 50 1073 (1983).
- [31] P.A. Madden, M. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* **25** 339 (1996).
- [32] M. Manninen, R. M. Nieminen, M. J. Puska, In many-Atom Interactions in Solids, Springer, Berlin, Heidelberg, pag. 2.(1990)
- [33] Degani, M. H.; Braz. J. Phys. **24** 956 (1994).
- [34] S.C. Costa, Pizani, J.P. Rino and D.S. Borges, J. Phys.: *Condens. Matter* **17** (2005) 1-13.
- [35] R. C Mota, P. S Branício, J. P Rino, Europhysics Letters (EPL) **76** 836 (2006).
- [36] Brandon C. Wood and Nicola Marzari Phys. Rev. *Lett.* **97** 166401 (2006).
- [37] Priya Vashishta, Rajiv K. Kalia, Aiichiro Nakano, José Pedro Rino J. of Applied Phys. **103** 083504 (2008).
- [38] J. P. Rino and N. Studart, Phys. Rev. B **59** 6643 (1999).
- [39] L. Pauling, *The Nature of The Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, p.527 (1979).
- [40] J.P. Rino end N. Studart, Química Nova Vol.**24**,n.6, 838-845 (2001).
- [41] F. London Z. Physik **63** 145 (1930); H. Margenaeau, Phys. Rev. **38** 747 (1931); H. Margenaeau, Rev.B **41** 197 (1990).

-
- [42] Kittel, C.; *Introdução à Física do Estado Sólido*; 5a. Edição; Guanabara Dois; Rio de Janeiro, 1978.
- [43] A.K. Ivanov-Shitz. *Kristallografiya*, **52** 131-143, (2007).
- [44] Huang, K., *Statistical Mechanics*, 2ª Edição: Jhon Wiley & Sons, Massachusetts, 1928.
- [45] Butkov, E.; *Mathematical Physics*; Addison-Wesley; New York, 1968.
- [46] Kelley K K 1960 U. S. Bur. Mines Bull. **584** 232.
- [47] Porter B and Brown E A 1962 *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **45** 49.
- [48] Mclaughlan S D (1967) *Phys. Rev.* **160** 287.
- [49] Holleman A F and Wiberg E (2001) Inorganic Chemistry (San Diego, CA: Academic).
- [50] Zi J, Zhang K and Xie X (1990) *Chin. Phys. Lett.* **7** 024.
- [51] Bai Y L, Chen X R, Zhou X L, Cheng X H and Yang X D (2006) *Chin. Phys. Lett.* **23** 2281.
- [52] Iwase, E. *Studies on Thermoluminescence Spectra of Fluorites*, *Sci. Papers of the Institute of Phys. & Chem. Res.* (Japan), **22**, (no. 461), **23**, No. 486 (1934).
- [53] Sunta, C. M. *Thermoluminescence of Natural CaF₂ and its Applications*, *Proc. Third Int. Conf. on Luminescence Dosimetry*, Danish AEC Riso Report No. **249**, p. 392-409 (1971).
- [54] F. A. Z. *Physik*, 1910, 11:609.
- [55] Born M. J. Chem. Phys., 1939, 7:591.
- [56] R. M. J. *J. Cryst. Growth*, 1980, **48**:582.

- [57] Boyer L. L. *Phase Tran.*, 1085, 5:1.
- [58] Anderson D. L. *Theory of the Earth*, Boston: Blackwell Scientific, 1989.
- [59] Solomatov V. S, Stevenson D. J. *J. Geophys. Res.*, 1993, **98**:5391.
- [60] Kaplayanskii and P. P. Feofilov, *Opt. Spectrosc.* (USSR) **13**, 129 (1962).
- [61] B. P. Zakharchenya, I. B. Rusanov, and A. Ya. Ryskin, *Opt. Spectrosc.* (USSR) **18**, 563 (1965).
- [62] P. Kisliuk, H. H. Tippens, and C. A. Moore, *Phys. Rev.*, **171**, 336 (1968).
- [63] B. P. Sobolev, *The Rare Earth Trifluorides*, Part 1: The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides (*Institute of Crystallography*, Moscow, 2000; Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 2000).
- [64] B. P. Sobolev, *The Rare Earth Trifluorides*, Part 2: Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals (*Institute of Crystallography*, Moscow, 2001; Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 2001).
- [65] Lukas, A.C., Kapsar, B.M., 1977. The thermoluminescence of thulium doped calcium fluoride. Proceedings of Fifth International Conference On Luminescence Dosimetry, Sao Paulo, Brazil, FRG: Physikalisches Institut, Giessen. nk, E.X., Theus, R.B., 1979.
- [66] B. Marczevska, P. Bilska, M. Budzanowskia, P. Olkoa and V. Chernovb. *Radiation Measurements* **33**, p. 571-576 (2001).
- [67] A. J. J. Bos, *On the energy conversion in thermoluminescence dosimetry materials. Radiation Measurements* **33** 5 p. 737-744 (2001).
- [68] Aitken, M. J. *Thermoluminescence Dating*. Londres: Academic Press, 1985.

-
- [69] Santos, J. O. *Datação arqueológica por termoluminescência a partir de vestígios cerâmicos do sítio Justino da região do Baixo São Francisco* (Dissertação de Mestrado), Aracaju, 2002.
- [70] Sangeeta, Sabharwal S.C. *Kinetics of thermally stimulated luminescence from alkaline earth borates. J. Lumin.*, **109**, p.69-74, 2004.
- [71] Hatayama T., Fukumoto S., Ibuki S. *Photoluminescence on Li co-doped ZnS:Tm phosphor. J. Appl. Phys.*, **31**, 3383, 1992.
- [72] Prokic M. *Effect of lithium co-dopant on the thermoluminescence response of some phosphors. Appl. Rad. and Isotopes*, **52**, p.97-103, 2002.
- [73] Matthieu V., and Xavier G. *Phys. Rev. B* **68**, 195123 2003.
- [74] J.H. Burnett, Z.H. Levine, and E.L. Shirley, *Phys. Rev. B* **64**, 241102 2001.
- [75] R.A. Heaton and C.C. Lin, *Phys. Rev. B* **22**, 3629 1980.
- [76] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* (1838) (London: Richard and J. Taylor).
- [77] P. Bruce (eds), *Solid State eletrochemistry*, (New York: Cambridge University Press).
- [78] F.L. Lederman, M.B. Salamon and H. Peisl, *Solid State Commun.* **19** 147, (1976).
- [79] Verstraete M. and Gonze X. *Phys. Rev. B* **68** 195123 (2003).
- [80] Shi H, Eglitis R. I. and Borstel G. *Phys. Rev. B* **72** 045109 (2005).
- [81] X.W. Sun, Y.D. Chu, Z.J. Liu, Q.F. Chen, Q. Song and T. Song. *Phys. B* **404**, (2009).
- [82] Seifert K. F. and Bunsenges B. J. *Phys. Chem.* **70** 1041 (1966).

-
- [83] Morris E., Groy T. and Leinenweber K. J. Phys. Chem. Solids **62** 1117 (2001).
- [84] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, ninth ed., Interscience, John Wiley, New York, 1963.
- [85] White G.K. J. Phys. C **13** 1905 (1980).
- [86] Zhurova E. A., Simonov B. A. and Sobolev V. I. Kristallogr. **41** 438 (1996).
- [87] Speziale S. and Duffy T. S. Phys. Chem. Miner. **29** 465 (2002).
- [88] K.D. Li *et al.* Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. **B** (2008).
- [89] Zeng Z.Y. *et al.* Chin. Phys. Lett. **25** 230 (2008).
- [90] M.W. Chase Jr., NIST-JANAF, Thermodynamic Tables, Ed. by American Chemical Society and American Institute of Physics, fourth Ed., New York, 1998.
- [91] Liu Z. *et al.* Chin. J. of Chem. Phys. **18** 2005.
- [92] O.L. Anderson, D. Isaak, H. Oda, Rev. Geophys. Surv. **30** 57 (1992).
- [93] X. Xia, J. Xiao, J. Phys. Chem. Solids **54** 629 (1993).
- [94] O.L. Anderson, K. Zou, Phys. Chem. Miner. **16** 642 (1989).
- [95] Zerr A., Boehler R. Nature, **262** 553 (1993).
- [96] Boehler R., Ross M., Boercker D. B. *Phys. Rev. Lett.*, **78** 4589 (1997).
- [97] Zerr A., Boehler R. *Science*, **262** 553, (1993).
- [98] P.H. Gaskell, *J. Non-Cryst. Solids*, **222**, 1 (1997).
- [99] J.E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge-England, 1997.
- [100] R.H. Nafziger, R.L. Lincoln, N. Riazance, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **35** 2, p.421-426 (1973).

-
- [101] D. Dakui and M. Fudinga, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **168** 3, p.275-280 (1994).
- [102] Gerward L., Olsen J.S., Steenstrup S., Malinowski M., Asbrink S., Waskowska A. *J. Appl. Cryst.* **25** 578 (1992).