

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

Simulação via Dinâmica Molecular do Fluoreto de Bário (BaF_2)

Quezia Cristina Campos Pereira

Manaus – AM

2013

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

Simulação via Dinâmica Molecular do Fluoreto de Bário (BaF₂)

Quezia Cristina Campos Pereira

Orientador: Prof. Dr. Igor Tavares Padilha

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

Manaus – AM

2013



ATA DA 58ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO EM FÍSICA DO PPG-FIS/UFAM

MESTRANDO: *Quézia Cristina Campos Pereira*

DATA: 18/12/2013

HORÁRIO: 09:00h

LOCAL: Sala 03, Bloco de Estatística

TÍTULO: "Simulação via Dinâmica Molecular do Fluoreto de Bário (BaF₂),"

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Igor Tavares Padilha	- Presidente - DF/UFAM
Prof. Dr. Ary de Oliveira Cavalcante	- Membro - DQ/UFAM
Profa. Dra. Rita de Cássia M. T. de Oliveira	- Membro - DF/UFAM

Reuniu-se a Banca Examinadora acima descrita, nas formas e termos do Art. 32 do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas, para **Exame de Dissertação de Mestrado** sob o título "Simulação via Dinâmica Molecular do Fluoreto de Bário (BaF₂)," do candidato *Quézia Cristina Campos Pereira*. A sessão foi aberta pelo Presidente da Banca Examinadora – Prof. Dr. Igor Tavares Padilha. Após a explanação do candidato, o presidente passou a palavra aos componentes da Banca Examinadora. Terminada a arguição, a Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta para atribuição dos conceitos, os quais transcreveram.

Prof. Dr. Igor Tavares Padilha	conceito = <u>APROVADO</u>
Prof. Dr. Ary de Oliveira Cavalcante	conceito = <u>Aprovada</u>
Profa. Dra. Rita de Cássia M. T. de Oliveira	conceito = <u>Aprovada</u>

De acordo com o parágrafo 1º do Art. 33 do Regimento Interno do PPG-FIS, o candidato foi considerado: APROVADO

Encerrada a sessão secreta, o presidente informou o resultado. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão e, para constar, eu Igor Tavares Padilha lavrei a presente ata, que assino com os membros da Banca Examinadora. Manaus, 18 de dezembro de 2013

Prof. Dr. Igor Tavares Padilha
Presidente

Prof. Dr. Ary de Oliveira Cavalcante
Membro

Profa. Dra. Rita de Cássia M. T. de Oliveira
Membro

Profa. Dra. Angsula Ghosh
Coordenadora do PPG-FIS

Igor Tavares Padilha

Ary Cavalcante

Rita de Cássia M. T. Oliveira

Angsula Ghosh

Sumário

Agradecimentos	1
Resumo	2
Abstract	3
1 Introdução	4
2 Material	6
2.1 Materiais superiônicos	6
3 Mecânica Estatística	12
3.1 Considerações iniciais	12
3.2 Microcanônico	13
3.3 Isoentálpico-Isobárico	14
3.4 Propriedades Físicas	19
3.4.1 Propriedades Termodinâmicas	19
3.4.2 Propriedades Estruturais	21
3.4.3 Propriedades Dinâmicas	26
4 Método de Dinâmica Molecular	27

4.1	Equações de movimento	28
4.2	Condições periódicas de contorno	30
4.3	Convenção de imagem mínima	31
5	Simulação e Resultados	33
5.1	Detalhes da Simulação	33
5.2	O Potencial de Interação	35
5.3	Resultados	39
6	Conclusão	54

Lista de Figuras

2.1	Tipos de difusões em cristais (lacunas e intersticiais) [7].	8
2.2	Fluoreto de Bário [9]	10
3.1	(a)Dois fluidos inicialmente separados por uma parede adiabática, fixa e impermeável. (b) Quando colocados em contato térmico, usando uma parede diatérmica, os sistemas trocam de energia.	14
3.2	Esquema da distribuição de partículas que a função $g(r)$ usa. No seu centro, encontra-se um átomo escolhido aleatoriamente e através deste é calculada a função de distribuição de pares. [27]	24
3.3	(a) Representação esquemática bidimensional das camadas de solvatação de um átomo e da função $g(r)$ correspondente. (b) Função $g(r)$ obtida a partir de uma simulação de Monte Carlo de água com interações intermoleculares definidas pelo potencial de Lennard-Jones. [28]	24
4.1	Tensor Stress [33]	28
4.2	Quando uma partícula da célula primitiva se move, todas as imagens movem-se de maneira idêntica. [28]	31
4.3	Representação bidimensional da convenção de imagem mínima [28].	32
5.1	a,b. A estrutura Fluorita: Os pontos preenchidos são cátions, os brancos são ânions [36].	33
5.2	Parâmetros usados no potencial de interação.	39
5.3	Correlação de pares e número de coordenação à 300K.	40

5.4	Correlação de pares e número de coordenação à 300K de cada íon.	40
5.5	Correlação de pares e número de coordenação à 1500K.	41
5.6	Correlação de pares e número de coordenação à 1500K de cada íon.	41
5.7	Correlação de pares e número de coordenação à 1900K.	42
5.8	Correlação de pares e número de coordenação à 1900K de cada íon.	43
5.9	Efeito do aumento de temperatura na função densidade de estados vibracionais.	44
5.10	Posições dos picos de $G(w)$ relacionados com a variação de temperatura.	45
5.11	Picos de $G(w)$ relacionados à temperaturas escolhidas "aleatoriamente".	46
5.12	Posições dos picos de $G(w)$ a medida que a pressão é variada no sistema.	47
5.13	Picos de $G(w)$ relacionados às pressões escolhidas "aleatoriamente".	48
5.14	Efeito da pressão hidrostática na função densidade de estados vibracionais.	49
5.15	A transição de fase superiônica, marcada pelas linhas pontilhadas verde e vermelha.	50
5.16	Difusão do Fluoreto.	51
5.17	Trajетórias dos íons para o BaF ₂ simulado em várias temperaturas: a. e b. Fase de baixas temperaturas; c. Fase superiônica para alta temperatura; d. Composto fundido [50] [36].	52
5.18	Movimento dos átomos conforme o aumento de temperatura, antes e após a fusão superiônica.	53
5.19	Simulação da evolução da energia por temperatura do sistema.	53

Agradecimentos

A Deus, por ser a real fonte de inspiração e minha força todos os dias.

A toda minha família e amigos, pelos incentivos e confiança.

Aos professores Igor Tavares Padilha, Rita de Cássia Mota Teixeira de Oliveira e Denilson da Silva Borges, pelo apoio, paciência e orientação.

Resumo

O sistema em estudo é considerado um material superiônico do tipo AB_2 . Este exibe uma variedade de propriedades interessantes, não apenas no contexto acadêmico, mas também em aplicações tecnológicas. Contudo, não se encontra ainda muitos estudos a respeito de seu comportamento e dinâmica. O método computacional utilizado nesse trabalho é o método de Dinâmica Molecular (DM), uma técnica capaz de gerar as trajetórias no espaço de fase de N partículas que interagem entre si. O sistema em questão é constituído por 1500 partículas, sendo 1000 de Flúor e 500 de Bário. A primeira etapa da simulação é fornecer ao sistema suas condições iniciais e a partir daí utilizar um algoritmo, apropriado ao sistema em estudo, para fazer as integrações numéricas das forças e os cálculos das velocidades e posições das partículas. Obedecidas todas essas etapas é então iniciada a simulação de fato. O sistema em estudo evoluiu em passos de tempos, Δt , conforme o acréscimo, inicialmente, da temperatura enquanto a pressão no sistema era mantida constante. Foram usados os ensembles *isobárico-isoentálpico* (N, P, H), *ensemble* no qual o volume funciona como uma variável dinâmica, e o *ensemble microcanônico* (N, V, E), onde os cálculos das médias estatísticas foram realizadas. O potencial escolhido para descrever nosso sistema foi o potencial de pares proposto por Vashishta-Rahman. A partir daí, iniciamos a simulação via DM do fluoreto de Bário BaF_2 . A temperatura do sistema passou a variar de uma temperatura inicial de 300K até uma temperatura final de 3000K, com incrementos de 50K. A partir daí, foi possível plotar os gráficos com dependência deste parâmetro T , bem como os gráficos das funções correlação de pares $g(r)$ e número de coordenação $c(r)$, da função densidade de estados vibracionais $G(w)$, e dos picos escolhidos da função $G(w)$ que apresenta a relação da frequência pela temperatura T . O próximo passo na simulação foi investigar, a partir da aplicação de pressão, como se comporta o sistema. O sistema sofreu compressão de 0GPa até 3GPa em incrementos de 0,5GPa, e temperatura igual a 300K. A fase superiônica do composto é comprovada bem como sua temperatura de fusão.

Abstract

The system studied is considered a superionic material type AB_2 . This shows a variety of interesting properties, not only in academic context, but also in technological applications. However, there are not still many studies about its behavior and dynamics. The computational method used in this work is the method of Molecular Dynamics (MD), a technique able to generate the trajectories in phase space of N particles that interacting with each other. The system in question is which is composed of 1500 particles, with 1000 of Barium and 500 of Fluoride. The first step is to provide simulation system its initial conditions and from there use an algorithm, appropriate to the system under study, to make the numerical integrations of the forces and the calculations of the positions and velocities of the particles. Complied all these steps is then started the simulation in fact. The system under consideration in steps of illness started time Δt as the addition initially temperature while the system pressure was kept constant and equal to zero. The ensembles isoenthalpic-isobaric (N, P, H), in which the volume ensemble acts as a dynamic variable, and ensemble microcanonic were used (N, V, E), where the calculations of statistical averages were performed. The potential chosen to describe our system has the potential pairs proposed by Vashishta-Rahman. From there we started the simulation via DM Barium fluoride BaF_2 . The temperature of the system was to vary from an initial temperature of 300K to a final temperature of 3000K in increments of 50K. From there, they were possible to plot graphs with T dependence of this parameter as well as the graphs of the pair correlation $g(r)$ and coordination number $c(r)$, the density function of vibrational states $G(w)$ functions, and peaks selected from $G(w)$ function that shows the relation of the frequency temperature T. The next step in the simulation was to investigate, from the application of pressure, as the system would behave. The system suffered compression 0GPa 3GPa up in increments of 0.5 GPa and temperature of 300K. The superionic phase of the compound is confirmed and its melting temperature.

Capítulo 1

Introdução

Os condutores superiônicos, em especial os fluoretos alcalino-terrosos, são de grande interesse por suas propriedades físicas intrínsecas e por sua importância tecnológica. Devido ao grau elevado de desordem de sistemas desta natureza, seu tratamento do ponto de vista teórico é extremamente complexo.

Entre os materiais superiônicos, o fluoreto de Bário (BaF_2) destaca-se por seu caráter superiônico em certas temperaturas, o que possibilita o estudo de diversas propriedades físicas, cujo impacto não se limita ao meio acadêmico, no interesse fundamental de compreender as transições de fase estrutural e a simetria de ruptura envolvida no processo [1], mas propicia também diversas aplicações tecnológicas como: termoluminescência, baterias de altas temperaturas, células de combustível, filtros químicos e sensores [2]. Recentemente, BaF_2 também foi encontrado para expor condutividade superiônica dissolvendo as impurezas apropriadas na malha ou através da introdução de uma interface que causa a redistribuição de íons na região do espaço-carga [3].

Tais compostos são condutores iônicos comuns em temperatura baixa porém antes da fusão apresentam difusão de um dos elementos, acompanhada por um aumento significativo na condutividade e um pico pronunciado no calor específico. Neste trabalho, estudaremos o fluoreto de Bário (BaF_2) via simulação computacional afim de investigar tais sistemas anarmônicos através do método de Dinâmica Molecular (DM), que

tem mostrado ser uma ferramenta poderosa e eficaz para investigar e interpretar as propriedades de condutores superiônicos.

A Dinâmica Molecular (DM) é uma técnica de simulação computacional capaz de gerar as trajetórias no espaço de fase de um conjunto de N partículas interagentes. Em tal técnica, o comportamento de um sistema é determinado se um conjunto de condições iniciais mais as forças de interação entre os constituintes do sistema são conhecidos. O algoritmo de um programa DM consiste da solução numérica destas equações de movimento fornecendo uma trajetória de fase (coordenadas e momentos conjugados em função do tempo) do sistema. A análise das trajetórias obtidas no espaço de fase permite-nos obter as grandezas que caracterizam o fenômeno físico em estudo.

No capítulo seguinte, os materiais superiônicos serão apresentados em mais detalhes acerca de suas características, classificação e aplicação tecnológica.

No capítulo 3, a Mecânica Estatística do sistema é descrita, bem como os *ensembles* e as propriedades físicas do sistema, ou seja, as propriedades termodinâmicas, estruturais e dinâmicas.

No capítulo 4 é feita um breve histórico sobre o método de Dinâmica Molecular e sua aplicação neste trabalho.

No capítulo 5 a simulação computacional é descrita em seus detalhes, quanto ao número de partículas usadas, modelos testados e usados, mudança de fase estrutural, transição de fase sólido-líquido, função de distribuição de pares dentre outros aspectos importantes e pertinentes ao trabalho. Neste capítulo, também discute-se sobre os resultados encontrados.

No capítulo 6, finaliza-se o trabalho com as devidas conclusões pertinentes aos resultados encontrados. Deve-se também apresentar algumas sugestões para pesquisas futuras a partir deste trabalho.

Capítulo 2

Material

2.1 Materiais superiônicos

Existem dois tipos de condutividade: a eletrônica e a eletrolítica ou iônica. Podemos diferenciá-las por uma característica muito simples: a condutividade eletrônica não envolve transporte de matéria, enquanto que a condutividade eletrolítica, sim. No entanto, quando há interesse em condutividade eletrolítica em sólidos, por exemplo, não se pode deixar de considerar a condutividade eletrônica, porque ela existe, mesmo que seja extremamente baixa.

Eletrólitos sólidos são materiais que têm condutividade eletrolítica no estado sólido. Muitos investigadores se referem aos sólidos iônicos com defeitos estruturais pontuais, como sendo eletrólitos sólidos. Eles ocorrem principalmente como resultado de uma concentração de defeitos em equilíbrio, que existe em quase todos os cristais. A origem da condutividade em tais cristais está associada à aniquilação e à recriação de tais defeitos. Entre os cristais desse tipo estão os haletos de alcalinos, e muitos outros.

Estes cristais são eletrólitos sólidos "por acidente" [4]. Em geral, eles possuem condutividades muito baixas e altas entalpias de ativação para os portadores de carga. Nos eletrólitos sólidos verdadeiros, o fenômeno da condutividade eletrolítica está associada as

suas estruturas cristalinas. Entre as características estruturais, está o excesso do número de sítios disponíveis para os portadores, em relação ao número de portadores, e, em geral, pode-se ver pela estrutura que os canais de difusão dos íons condutores estão dispostos paralelamente ao eixo que liga os centros das faces dos poliedros formados por ânions, no caso dos condutores serem cátions, e por ânions e cátions, no caso onde os portadores de carga são os ânions.

A expressão "condutor superiônico" tem sido muito difundida, contudo, ela não é muito usada por muitos autores, pois ela pode conduzir a enganos grosseiros, tanto que tem mesmo aparecido na forma inversa como "super condutor iônico", e não a menor relação entre esses materiais e os supercondutores [5]. O termo "condutor superiônico" se refere a um eletrólito sólido verdadeiro. Por causa da importância do desenvolvimento da eletroquímica do condutor misto iônico-eletrônico, o condutor com defeito pontual de rede é, em geral, incluído como eletrolito sólido.

Em cristais quase perfeitos, a difusão atômica (iônica) está sempre ligada à existência de defeitos em pontos da rede [6]. Os tipos mais comuns de difusão em cristais são a difusão através de lacunas (vacancy diffusion) e a difusão através de sítios intersticiais (interstitial diffusion) (veja a figura 2.1). Em cristais iônicos, tal movimento de íons, sob a influência de um campo externo, cria uma corrente iônica.

Para se ter alta condutividade iônica, considerando especificamente a difusão através de lacunas, o número de sítios deve ser suficientemente grande para que o número de íons efetivos que contribuem para a difusão possa ser grande. Em outras palavras, se pudermos encontrar cristais, onde o número de sítios disponíveis for maior do que o número de íons que se difundem, de modo que esses possam se distribuir sobre os sítios, em temperaturas relativamente baixas, podemos esperar alta condutividade iônica. Para que tais sólidos sejam rígidos, a desordem deve ocorrer somente em uma das subredes, onde existem íons de difusão.

Esses íons em difusão constituem, essencialmente, uma das subredes em qualquer condutor superiônico. Portanto, pode-se traçar um esquema desses sólidos, como sendo

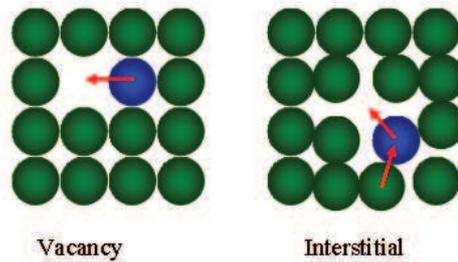


Figura 2.1: Tipos de difusões em cristais (lacunas e intersticiais) [7].

sistemas onde os íons de uma subrede formam um "líquido" carregado que se difunde através dos canais formados pela rede cristalina que constitui a rede suplementar.

Em eletrólitos sólidos mais complexos, os íons de condução estão distribuídos de maneira não uniforme. Entretanto, a energia de ativação média para o movimento iônico é pequena comparada com a dos sólidos normais. Em alguns condutores iônicos as energias de ativação são da ordem de 0,1 a 0,2eV. Esse valor baixo da energia de ativação é, de fato, um critério melhor do que a própria condutividade iônica para se caracterizar os condutores iônicos. Os valores baixos das energias de ativação dessas substâncias são atribuídos, em geral, às suas características estruturais específicas. No entanto, as energias de ativação extremamente baixas apresentadas por alguns condutores iônicos se tornam difíceis de serem explicados apenas por fatores estruturais.

Alguns eletrólitos sólidos têm sido investigados para aplicação em dispositivos eletroquímicos (os dispositivos eletroquímicos diferem dos eletrônicos, uma vez que a passagem de corrente nos primeiros requer o movimento e a transferência de íons e elétrons). Estes são também usados na construção de capacitores eletroquímicos. O fato desses capacitores serem grandes armazenadores de energia, os tornam dispositivos ideais para o uso em amplificadores operacionais. Em aplicações como em dispositivos temporais, eles funcionam por um tempo muito maior, ou seja, são diversas ordens de grandeza maiores dos que os que podem ser obtidos com capacitores convencionais, isto é, horas ou dias comparados a segundos. Este dispositivo pode também ser usado como elemento de memória

[5].

Nos anos recentes, tem havido um esforço considerável para se desenvolver novos tipos de baterias de alta energia, cuja aplicação mais importante está voltada para veículos elétricos, onde são necessárias alta densidade de energia (150-200 Wh/Kg), baixo custo e vida longa.

Os materiais não estequiométricos¹ com estrutura fluorita, ou seja, materiais que não obedecem a lei de Dalton [8], são caracterizados e separados em dois tipos:

1) Deficiência de ânions - apresentam uma grande quantidade de vacâncias (lacunas) em suas estruturas. Um bom exemplo desse compostos com estrutura fluorita, são alguns óxidos de terras raras, onde as terras raras são estáveis, em certas condições, nas valências +4, e também na valência +3.

2) Excesso de ânions - soluções sólidas de dois fluoretos, como por exemplo, uma solução entre um fluoreto alcalino terroso e um fluoreto de terra rara. O cátion de terra rara entra na estrutura substitucionalmente, no sítio do cátion. O equilíbrio de cargas é mantido pela criação de um ânion intersticial. Um íon está em um sítio intersticial próximo do dopante, tal sítio é o centro de um cubo formado por ânions.

A difusão em sólidos ocorre através do movimento de defeitos na rede cristalina. Muitos desses defeitos possuem uma carga elétrica resultante, principalmente em cristais iônicos. O movimento de defeitos carregados, induzidos pela presença de um campo elétrico, dá origem a condução iônica, a qual usualmente domina o comportamento elétrico dos cristais iônicos, visto que a condutividade eletrônica é ausente [8].

Outra maneira de classificar os condutores superiônicos é pela dimensionalidade da condutividade, que pode ser:

a) Tridimensional - o movimento iônico ocorre por todo cristal, representa a maior parte dos superiônicos. São exemplos, os cristais com estrutura fluorita, compostos de prata ou oxigênio como íons condutores [10].

¹Estequiometria: Relação quantitativa entre duas ou mais substâncias, especialmente em processos que envolvem transformação química. Trata da aplicação das leis de proporções definidas, da conservação da matéria e da energia nas reações e processos químicos.

b) Bidimensional - o movimento ocorre em planos. Geralmente tais planos são intercalados por blocos de átomos com ligações covalentes. Os exemplos mais característicos são as β -aluminas [11].

c) Unidimensional - o movimento realiza-se através de túneis ou passagens, que são poliedros vazios, dentro dos quais os íons de uma subrede residem e se movimentam [12] [13].

É possível ainda citar algumas características gerais desses materiais, além dos já mencionados anteriormente [8]. São elas:

- 1) O íon móvel deve possuir baixo número de coordenação (≤ 4);
- 2) O íon condutor deve possuir uma ligação química fraca, no cristal;
- 3) O íon da subrede "fixa" deve ter alta polarizabilidade;
- 4) O íon condutor deve ter um tamanho intermediário. Nem tão grande que cause uma grande distorção na rede quando salta de um sítio para o outro, nem tão pequeno que forme uma ligação forte.

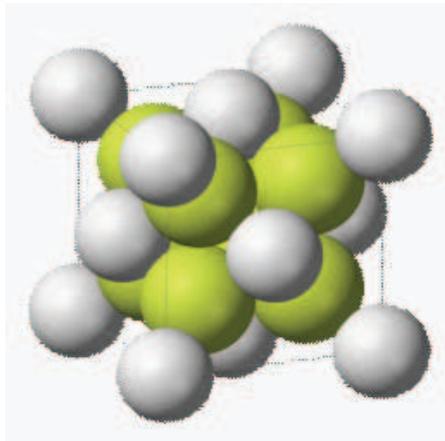


Figura 2.2: Fluoreto de Bário [9]

Existem numerosos materiais que apresentam a estrutura fluorita, na qual ocorre uma alta condutividade iônica, devido a difusão dos ânions na rede. Todos esses materiais podem ser separados em duas classes gerais, as dos condutores por íons de oxigênio e os por

íons de flúor. Estamos interessados nessa última classe em particular. Há vários textos de revisão sobre os condutores por íons de oxigênio [10] [14]. A condutividade desses condutores, tais como os derivados de ZrO_2 , é apreciável somente a altas temperaturas ($T > 600^\circ C$) [15], em contraste com os condutores por íons de flúor. Isto é consequência da alta mobilidade do íon de flúor, como resultado de seu tamanho pequeno, carga elétrica pequena e ligações pouco covalentes, em comparação com o oxigênio.

A análise da condutividade do íon F^- em um grande número de fluoretos mostrou que os compostos de estrutura fluorita tendem a satisfazer várias das condições de um bom condutor iônico [15].

Os compostos superiônicos do tipo AB_2 exibem uma variedade de propriedades interessantes que são dependentes de que elementos são formados. Em particular, estamos interessados em materiais superiônicos cujo elemento A seja um alcalino-terroso (Ca, Sr ou Ba) e B seja o flúor (F), ou seja, fluoretos alcalino-terrosos. Usualmente, tais compostos têm redes do tipo cúbica, tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica e exibem um rico diagrama de fases [1]. Na figura 2.2, temos, por exemplo, uma célula unitária do composto BaF_2 , uma estrutura cúbica de face centrada.

Capítulo 3

Mecânica Estatística

3.1 Considerações iniciais

Em 1901, a mecânica estatística recebeu uma formulação abrangente por Gibbs [16]. Após Gibbs, buscou-se uma melhor fundamentação estatística para as leis gerais da termodinâmica, hoje conhecida como a teoria de *ensembles* [16].

A mecânica estatística trata um sistema com grande número de graus de liberdade (ou sistemas de muitos constituintes ou muitas partículas) e trata de resolver a ingente quantidade de equações que surgem por métodos estatísticos. Os resultados obtidos se relacionam com os resultados da termodinâmica, usando tanto formulações da mecânica clássica como da mecânica quântica (em nosso trabalho, toda a descrição é dada para a versão clássica da mecânica estatística). Os constituintes podem ser átomos, moléculas, íons, entre outros.

O estudo de tais sistemas, em toda a sua complexidade, é pouco prático ou mesmo inviável. Para contornar essa dificuldade, o que se faz é esboçar um conjunto de simplificações e atribuir uma série de vínculos matemáticos, como a *hipótese ergódica*¹, que, de uma forma geral, é considerar que a média sobre o ensemble é igual a média temporal.

¹hipótese ergódica é associação da média tomada em todos os pontos do espaço de fase com a média temporal realizada em laboratório [18, 19].

A evolução do estado dinâmico no tempo é representada por uma trajetória no espaço de fase, governada pelas equações canônicas do movimento do sistema e pela natureza dos vínculos que atuam sobre ele. A solução dessas equações como função do tempo nos permite a determinação de todas as grandezas termodinâmicas (observáveis do sistema) $f(q_i, p_i)$. Desta forma, um *ensemble* estatístico é constituído pelo conjunto dos estados microscópicos aos quais se associam determinados pesos probabilísticos.

Os *ensembles* mais conhecidos são: Microcanônico (N, V, E), Canônico (N, V, T), Grande Canônico (T, V, μ) e o *ensemble* das Pressões (T, P, N) (veja os capítulos 3,4,5 e 7 da referência [17]). No entanto, não se pode desconsiderar a existência de outros *ensembles*. Nos deteremos em comentar sobre o Microcanônico (N, V, E) e o Isoentálpico-Isobárico (N, P, H).

3.2 Microcanônico

O postulado fundamental da mecânica estatística estabelece que "*todos os estados microscópicos acessíveis a um sistema fechado em equilíbrio são igualmente prováveis*".

O número de estados microscópicos de um fluido termodinâmico, com uma dada energia E , volume V e número de partículas N , na presença de um conjunto $\{X_i\}$ de vínculos internos, é dado pela função $\Omega = \Omega(E, V, N; \{X_i\})$. Neste mesmo raciocínio, podemos utilizar a distribuição de probabilidades $P(\{X_i\})$ para tratar estatisticamente um processo termodinâmico, provocado pela remoção de um determinado conjunto de vínculos internos [17].

O formalismo do *ensemble microcanônico* (N, V, E) é utilizado para calcular as propriedades termodinâmicas de alguns modelos estatísticos, como por exemplo o gás ideal clássico. Este pode ser descrito como um conjunto de réplicas de microssistemas identicamente preparados. Cada réplica tem os mesmos possíveis valores de massa (m), volume (V) e energia (E), mas cada uma pode evoluir diferentemente através do espaço de con-

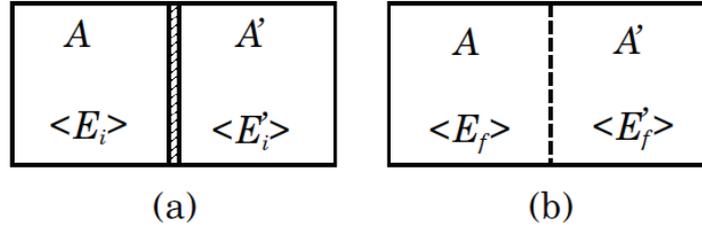


Figura 3.1: (a) Dois fluidos inicialmente separados por uma parede adiabática, fixa e impermeável. (b) Quando colocados em contato térmico, usando uma parede diatérmica, os sistemas trocam de energia.

figurações. No conjunto microcanônico não há troca de calor entre o sistema e o exterior, e o número de partículas é fixo (veja a figura 3.1). Este é caracterizado pelos parâmetros (N, V, E) onde as energias de cada sistema E_i e E'_i , considerando dois sistemas respectivamente, podem flutuar contanto que a energia total $E = E + E'$ permaneça constante [17].

3.3 Isoentálpico-Isobárico

O *ensemble* Isoentálpico-Isobárico (N, P, H) , conhecido como o método de Parrinello-Rahman [20] é considerado uma extensão natural do método de Andersen [21], mas com a vantagem de possibilitar mudanças tanto na forma como no tamanho da célula de DM. Este ensemble possibilita o estudo de fase estrutural induzida através da aplicação de pressão, acarretando mudanças em estruturas cristalinas [22].

No método de Andersen original, a célula de simulação pode mudar seu tamanho isotropicamente, através do equilíbrio da pressão interna calculada com a pressão externa aplicada. Isto significa introduzir o volume da célula como uma variável dinâmica, ainda que preservando as condições periódicas de contorno (ver seção 4.2). No método de Parrinello-Rahman, podemos mudar a célula DM, mas não só seu tamanho como também a sua forma.

O primordial do sistema é que as trajetórias geradas com a dinâmica de Parrinello-Rahman fornecem as médias das quantidades termodinâmicas que são equivalentes, no limite termodinâmico, às médias de Gibbs no ensemble (H, P,N), que são os parâmetros que caracterizam este *ensemble*, de forma que H é a entalpia, P é a pressão e N é o número de partículas durante toda a simulação. Algumas literaturas definem como parâmetros deste *ensemble* (H,S,N), conservando assim a entalpia (H), o *stress* (S) e o número de partículas (N).

Essas formas inovadoras permitiram obter propriedades em outros *ensembles* nos quais não tínhamos mais energia e volume fixos (microcanônico), ou seja, o volume tem permissão para flutuar e o valor médio é determinado pelo saldo entre o *stress* interno ao sistema e a pressão fixada externamente, P_{ext} .

Parrinello e Rahman estenderam este método de Andersen para permitir que a célula DM mudasse sua forma e conseqüentemente fosse explorada a relação entre os potenciais de interação e as estruturas cristalinas. Eles demonstraram que átomos de rubídio (Rb) interagindo com um potencial realístico e inicialmente dispostos em uma estrutura *fcc* mudam espontaneamente para um arranjo *bcc* [23].

Considere um sistema que consiste de N partículas interagentes contidas em uma caixa de volume Λ onde condições periódicas de contorno são aplicadas para eliminar os efeitos de superfície (seção 4.2). Deseja-se que essa caixa de simulação possa variar tanto sua forma como tamanho, então descrevemos a caixa de simulação por três vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , dependentes do tempo. Estes três vetores podem ter diferentes comprimentos e direções mútuas arbitrárias. Com estes vetores, podemos montar uma matriz, que chamaremos de \mathbf{h} [23], descrevendo assim o nosso sistema:

$$\mathbf{h} = \{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\} \quad (3.1)$$

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

portanto, o volume da caixa de DM é dado pelo determinante

$$\Lambda = |\mathbf{h}| = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) \quad (3.3)$$

As coordenadas dentro da célula de DM podem ser reescritas em termos de coordenadas escaladas ²,

$$\vec{s}_i = (\xi, \eta, \zeta) \quad (3.4)$$

onde,

$$0 \leq \xi < 1 ; 0 \leq \eta < 1 ; 0 \leq \zeta < 1 ; \quad i = 1, \dots, N$$

ou seja,

$$\vec{r}_i = \xi_i \vec{a} + \eta_i \vec{b} + \zeta_i \vec{c}, \quad (3.5)$$

ou em termos da matriz \mathbf{h}

$$\vec{r}_i = \mathbf{h} \vec{s}_i = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_i \\ \eta_i \\ \zeta_i \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

As condições periódicas de contorno, como no caso do modelo de Andersen, devem ser aplicadas nas coordenadas escaladas, ou seja, $\vec{s}_i \rightarrow \vec{s}_i + (n_x, n_y, n_z)$, sendo (n_x, n_y, n_z) inteiros positivos ou negativos, uma vez que as variáveis escaladas estão sempre entre 0

²Coordenadas escaladas - as componentes da partícula podem ter valores entre 0 e 1 dentro de uma célula de lados unitários. Em outras palavras, no espaço variável escalado, a célula é sempre um cubo de lado 1.

e 1, independentemente de qual seja o volume naquele instante. A distância entre duas partículas será calculada em termos das coordenadas escaladas

$$r_{ij}^2 = (s_i - s_j)^\dagger G (s_i - s_j), \quad (3.7)$$

onde \mathbf{G} é o tensor definido como

$$\mathbf{G} = \mathbf{h}^\dagger \mathbf{h}, \quad (3.8)$$

em que o símbolo \dagger denota a matriz transposta. O tensor simétrico \mathbf{G} define toda a métrica do sistema. O espaço recíproco pode ser medido pelos vetores

$$\frac{2\pi}{\Lambda} \left(\vec{\mathbf{b}} \times \vec{\mathbf{c}}, \vec{\mathbf{c}} \times \vec{\mathbf{a}}, \vec{\mathbf{a}} \times \vec{\mathbf{b}} \right) = \frac{2\pi}{\Lambda} \sigma = 2\pi(\mathbf{h}^{-1})^\dagger. \quad (3.9)$$

Esta matriz σ através das colunas $\vec{\mathbf{b}} \times \vec{\mathbf{c}}, \vec{\mathbf{c}} \times \vec{\mathbf{a}}, \vec{\mathbf{a}} \times \vec{\mathbf{b}}$, caracterizam os tamanhos e orientações das faces da caixa de simulação. Finalmente a velocidade das partículas é definida por

$$\vec{v}_i = \mathbf{h} \dot{\vec{s}}_i, \quad (3.10)$$

A expressão correta para a velocidade seria

$$\vec{v}_i = \dot{\vec{r}}_i = \frac{d\mathbf{h} \vec{s}_i}{dt} = \dot{\mathbf{h}} \vec{s}_i + \mathbf{h} \dot{\vec{s}}_i. \quad (3.11)$$

mas, aproximamos de uma forma geral a expressão (3.11), considerando a relação

$$\dot{\mathbf{h}} \vec{s}_i \ll \mathbf{h} \dot{\vec{s}}_i \quad (3.12)$$

que é sempre válida se a velocidade das partículas for muito maior que a velocidade de mudança nas dimensões da caixa de DM.

A Lagrangeana proposta por Parrinello-Rahman para descrever a evolução temporal das partículas e da caixa de simulação é

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\vec{s}}_i^\dagger \mathbf{G} \dot{\vec{s}}_i - \sum_i^N \sum_{j>i}^N \varphi(\vec{r}_{ij}) + \frac{1}{2} W \mathbf{Tr}(\dot{\mathbf{h}} \dot{\mathbf{h}}) - P_{ext} \Lambda, \quad (3.13)$$

sendo m_i as massas das partículas, $\varphi(\vec{r}_{ij})$ o potencial de interação entre pares de partículas, W a massa fictícia da caixa de DM, \mathbf{Tr} denotando o traço, P_{ext} a pressão hidrostática externa aplicada e Λ o volume da caixa de DM. Os dois primeiros termos da equação (3.13), assim como no método de Andersen, representam a Lagrangeana clássica, com o primeiro termo fornecendo a energia cinética e o segundo termo a energia potencial total do sistema. Já o terceiro termo da equação diz a respeito da energia cinética associada a variação de volume, ao passo que o quarto e último termo reflete a energia potencial associada ao volume em questão. Esta Lagrangeana gera o *ensemble isoentálpico-isobárico (HPN)* como no caso de Andersen, com a diferença de que agora, as transformações estruturais que exigem modificação na forma e tamanho da caixa de simulação não são mais inibidas.

O conhecimento da Lagrangeana permite-nos obter diretamente as equações de movimento, ou seja,

$$\ddot{\vec{s}}_i = - \sum_{j \neq i}^N \frac{\phi'(|\vec{r}_{ij}|)}{m_i r_{ij}} (\vec{s}_i - \vec{s}_j) - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\vec{s}}_i \quad i, j = 1, 2, \dots, N, \quad (3.14)$$

e

$$\ddot{\mathbf{h}} = (\pi - P_{ext}) \frac{\sigma}{W}, \quad (3.15)$$

onde π é o tensor *stress* interno e é definido como

$$\Lambda \pi = \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i \vec{v}_i^\dagger - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{\phi'(|\vec{r}_{ij}|)}{r_{ij}} \vec{r}_{ij} \vec{r}_{ij}, \quad (3.16)$$

fornecendo a tensão interna do sistema. A interpretação da equação (3.15) é que a variação temporal do volume é determinada pelo desequilíbrio entre a pressão aplicada

externamente P_{ext} e o valor instantâneo da tensão interna. Esse desequilíbrio ocorre nas faces σ da caixa de simulação e W determina um tempo de relaxação para que o equilíbrio entre a pressão externa e o *stress* interno ocorra.

3.4 Propriedades Físicas

3.4.1 Propriedades Termodinâmicas

A Dinâmica Molecular nos fornece como resultado da simulação computacional as trajetórias no espaço de fases. A partir dessas trajetórias, nós podemos calcular as médias das quantidades termodinâmicas sobre o tempo, tempo que descreve a evolução do sistema em equilíbrio [24]. Podemos fazer tais médias em um ensemble arbitrário, nós descreveremos aqui algumas propriedades sem a preocupação de definir um ensemble específico.

Considere um sistema de N partículas descrito por uma Hamiltoniana $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ dada por

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = K(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q}), \quad (3.17)$$

com $K(\mathbf{p})$ indicando a energia cinética e $V(\mathbf{q})$ a energia potencial do sistema.

A energia cinética é escrita como

$$K(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m_i}, \quad (3.18)$$

e a energia potencial é dada pela soma das interações de pares, trios, quartetos e etc. A energia total é dada pela relação a seguir

$$E = \langle H \rangle = \langle K \rangle + \langle V \rangle. \quad (3.19)$$

A energia cinética média do sistema é obtida a partir do teorema do virial ³, ou seja,

$$\left\langle p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \right\rangle = k_B T \quad (3.20)$$

$$\left\langle q_k \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle = k_B T \quad (3.21)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. Usando o *princípio da equipartição da energia* ⁴, obtemos

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{m_i} \right\rangle = 2 \langle K \rangle = d N k_B T, \quad \text{onde } d \text{ é a dimensão do sistema.} \quad (3.22)$$

portanto,

$$\frac{2 \langle K \rangle}{d N k_B} = T \quad (3.23)$$

A energia média para cada grau de liberdade é $k_B T/2$. Note que podemos definir também uma temperatura instantânea como

$$T = \frac{2K(t)}{d N k_B} \quad (3.24)$$

o que nos permite acompanhar a evolução do sistema para o equilíbrio.

Utilizando as equações de Hamilton e a equação (3.20), obtemos

$$-\frac{1}{d} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_{r_i} V \right\rangle = \frac{1}{d} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i \right\rangle = -N k_B T \quad (3.25)$$

³O Teorema Virial estabelece que a energia cinética média de um sistema de partículas é igual ao seu virial para os casos em que o valor médio de G seja constante [25].

⁴O princípio da equipartição da energia é um princípio que assevera que para cada grau de liberdade dos entes de um certo tipo de sistema a contribuição para a energia total é de $k_B T/2$, onde k_B é a constante de Boltzmann. [26].

onde \vec{f}_i é a soma das forças entre as partículas e força externa. Considerando que a pressão externa está relacionada à força externa, então

$$\frac{1}{d} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i \right\rangle = -P_{ext}V. \quad (3.26)$$

Definindo o virial interno W como

$$\frac{1}{d} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i = W, \quad (3.27)$$

e considerando somente as forças entre as partículas, temos

$$PV = Nk_B T + \langle W \rangle. \quad (3.28)$$

A pressão instantânea pode ser escrita na forma

$$P(t) = \rho k_B T(t) + \frac{W(t)}{V} = P^{Gid} + P^{ext}, \quad (3.29)$$

onde P^{Gid} denota a pressão do gás ideal e P^{ext} a pressão externa.

3.4.2 Propriedades Estruturais

Podemos caracterizar uma estrutura de sólidos ou de um fluido a partir de uma função chamada função de distribuição radial (FDR), $g(r)$, ou função de correlação de pares.

O cálculo da função de correlação de pares, fornece a probabilidade de encontrar uma partícula a uma dada distância r em relação a outra colocada na origem [23]. Ou seja, ela descreve como, em média, os átomos em um sistema são radialmente localizados ao redor de um outro átomo. Isto mostra ser um modo particularmente efetivo de descrever a estrutura comum de sistemas iônicos.

A função de correlação de pares pode ser obtida, por exemplo, experimentalmente através de técnicas como difração de raio-x ou difração de nêutrons, e possibilita a com-

paração entre experiência e simulação. Também pode ser usada junto com a função potencial interatômico para calcular a energia interna do sistema, normalmente com bastante precisão [27].

Considere a densidade de partículas para uma partícula na posição \vec{r}_1 (distribuição de densidade de partícula única) é dada por

$$\rho(\vec{r}_1) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_1) \right\rangle \quad (3.30)$$

consequentemente para duas partículas nas posições \vec{r}_1 e \vec{r}_2 será

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho \left\langle \sum_{i \neq j=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_1) \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_2) \right\rangle \quad (3.31)$$

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (3.32)$$

Para sistemas isotrópicos,

$$\rho = \langle \rho(\vec{r}_1) \rangle \quad (3.33)$$

de forma que $\rho = \frac{N}{V}$. No limite em que $\vec{r}_1 - \vec{r}_2 \rightarrow \infty$, $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow 1$. Fazendo $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ podemos reescrever a expressão (3.31) como

$$g(|\vec{r}|) \rho^2 = \left\langle \sum_{i \neq j=1} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_1) \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_2) \right\rangle \quad (3.34)$$

$$g(r) \rho^2 = \left\langle \sum_{i \neq j=1} \delta(\vec{r} + \vec{r}_2 - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_j) \right\rangle \quad (3.35)$$

integrando sobre \vec{r}_2 , temos

$$\int d\vec{r}_2 g(r) \rho^2 = \left\langle \int d\vec{r}_2 \sum_{i \neq j=1} \delta(\vec{r} + \vec{r}_2 - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_j) \right\rangle \quad (3.36)$$

$$Vg(r)\rho^2 = \frac{N^2}{V}g(r) = \left\langle \sum_{i \neq j=1} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle \quad (3.37)$$

onde \vec{r}_{ij} é a posição que se refere aos pares de partícula, ou seja, a posição de uma partícula em relação a outra.

Para sistemas esfericamente simétricos podemos usar a relação

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) = \frac{1}{r^2} \delta(r - |\vec{r}_{ij}|) \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\phi - \phi'). \quad (3.38)$$

Substituindo esta relação na equação em (3.37) e integrando sobre os ângulos temos,

$$\int d\Omega \frac{N^2}{V} g(r) = \int d\Omega \left\langle \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{r^2} \delta(r - |\vec{r}_{ij}|) \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\phi - \phi') \right\rangle \quad (3.39)$$

$$\frac{4\pi N^2}{V} g(r) = \frac{1}{r^2} \left\langle \sum_{i \neq j=1} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle. \quad (3.40)$$

Definindo o número de partículas entre r e $r + dr$, temos

$$n(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j=1} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (3.41)$$

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N} n(r). \quad (3.42)$$

onde $g(r)$ é a função de correlação de pares ou (FDR) e $n(r)$ é o número de átomos em uma esfera de coordenação com largura Δr (Observe a figura 3.2).

Temos, como um outro exemplo, as figuras 3.3: veja que a figura 3.3a representa esquematicamente um gráfico de uma função $g(r)$ e sua interpretação bidimensional. No centro do sistema, localiza-se o átomo de referência (verde) seguido de duas camadas circulares (amarela e vermelha). A primeira camada circular contém 5 átomos, apresen-

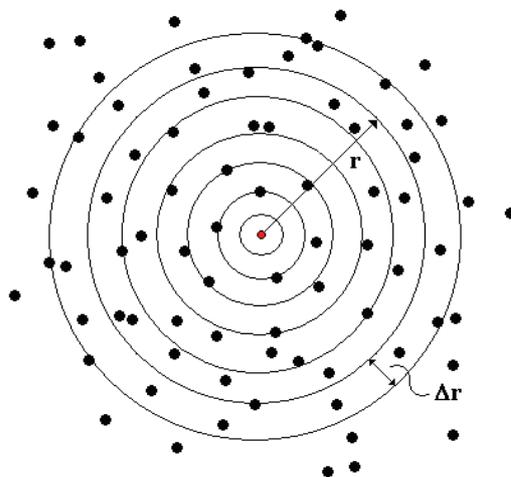


Figura 3.2: Esquema da distribuição de partículas que a função $g(r)$ usa. No seu centro, encontra-se um átomo escolhido aleatoriamente e através deste é calculada a função de distribuição de pares. [27]

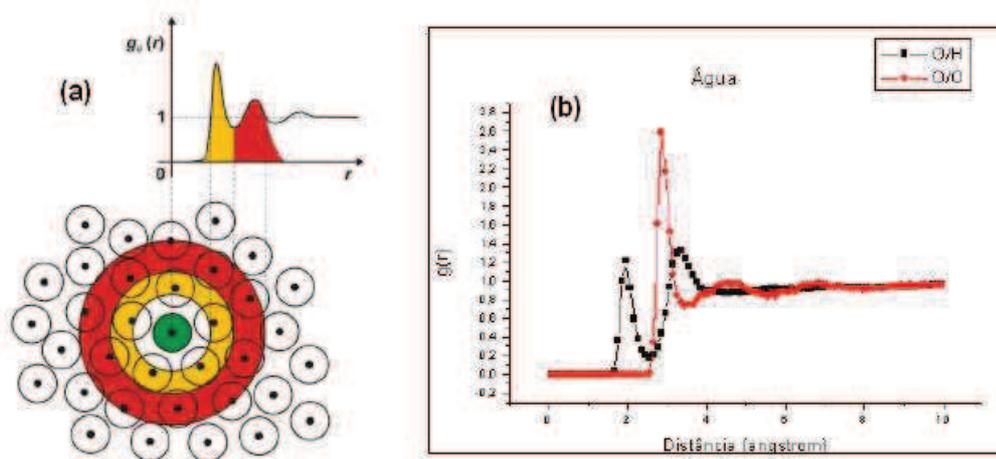


Figura 3.3: (a) Representação esquemática bidimensional das camadas de solvatação de um átomo e da função $g(r)$ correspondente. (b) Função $g(r)$ obtida a partir de uma simulação de Monte Carlo de água com interações intermoleculares definidas pelo potencial de Lennard-Jones. [28]

tando portanto um pico correspondente no gráfico. A segunda contém 10 átomos, mas como sua área é maior do que a da primeira, o pico é menos pronunciado. Observe que $g(r)$ é zero até o início da primeira camada, pois não existem átomos entre ela e o átomo de referência. À medida que a distância aumenta, a função se aproxima de 1, pois a probabilidade encontrar um átomo no sistema em estudo passa a ser muito próxima à probabilidade de se encontrar um átomo em um sistema aleatoriamente distribuído.

Já na parte da figura 3.3b, partindo-se de um átomo de oxigênio como referência (observação), estão representadas as distribuições radiais dos oxigênios (vermelho) e dos hidrogênios (preto) [28]. O primeiro pico dos hidrogênios aparece a uma distância muito próxima do comprimento de uma ligação de hidrogênio ($1,7\text{Å}$). O pico em vermelho, dos oxigênios, corresponde aos oxigênios que estão ligados ao hidrogênio anterior. E o segundo pico dos hidrogênios representa os hidrogênios que estão ligados ao oxigênio anterior.

Portanto, a função $g(r)$ determina a distribuição dos vizinhos de uma partícula que esteja a uma distância r e $r + dr$, com uma distribuição esfericamente simétrica. A integração sobre a casca esférica de espessura r , determina o número de partículas nesta região, e é conhecido como número de coordenação $c(r)$ dado pela expressão

$$c(r) = 4\pi\rho \int_0^R r^2 g(r) dr. \quad (3.43)$$

A FDR nos fornece várias características importantes. Primeiramente, a distâncias pequenas, ou seja, r pequeno, a FDR é zero. Isto indica a largura efetiva dos átomos, haja vista a impossibilidade de uma aproximação efetiva entre dois átomos. Em segundo lugar, vários picos óbvios aparecem, que indicam que os átomos se arranjam ao redor de "camadas" de primeiros vizinhos (veja a figura 3.3). A ocorrência de picos de longo alcance indica um grau muito alto de ordenação. Normalmente, em altas temperaturas, os picos são largos e indicam o alto movimento térmico, enquanto em baixas temperaturas tais picos são estreitos. A ocorrência de picos estreitos são características peculiares dos

materiais cristalinos onde os átomos estão fortemente limitados a se moverem em torno de suas posições de equilíbrio.

Uma outra propriedade importante que podemos calcular usando o vetor de onda ao invés da posição é o fator de estrutura $S(\vec{k})$. O fator de estrutura é particularmente útil na interpretação de padrões de interferência obtidos em experimentos de raio-x e difração de elétrons e nêutrons.

3.4.3 Propriedades Dinâmicas

O conhecimento do espaço de fase nos permite obter além das propriedades estruturais do sistema, todas as propriedades dinâmicas que se queira. Citaremos agora algumas destas funções dinâmicas. A função de autocorrelação de velocidades (FAV) normalizada é definida como [29] e [30]

$$Z_\alpha(t) = \frac{\langle \vec{v}_{i\alpha}(t) \cdot \vec{v}_{i\alpha}(0) \rangle}{\langle |\vec{v}_{i\alpha}(0)|^2 \rangle} \quad (3.44)$$

sendo $\vec{v}_{i\alpha}(t)$ a velocidade da partícula i do tipo α no tempo t .

A densidade de estados vibracionais de fônons, $G(\omega)$ pode ser obtida através da transformada de Fourier da função de auto-correlação de velocidades [31], ou seja,

$$G(\omega) = \frac{6N_\alpha}{\pi} \int_0^\infty Z_\alpha(t) \cos(\omega t) dt \quad (3.45)$$

O valor finito de $G(\omega)$, para o $\omega = 0$, está relacionado com a constante de auto-difusão dada por

$$D_\alpha = \frac{K_B T}{m_\alpha} \int_0^\infty Z_\alpha(t) dt. \quad (3.46)$$

Capítulo 4

Método de Dinâmica Molecular

A primeira simulação por Dinâmica Molecular (DM) de um líquido, Argônio, foi feita em 1964 por Rahman no Argonne National Laboratory [27]. Tinha-se boas teorias que descreviam grande parte dos sólidos e suas propriedades, assim como a teoria do gás ideal e gás real para os gases. Porém, o mesmo não podia se dizer sobre os líquidos. A simulação veio de encontro a esta necessidade suprindo a falha na descrição de sistemas líquidos. A simulação computacional com base em modelos matemáticos está hoje presente em todas as ciências e sua importância tende a aumentar. Esta se apresenta com uma forma de confrontar a teoria com experimento, de antecipar resultados experimentais ou de realizar experiências de outro modo inacessíveis [32].

Em 1980, Hans C. Andersen foi o primeiro quem sugeriu novas formas de fazer simulações por dinâmica molecular. Essas formas inovadoras permitiram obter propriedades em outros *ensembles* nos quais não se tinha mais energia e volumes fixos (microcanônico), ou seja, o volume tem permissão para flutuar e o valor médio é determinado pelo saldo entre o *stress* interno ao sistema e a pressão fixada externamente P_{ext} (veja a figura 4.1).

Outro método, introduzido por Andersen, permitia ao sistema apresentar flutuações adiabáticas de volume durante a simulação. Para este último método, Andersen também mostrou que os resultados obtidos através de médias temporais durante as simulações eram iguais a média no *ensemble* isoentálpico-isobárico. A idéia básica de Andersen,

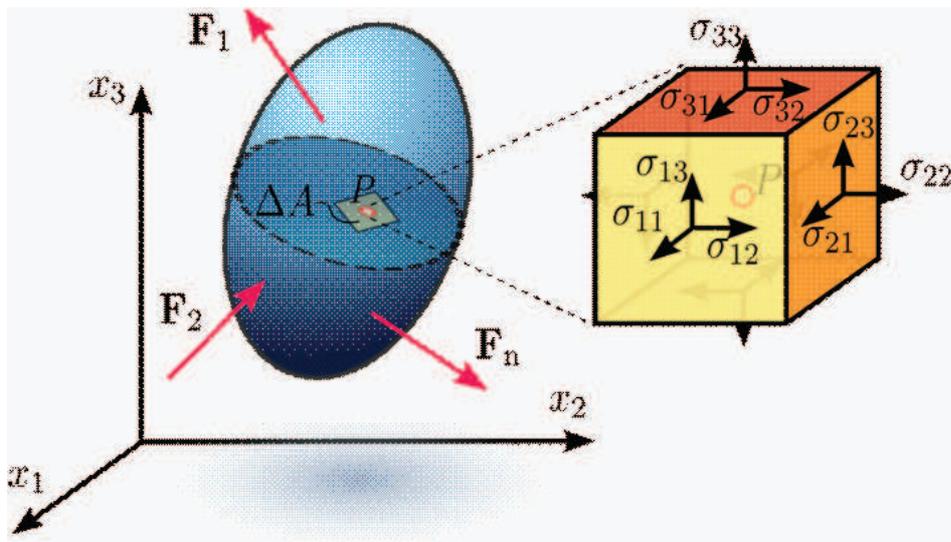


Figura 4.1: Tensor Stress [33]

neste último caso, é tratar o volume do sistema como uma variável dinâmica e não mais uma quantidade fixa [32].

Parrinello e Rahman estenderam este método de Andersen para permitir que a célula de DM mudasse sua forma e conseqüentemente fosse explorada a relação entre os potenciais de interação e as estruturas cristalinas [32], [20]. Eles demonstraram que átomos de Rubídio interagindo com um potencial realístico e inicialmente dispostos em uma estrutura *fcc* mudam espontaneamente para um arranjo *bcc* (ver capítulo 1 do Kittel [34]). A transformação inversa foi observada por átomos interagindo via potencial de Lenard-Jones [27].

4.1 Equações de movimento

Dado um conjunto de N corpos (átomos, moléculas, planetas, etc...) sujeitos a um certo potencial de interação, pode-se obter as trajetórias de fase através da resolução numérica das equações de movimento correspondentes, ou seja, as equações de Newton ou de Euler-

Lagrange.

Em princípio, a segunda lei de Newton seria suficiente para descrever a dinâmica de sistemas simples, mas casos mais complexos requerem uma formulação mais elaborada, e, nestes casos, a formulação Lagrangeana ou Hamiltoniana se faz necessária [23].

Em muitos casos, as equações de Lagrange são mais úteis do que as equações de Newton, porque é muito mais fácil de se escrever a expressão da energia potencial no sistema de coordenadas apropriado do que reconhecer todas as forças presentes. O formalismo Lagrangeano está baseado na energia potencial do sistema, enquanto a formulação de Newton está baseada nas forças que atuam no sistema [32] e [35].

Considere uma coleção de N partículas clássicas de massa m_i em um volume retangular $L_1 \times L_2 \times L_3$. As partículas interagem entre si via potencial V e, por simplicidade, iremos supor que o potencial de interação pode ser escrito como a soma sobre todos os potenciais de pares, onde a intensidade só depende da distância r entre os pares de partículas.

O sistema pode ser caracterizado pela Lagrangeana

$$\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i) = K - V \quad (4.1)$$

com K e V denotando as energias cinética e potencial respectivamente do sistema e têm a forma

$$K = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{1}{2} m_i \dot{q}_{i\alpha}^2, \quad \text{onde } \alpha = x, y, z. \quad (4.2)$$

Cada termo representa as contribuições de átomos individuais, de pares, trios, etc, e \dot{q}_i é a velocidade associada à partícula i .

As equações de movimento podem ser descritas através do formalismo Lagrangeano, logo

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \right) = 0 \quad i = 1, \dots, N \quad (4.3)$$

onde q_i e \dot{q}_i são as coordenadas e velocidades generalizadas respectivamente da partícula i .

Considere agora que nosso sistema esteja nas coordenadas cartesianas r_i e utilizando as Eqs. (4.1) e (4.2), temos

$$F_i = -\vec{\nabla}_{\mathbf{r}_i} V = \sum_i \frac{dV}{dr_i} = -\vec{\nabla}_{\mathbf{r}_i} \mathcal{L}, \quad i = 1, \dots, 3N \quad (4.4)$$

e

$$F_i(r) = \sum_{j=1 \text{ e } j \neq i}^N F(|r_i - r_j|) \hat{r}_{ij} \quad (4.5)$$

onde \hat{r}_{ij} é o vetor unitário ao longo de $r_j - r_i$, apontando da partícula i para a partícula j .

4.2 Condições periódicas de contorno

As condições periódicas de contorno (CPC) a serem especificadas irão depender de quais propriedades físicas se está interessado. Obviamente, os tipos de condições de contorno terão ou poderão ter enorme influência nos resultados obtidos. Nessa abordagem, a caixa cúbica é replicada infinitamente ao longo de todas as direções, e todos os movimentos das moléculas da caixa são igualmente replicados. Assim, quando uma molécula se move na caixa, as moléculas correspondentes a ela nas outras caixas movem-se da mesma maneira. Isso garante que o número de moléculas na caixa permaneça sempre o mesmo, pois quando uma molécula ultrapassa os limites da caixa, ou seja, sai dela, uma molécula idêntica entra pelo outro lado. Isso pode ser visualizado bidimensionalmente na figura 4.2.

Com a utilização das condições de contorno periódicas, seria necessário, para o cálculo das energias do sistema, considerar as interações de cada molécula com todas as outras, o que incluiria as moléculas de todas as réplicas da caixa inicial. É claro que

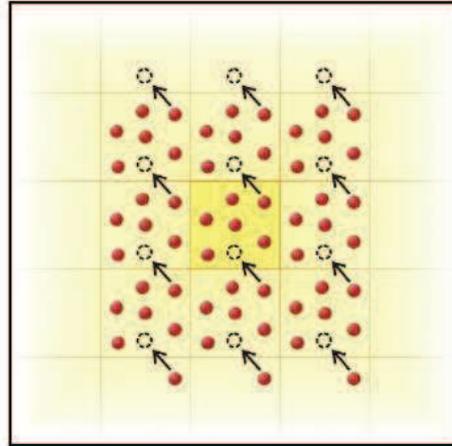


Figura 4.2: Quando uma partícula da célula primitiva se move, todas as imagens movem-se de maneira idêntica. [28]

isso tornaria o cálculo inviável, pois o número de réplicas é infinito. Além disso, essas condições de contorno estabelecem uma periodicidade que não existe no líquido real, e portanto, a inclusão das interações das réplicas não melhoraria o resultado, pois seria computada apenas uma série de repetições. Para que este problema seja contornado, utiliza-se a conhecida “convenção de mínima imagem”, que propicia uma limitação da área de interação de uma molécula da simulação [32] e [23].

4.3 Convenção de imagem mínima

Consideremos uma determinada partícula (na figura 4.3, a partícula em azul) no centro de uma região de forma e tamanho idênticos ao da caixa inicial, e considera-se apenas a interação dessa molécula com aquelas cujo centro estiver dentro do limite estabelecido por essa região. É possível uma simplificação ainda maior por meio da aplicação de um corte esférico (correspondente ao círculo da figura 4.3). Para isso, estabelece-se uma determinada distância como raio de corte, e considera-se igual a zero a energia de

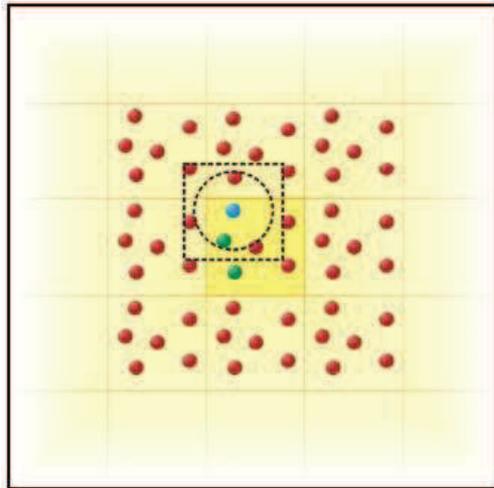


Figura 4.3: Representação bidimensional da convenção de imagem mínima [28].

interação da molécula central com todas as moléculas que estiverem fora dessa esfera. Essas aproximações reduzem significativamente o tempo computacional de uma simulação [23] e [32]. Usando a convenção de mínima imagem no exemplo bidimensional da figura 4.3, computam-se apenas as interações da molécula central com 5 moléculas vizinhas. Aplicando-se o raio de corte, o número de interações é reduzido para 2. É importante observar que, para concordância do raio de corte com a convenção da mínima imagem, o valor do raio não pode ser maior do que metade do lado da caixa.

Na prática, em simulações de líquidos, a aplicação das condições periódicas de contorno e da convenção da mínima imagem não requer réplicas infinitas das caixas de simulação. Para efeitos de cálculos de interações, é equivalente considerar apenas uma única caixa, garantindo que toda vez que uma molécula sair por um lado da caixa, outra idêntica entrará pelo lado oposto, e contabilizar as devidas interações. No caso da figura 4.3, por exemplo, contabilizar as interações da molécula central (em azul) com as duas que estão dentro do limite do raio de corte é precisamente equivalente a contabilizar as interações dessa molécula com as duas moléculas verdes. Em outras palavras, é suficiente utilizar, em uma simulação, uma única caixa com propriedades de um toróide [28].

Capítulo 5

Simulação e Resultados

5.1 Detalhes da Simulação

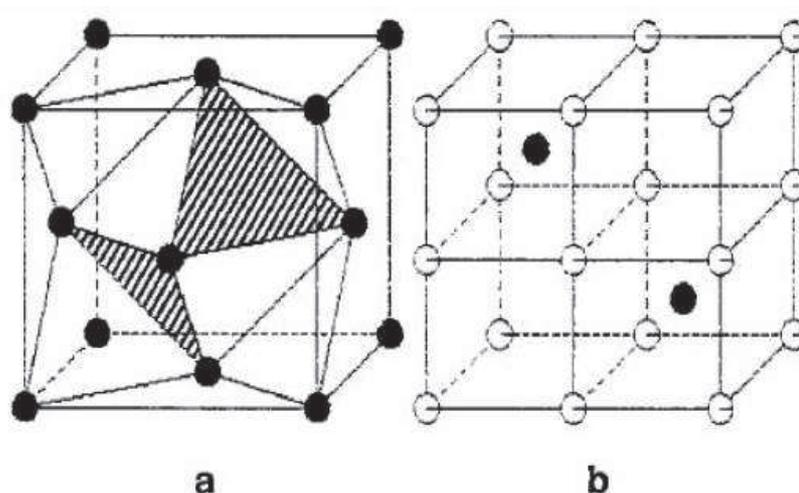


Figura 5.1: **a,b.** A estrutura Fluorita: Os pontos preenchidos são cátions, os brancos são ânions [36].

A tarefa básica da Dinâmica Molecular é gerar uma trajetória dentro do espaço de fases de um sistema de N partículas interagentes. Para que a DM seja efetuada com

sucesso, deve-se seguir certos passos: desenvolver um modelo para o fenômeno físico em estudo; usar um algoritmo numérico para a integração das equações de movimento e que calcule as forças entre as partículas; e por fim, executar a simulação propriamente dita, ou seja, variar temperatura ou pressão por exemplo. Para isso, precisa-se definir as condições iniciais do sistema, bem como as posições das partículas e suas respectivas velocidades.

Uma vez discretizadas as equações de movimento, pode-se então calcular as posições e velocidades das partículas em um intervalo de tempo seguinte, ou seja, após um passo de tempo, a partir das posições e velocidades iniciais determinadas para o sistema. A partir dessas novas posições, as forças entre as partículas são novamente calculadas e mais passos de tempo são efetuados. A escolha de Δt , passo de integração, deve ser tal que a energia total do sistema seja uma constante de movimento durante todo o tempo de simulação. Essa escolha pode ser baseada no conhecimento prévio de algum tempo característico do sistema [27], [32]. Essa dinâmica se repete até que o sistema tenha alcançado o equilíbrio termodinâmico. O passo de tempo necessário para integrar as equações de movimento é escolhido de modo a conservar as constantes de movimento do sistema. O passo de tempo que foi utilizado nesse trabalho foi $\Delta t = 2,177 \times 10^{-15} \text{ s}$. A integração numérica das equações de Newton, nesse trabalho, foi baseada no algoritmo de *Velocidade de Verlet* [37], [38], [32].

Portanto, após serem dadas condições iniciais ao sistema, este precisa evoluir no tempo até que o mesmo atinja o equilíbrio. Depois de o equilíbrio ter sido alcançado, é fornecido ao sistema, mais passos de tempo, e as médias estatísticas desejadas são calculadas. As trajetórias das partículas são guardadas para serem utilizadas como condições iniciais para a próxima simulação, e assim por diante.

Dar condições iniciais ao sistema significa fornecer um conjunto de posições e velocidades iniciais às partículas. Dentre as várias maneiras possíveis [32], é interessante posicionar as partículas em alguma rede cristalina (rede cúbica [39], [1] do tipo fluorita é o nosso caso em estudo - Figura 5.1), pois a partir daí é possível inclusive determinar

a temperatura de fusão do sistema. Quanto às velocidades iniciais, pode-se inicializá-las de várias maneiras. Uma delas é iniciar a simulação com velocidades nulas para todas as partículas. Outra forma é escolher uma temperatura inicial e distribuir as velocidades das partículas de acordo com a distribuição de velocidade de Maxwell [27] (sendo esta a escolha feita para nosso caso em questão).

Com a utilização da convenção de mínima imagem, a interação entre as partículas é cortada para distâncias maiores do que a metade da caixa de simulação. Se a caixa não for grande suficiente este corte causará uma descontinuidade significativa na função potencial e conseqüentemente a derivação das forças entre as partículas também ficará comprometida. Este problema pode ser contornado introduzindo-se um raio de corte $r_{cut} < \frac{L_x}{2}, \frac{L_y}{2}, \frac{L_z}{2}$, e modificando o potencial de interação de forma que as funções $\Phi(r_{ij})$ e $\frac{d\Phi(r_{ij})}{dr_{ij}}$, por exemplo, sejam contínuas em r_{cut} . Esta descontinuidade faz com que a energia do sistema não seja conservada durante a simulação e pode provocar instabilidade na integração das equações de movimento. Esta modificação no potencial pode ser feita de forma a seguir as condições [40]:

$$\Phi = \left\{ \begin{array}{ll} \Phi(r_{ij}) - \Phi(r_{cut}) - (r_{ij} - r_{cut}) \left(\frac{d\Phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \right)_{r_{ij}=r_{cut}} & , r_{ij} \leq r_{cut} \\ 0 & , r_{ij} > r_{cut} \end{array} \right\} \quad (5.1)$$

5.2 O Potencial de Interação

Uma das questões essenciais na simulação por DM é a escolha do potencial de interação.

Embora tal descrição, em princípio, esteja baseada na mecânica quântica, a DM geralmente adota um ponto de vista clássico e representa átomos ou moléculas como massas pontuais que interagem através de forças que dependem da distância entre as partículas ou moléculas.

Nossa proposta é utilizar uma função potencial conhecida como potencial de Vashishta-Rahman [41], que já foi usada para descrever diversos tipos de sistemas [31]. O modelo de

potencial de Vashishta-Rahman foi construído usando as idéias de Pauling na descrição de materiais iônicos.

Na construção de um esquema para obter uma forma explícita de um potencial de interação devemos incluir as várias contribuições como as interações coulombianas resultantes da transferência de carga, interações carga-dipolo, a repulsão estereométrica devido aos tamanhos dos átomos e a interação dipolo-dipolo para incluir os efeitos da polarizabilidade eletrônica dos átomos bem como as interações covalentes de três corpos.

O nosso sistema é formado por uma coleção de íons (no sentido de que as ligações são iônicas) não superpostos que são mantidos juntos devido às interações de Coulomb. Em grandes distâncias os íons são atraídos ou repelidos pela interação de Coulomb entre as cargas $Z_i e$ e $Z_j e$ dada por

$$V_{C-C} = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \quad (5.2)$$

em que i e j denotam as espécies de íons e a carga efetiva Ze é definida em termos da densidade eletrônica integrada dentro de um volume do íon de forma que as mesmas sejam parâmetros ajustáveis no modelo.

Devemos considerar também uma contribuição atrativa devido a polarização de cada íon devido ao campo elétrico do outro, é o que chamaremos de carga-dipolo. Este termo, se comparado com a atração ou repulsão coulombiana é bem pequeno, e no geral é desconsiderado em vários modelos de potencial de interação [31]. No entanto, vários íons negativos existentes nos sistemas em estudo estão entre os maiores da Tabela Periódica e portanto altamente polarizáveis, visto que átomos e íons grandes, pesados, tendem a ser altamente polarizáveis [42]. Portanto, devido a presença do campo elétrico produzido por um átomo, a distribuição de carga do outro átomo é distorcida, resultando em um momento de dipolo induzido dado por $\vec{p} = \alpha \vec{E}$, onde α é a polarizabilidade eletrônica. A sua energia diminui então em primeira aproximação de $-(\frac{1}{2})\alpha E^2$ [43]. A interação carga-dipolo é então inscrita como

$$V_{C-d} = -\frac{1}{2}(\alpha_j Z_i^2 + \alpha_i Z_j^2) \frac{e^2}{r_{ij}^4} \quad (5.3)$$

Em pequenas distâncias, as camadas eletrônicas dos átomos começam a se sobrepor, e como decorrência do princípio de exclusão de Pauli, surge uma forte interação repulsiva que cresce fortemente quando a distância entre íons decresce e diminui rapidamente quando r_{ij} aumenta, por isso o princípio da exclusão é o responsável pelo termo da repulsão esteriométrica. Born foi o primeiro a sugerir que este potencial repulsivo deveria decair algebricamente com a potência n [31]. Pauling incorporou esta sugestão supondo a forma $\frac{b_{ij}}{r_{ij}^n}$ para este potencial, onde os parâmetros b_{ij} e n seriam determinados a partir dos valores experimentais da distância mínima entre os íons no equilíbrio (parâmetro de rede) e da compressibilidade do cristal [44]. A forma de potencial adotada por Pauling para descrever a repulsão esteriométrica é dada por [45]

$$V_R = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^n} (\sigma_i + \sigma_j)^n \quad (5.4)$$

onde σ representa o “raio iônico”.

Cada "contato" iônico contribui com uma energia A pois a intensidade da interação repulsiva é escalada pela soma dos raios iônicos. Esta é uma forma conveniente de representação, uma vez que as forças repulsivas aumentam de intensidade com o aumento dos tamanhos dos íons. Portanto, o conceito de Pauling de raios iônicos constitui um modo de expressar o comprimento das ligações químicas. Usamos esse conceito literalmente quando definimos $(\sigma_i + \sigma_j)$ como a menor distância entre os íons vizinhos na estrutura cristalina (veja capítulo 4 de [46]).

O último termo do nosso potencial de pares a considerar deve ser a interação de *Van der Waals* (V_W) (forças causadas por deformações mútuas de átomos e moléculas), que foi definida por London e Margeneau [47]. Em termos da interação clássica são classificadas como interação dipolo-dipolo induzida pelas polarizações produzidas pelos íons [34]. Ao utilizar um modelo simples de dois osciladores acoplados pela força de Coulomb (dipolos

representando átomos), mostra-se que a interação V_W é atrativa e varia com a sexta potência da distância entre eles. A intensidade da interação é diretamente proporcional às polarizabilidades [48]. Desta forma o termo de V_W fica

$$V_W = -\frac{W_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (5.5)$$

onde W_{ij} é uma constante que depende da polarizabilidade e dos potenciais de ionização do átomo ou molécula [49].

Reunindo cada contribuição das equações (5.2), (5.3), (5.4), e (5.5), obtemos a forma do potencial de pares usado:

$$\Phi(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} - \frac{1}{2}(\alpha_j Z_i^2 + \alpha_i Z_j^2) \frac{e^2}{r_{ij}^4} + \frac{A_{ij}}{r^{n_{ij}}} (\sigma_i + \sigma_j)^{n_{ij}} - \frac{W_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (5.6)$$

Uma vez que os σ 's, α 's e W 's são conhecidos da literatura, as demais constantes são os parâmetros ajustáveis do modelo. Para determiná-los, foram considerados dados experimentais acerca da estrutura cristalina, energia de coesão e compressibilidade disponíveis em tabelas-padrão.

Pode-se reescrever o potencial de interação dada por (5.6) como

$$\Phi(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} e^{-\frac{r}{\lambda}} - \frac{D_{ij}}{2} \frac{e^2}{r_{ij}^4} e^{-\frac{r}{\zeta}} + \frac{H_{ij}}{r^{n_{ij}}} - \frac{W_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (5.7)$$

onde os termos reduzidos são

$$D_{ij} = (\alpha_j Z_i^2 + \alpha_i Z_j^2) \quad (5.8)$$

$$H_{ij} = A_{ij} (\sigma_i + \sigma_j)^{n_{ij}} \quad (5.9)$$

Na tabela abaixo são apresentados os valores dos termos reduzidos do potencial de interação de pares usados para descrever nosso sistema. (Considere na tabela acima os índices $\alpha = i$ e $\beta = j$ do potencial (5.7).)

	Ba - Ba	Ba - F	F - F
$H_{\alpha\beta}$	436×10^{-9}	61×10^{-9}	8×10^{-9}
$Z_{\alpha\beta}$	$3,7636e^2$	$-1,8818e^2$	$0,9409e^2$
$D_{\alpha\beta}$	$3,7636e^2$	$1,5995e^2$	$0,5645e^2$
$W_{\alpha\beta}$	0	$0,7848 \times 10^{-11}$	0
$\eta_{\alpha\beta}$	11	9	7
$\lambda = 5,5 \text{ \AA}$	$\zeta = 3,0 \text{ \AA}$	$r_{\text{cut}} = 9,5 \text{ \AA}$	e = carga elétrica

Figura 5.2: Parâmetros usados no potencial de interação.

5.3 Resultados

O sistema em estudo é constituído por 1500 partículas sendo 500 de Ba^{+2} e 1000 de F^- . Os átomos foram dispostos numa caixa cúbica interagindo via potencial de Vashishta-Rahman (5.7). O primeiro caso simulado foi feito a pressão nula, com a intenção de observar os efeitos da temperatura no composto, portanto, o passo seguinte na simulação foi variar a temperatura a partir de 100K até 3000K em acréscimos de 50K. A cada variação de temperatura de 50K é realizado inicialmente 5.001 passos de tempo, Δt , para agitar o sistema, e em seguida é fornecido ao sistema mais 50.001 Δt para que este possa "termalizar", ou seja, ficar em equilíbrio térmico, sem flutuação de temperatura e energia significativa. Os parâmetros utilizados no potencial, bem como, o raio de corte r_{cut} , os expoentes η_{ij} e as constantes λ , ζ , podem ser visualizados na figura 5.2. A pressão é constante e igual a $P = 0$ durante toda esta primeira etapa da simulação. Este processo que inclui a aplicação de temperatura foi feito no *ensemble isoentálpico-isobárico* (N, P, H) e os cálculos das médias estatísticas foram realizadas no *ensemble microcanônico* (N, V, E), cada aplicação de temperatura foi executado com 50001 passos de tempo.

A partir das trajetórias do espaço de fase, as propriedades estruturais e dinâmicas desse sistema, podem ser apresentadas através da função correlação de pares $g(r)$, número de coordenação $c(r)$ e função densidade de estados vibracionais $G(w)$, respectivamente.

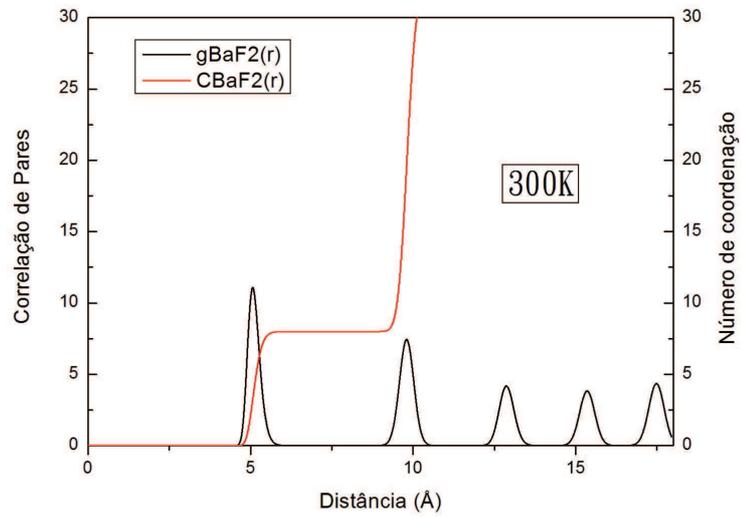


Figura 5.3: Correlação de pares e número de coordenação à 300K.

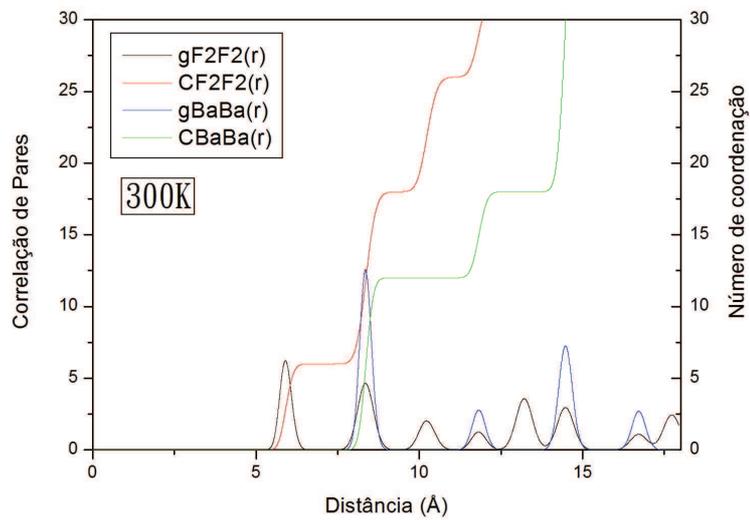


Figura 5.4: Correlação de pares e número de coordenação à 300K de cada íon.

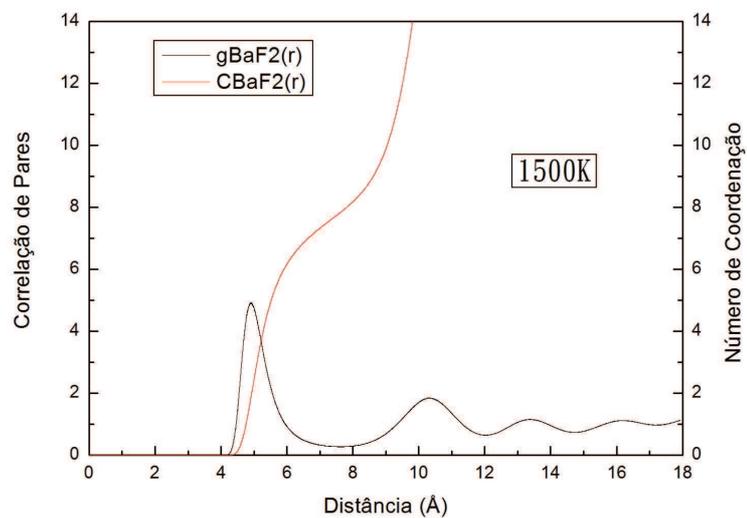


Figura 5.5: Correlação de pares e número de coordenação à 1500K.

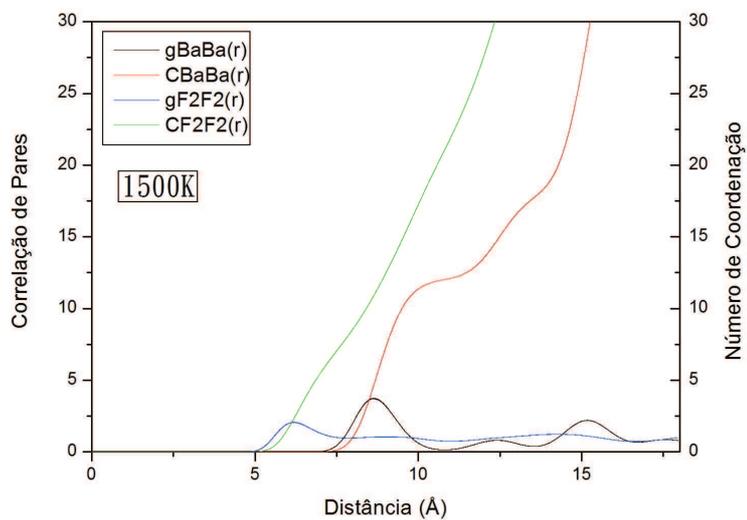


Figura 5.6: Correlação de pares e número de coordenação à 1500K de cada íon.

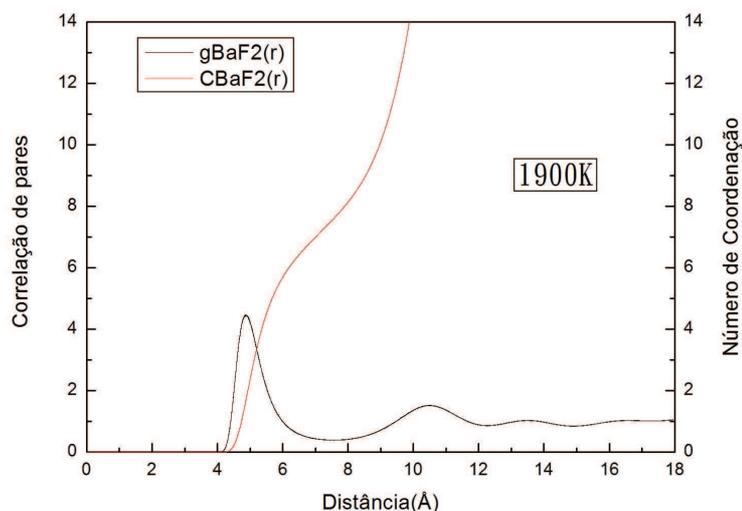


Figura 5.7: Correlação de pares e número de coordenação à 1900K.

A figura 5.3 mostra o arranjo inicial da rede cristalina, conforme a função correlação de pares e o número de coordenação quando a temperatura atinge o valor de 300K. O primeiro pico bem definido é típico dos sólidos. As distâncias entre os picos correspondem as distâncias adequadas entre os sítios de íons em uma estrutura regular de fluorita [50] [36]. Após uma análise simples no *Origin*, pôde-se verificar que o número de primeiros vizinhos a temperatura de 300K é de 6 átomos (veja o lado direito da figura). Apresentando portanto, o primeiro pico correspondente no gráfico. Embora os segundos vizinhos sejam mais átomos, porém, a distância desses em relação ao átomo de referência é maior do que dos primeiros vizinhos, por isso seu pico é menos pronunciado.

Na figura 5.4 é apresentado as funções de correlação de pares e número de coordenação de cada íon, neste caso, Ba (Bário) e F (Flúor) em $T = 300K$, mostrando de forma mais clara a posição de cada átomo e em comparação um com o outro no arranjo da célula de DM.

As figuras 5.5 e 5.7 mostram as novas funções de correlação, $g(r)$ ou FDR como

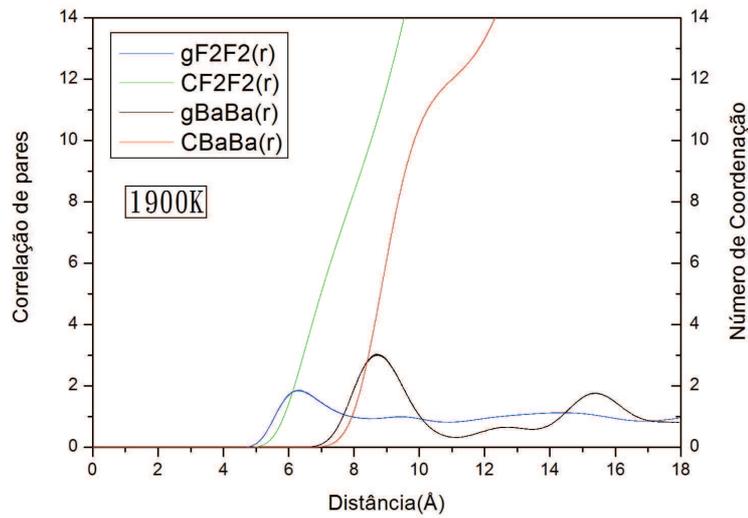


Figura 5.8: Correlação de pares e número de coordenação à 1900K de cada íon.

é descrita também em outras literaturas (seção 3.4.2 dessa dissertação), e número de coordenação, $c(r)$ do BaF_2 para as temperaturas de 1500K e 1900K respectivamente. De forma análoga feita a temperatura de 300K, é mostrado nas figuras 5.6 e 5.8 a relação entre a probabilidade de encontrar cada átomo, Bário e Flúor, em uma dada posição e seus números de coordenação nas temperaturas de 1500K e 1900K, respectivamente. Após mais alguns passos de tempo Δt , e acréscimos de temperatura de 50K foi possível obter tais curvas.

Nota-se que os picos se suavizam devido ao aumento de temperatura, já que os átomos estão mais agitados e vibram em posições fora do equilíbrio. À medida que essa distância aumenta, a função se aproxima de 1, visto que a probabilidade de se encontrar um átomo no sistema em estudo passa a ser muito próxima à probabilidade de se encontrar um átomo em um sistema aleatoriamente distribuído [28]. No entanto, note que conforme a temperatura aumenta apenas o primeiro pico continua mais pronunciado, pois como já foi dito anteriormente é o pico responsável a caracterizar os primeiros vizinhos da

rede, enquanto que os outros picos ficam cada vez mais achatados (arredondados) com o aumento da temperatura, devido as vibrações térmicas mais ativas do íons perto dos centro dos sítios do cristal.

De maneira análoga foi feito aos gráficos seguintes. No que diz respeito aos primeiros vizinhos, obtivemos a temperatura 1500K, 7 átomos, e a 1900K, 8 átomos.

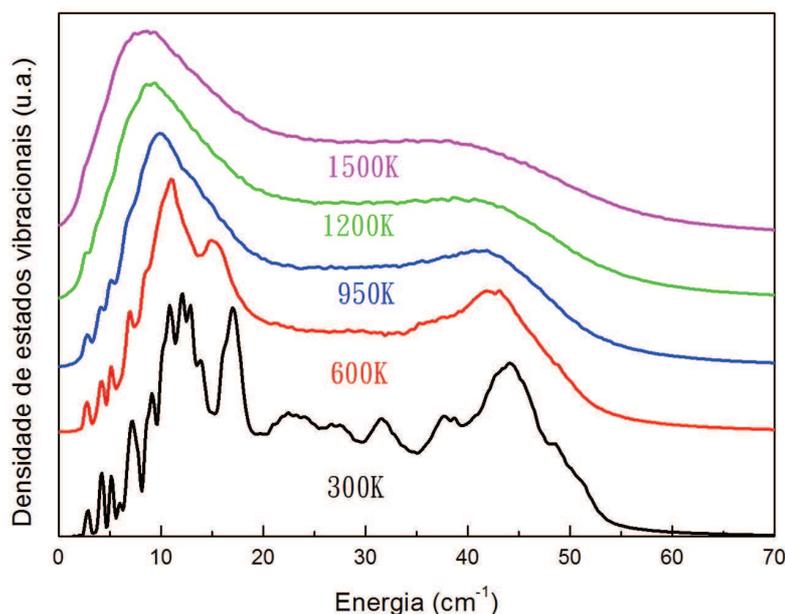


Figura 5.9: Efeito do aumento de temperatura na função densidade de estados vibracionais.

O efeito da temperatura sobre a densidade dos estados vibracionais, ou seja, efeitos anarmônicos, é mostrado na figura 5.9, que exibe $G(w)$ para cinco temperaturas diferentes com pressão igual a zero. Observa-se que, com o aumento da temperatura, ocorre um deslocamento dos picos característicos da estrutura. A "suavização" e a sobreposição das bandas acústicas e ópticas é descrita, um comportamento observado na maioria dos materiais [51]. Partindo então, das curvas da densidade de estados vibracionais à pressão

Temperatura (K)	pico 1	pico 2	pico 3	pico 4
300	4,250	9,125	11,000	43,750
600	6,875	10,750	14,875	41,750
950	7,000	11,000	15,000	41,750
1200	7,000	10,875	15,500	41,750
1500	7,000	11,000	14,875	41,625

Figura 5.10: Posições dos picos de $G(w)$ relacionados com a variação de temperatura.

constante e igual a zero, $P = 0$, é escolhido arbitrariamente, no próprio *Origin* quatro picos para cada temperatura imposta ao sistema a saber, 300K, 600K, 950K, 1200K e 1500K, apresentados na figura 5.10. Descrevemos então de forma análoga o comportamento "linear" das frequências do coeficiente de temperatura $(\frac{\partial\omega}{\partial T})_P$, mostrado no gráfico da figura 5.11 a partir dos picos escolhidos (citados ainda pouco).

O estudo da influência da aplicação de pressão no composto BaF_2 , foi realizado com o sistema mantido a temperatura fixa de 300K para. O potencial utilizado é o mesmo para a observação dos efeitos da temperatura enunciado no capítulo 5, equação (5.7), com os mesmos parâmetros, podendo ser visualizados na figura 5.2. O sistema é inicializado em uma estrutura cúbica do tipo fluorita e a variação da pressão no sistema obedece incrementos de 0,5GPa, partindo do primeiro valor fornecido ao sistema igual a zero, $P = 0GPa$, até o valor desejado, $P = 3GPa$, no nosso caso. Ao se variar cada valor de pressão variamos também os passos de tempo Δt . Primeiro deixamos o sistema variar com um passo de tempo igual a 5001 Δt , este processo foi feito no *ensemble isoentálpico-isobárico*. O segundo passo foi deixar o sistema termalizar em mais 50001 passos de tempo, as equações de movimento foram integradas e os cálculos das médias estatísticas foram realizadas no *ensemble microcanônico*. O número de partículas permaneceu o mesmo, a saber 500 de Ba e 1000 de F.

A figura 5.12 corresponde a posição de quatro picos escolhidos a cada valor de pressão, entre 0,0 e 3,0 GPa, da curva da figura 5.14. A partir desses dados é possível descrever o

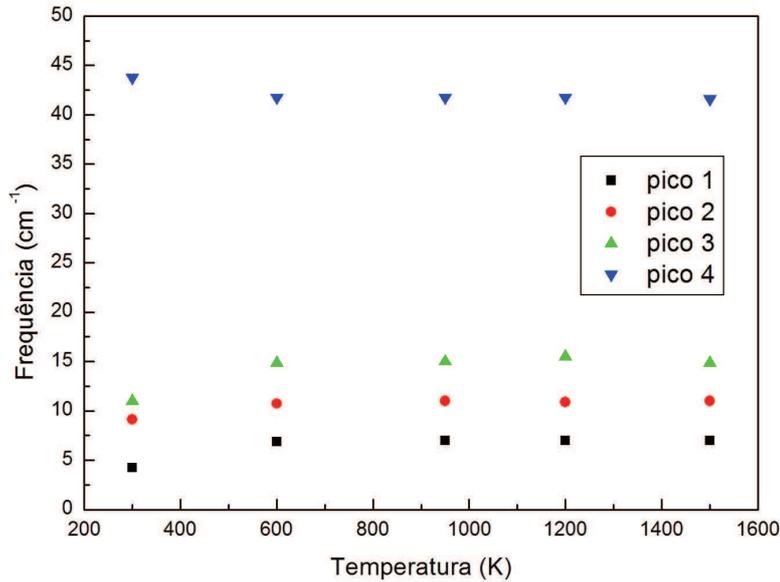


Figura 5.11: Picos de $G(w)$ relacionados à temperaturas escolhidas "aleatoriamente".

comportamento "linear" (inclinação da reta 5.13) da frequência do coeficiente de pressão $(\frac{\partial\omega}{\partial P})_T$. O que se percebe no gráfico de $G(w)$ por Energia com a temperatura mantida em 300K é que quanto mais se aplica pressão hidrostática, ou seja, quanto mais o sistema sofre compressão, mais se divide (separa) as bandas acústica e óptica (veja capítulo 4 de [34]), aumentando assim a energia de *gap* entre as bandas.

No decorrer da simulação, ao se observar o gráfico da dependência da energia E pela temperatura T , na qual o sistema imposto, de 300K até 3000K, percebe-se que há uma (primeira) transição de fase (fase superiônica) em $T_s = 1271,75K$ significando a fusão do Flúor e corresponde a energia de $-4,4406eV$ que pode ser vista pela interseção das linhas pontilhadas verde e vermelha na figura. Após alguns passos de tempo a mais, a simulação mostra a fusão do Bário em aproximadamente $T_f = 1973,56K$ com energia de $-4,1191eV$, que indica a fusão completa do nosso sistema em estudo e a transição de fase sólido-líquido, ou seja, a temperatura de fusão, T_f , do BaF_2 .

Pressão (GPa)	pico 1	pico 2	pico 3	pico 4
0,0	7,125	13,000	17,250	44,375
0,5	7,250	12,375	17,750	44,625
1,0	9,625	12,75	18,125	45,625
1,5	10,750	13,000	18,500	46,125
2,0	11,000	13,250	19,000	46,250
2,5	11,250	14,000	19,250	46,750
3,0	7,875	11,250	19,625	47,500

Figura 5.12: Posições dos picos de $G(w)$ a medida que a pressão é variada no sistema.

Para comprovar que em certa temperatura, neste caso em 1900K, apenas um tipo de átomo (Flúor) difunde primeiro, ou seja, tem uma T_f (temperatura de fusão) diferente e menor que a do outro (Bário), mostramos na curva que pode ser vista na figura 5.16 para melhor mostrar este acontecimento. Pode-se comprovar tal acontecimento através dos movimentos (trajetórias) dos íons do fluoreto de Bário, BaF_2 , para várias temperaturas apresentado na Fig 5.17. Mostrando portanto que mesmo em uma certa temperatura o Bário continua vibrando (oscilando) em sua posição de equilíbrio, enquanto que o Flúor começa a difundir com os vizinhos dos sítios mais próximos muito antes do Bário, uma diferença de 700K aproximadamente.

A comparação do resultado dos movimentos de cada íon neste estudo, pode ser vista na figura 5.18 que está em concordância com o encontrado na literatura (fig. 5.17), onde é mostrado o percurso que determinados átomos (escolhidos sem qualquer preferência) realizam conforme a temperatura sofre variação, em valores antes e depois da temperatura de fusão superiônica.

O resultado encontrado é satisfatório visto que o valor da temperatura de transição da fase superiônica (observe a figura 5.15), T_s está bem próxima do valor encontrado na literatura [36], [39], onde foi determinado o valor de 1300K em [52] e em outro artigo temos os dados de: $T_s = 1250K$ e , e outra transição em $T = 1780K$, que é o valor de T_f [50]. Este último valor, ou seja, o resultado de T_f não está num resultado tão bom

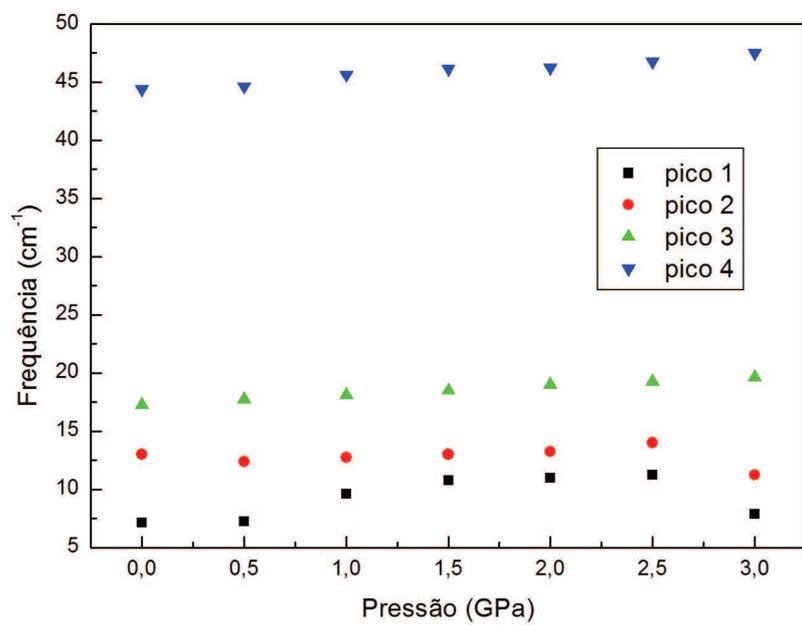


Figura 5.13: Picos de $G(w)$ relacionados às pressões escolhidas "aleatoriamente".

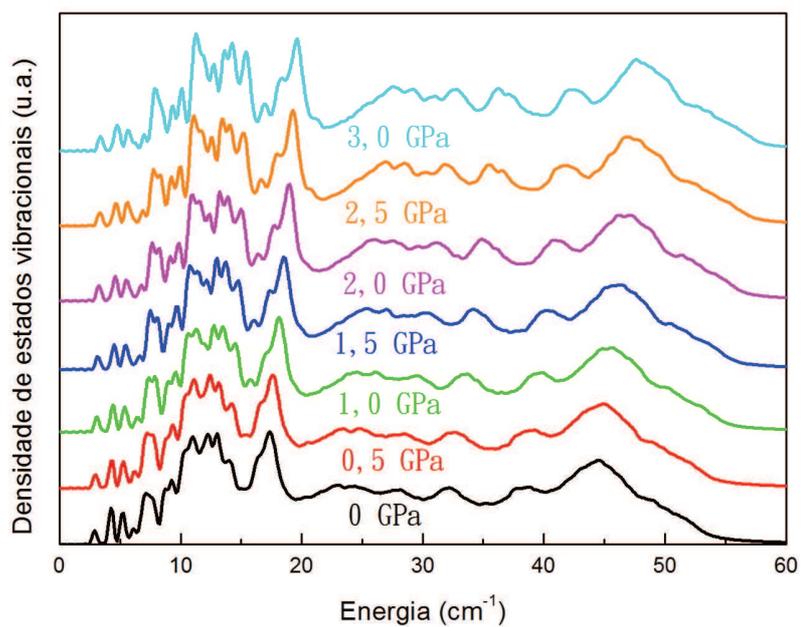


Figura 5.14: Efeito da pressão hidrostática na função densidade de estados vibracionais.

quanto o da fase superiônica (fusão do Flúor), o que deve significar alguma oscilação (falha na simulação) não esperada após a transição do Flúor, que pode-se notar na figura 5.19 entre os valores de temperatura de 1400K a 1800K, porém é um resultado razoável.

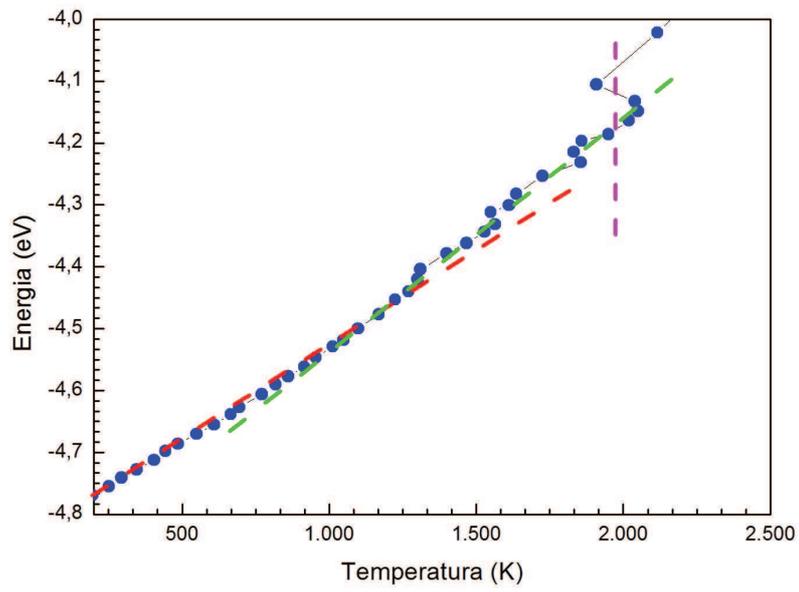


Figura 5.15: A transição de fase superiônica, marcada pelas linhas pontilhadas verde e vermelha.

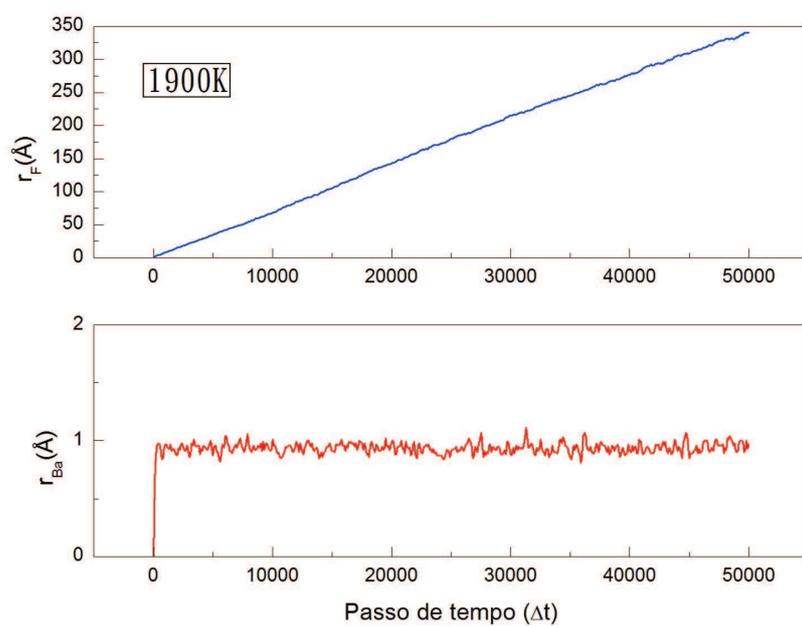


Figura 5.16: Difusão do Fluoreto.

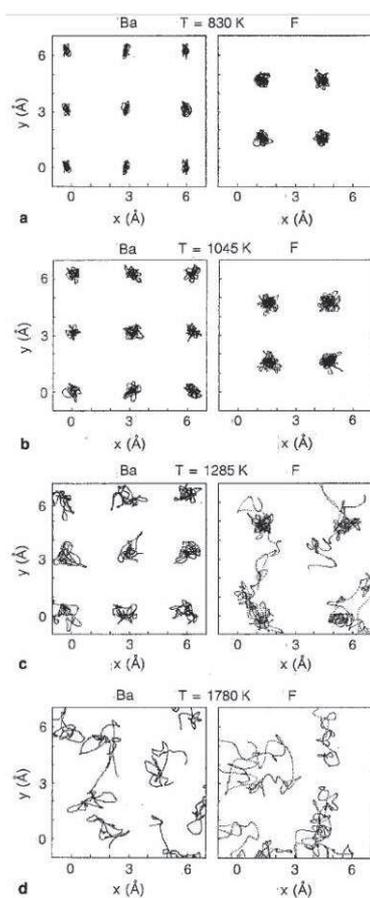


Figura 5.17: Trajetórias dos íons para o BaF_2 simulado em várias temperaturas: **a.** e **b.** Fase de baixas temperaturas; **c.** Fase superiônica para alta temperatura; **d.** Composto fundido [50] [36].

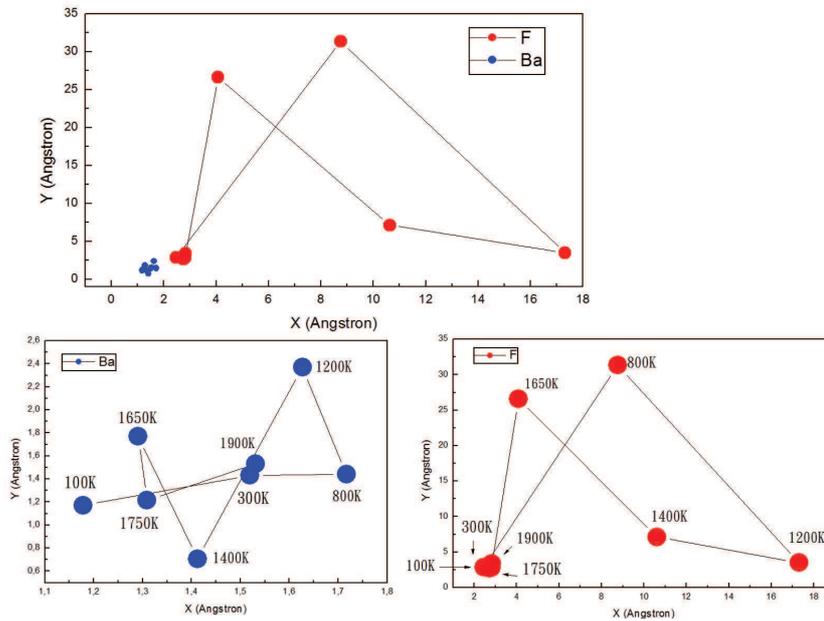


Figura 5.18: Movimento dos átomos conforme o aumento de temperatura, antes e após a fusão superiônica.

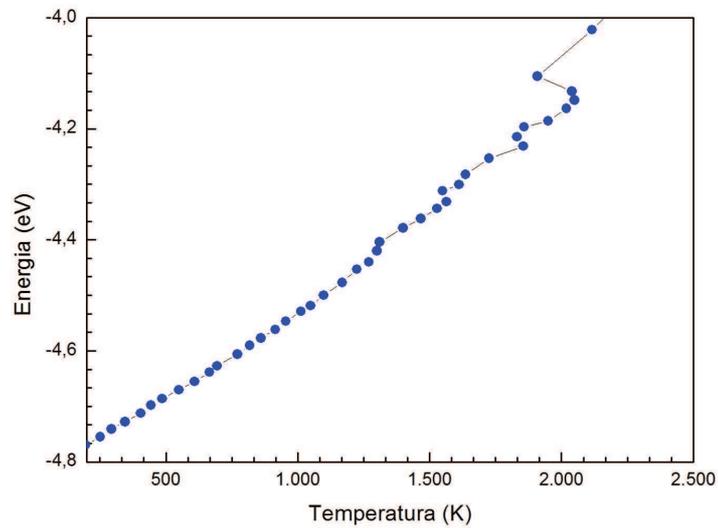


Figura 5.19: Simulação da evolução da energia por temperatura do sistema.

Capítulo 6

Conclusão

Após o teste de pelo menos seis modelos para a obtenção do resultado mostrado no capítulo anterior foi possível escolher o que mais se aproximava com o resultado experimental. Essa escolha não é assim tão fácil, na verdade diz-se que "calibrar o potencial de interação", ou seja, ajustar cada parâmetro, é o coração da simulação em DM, por isso deve-se um extremo cuidado e paciência para isto. De uma maneira geral, a técnica de simulação utilizada, aliada ao potencial adequado, é uma ferramenta poderosa na descrição das propriedades físicas das transições de fase de um sistema.

Nessa dissertação, a partir de um potencial proposto, neste caso de Vashishta-Rahman, foram apresentados resultados acerca das propriedades estruturais e dinâmicas da transformação estrutural induzidas por temperatura do BaF_2 , utilizando como método de simulação, a dinâmica molecular. Nessa fase inicial, a pressão foi considerada uma variável constante e de módulo igual a zero. Foi utilizado o *ensemble isoentálpico-isobárico* para estudar as modificações estruturais sofridas pelo composto, pelo fato deste *ensemble* permitir mudanças no volume da célula, e o *ensemble micro-canônico* para o cálculo das médias estatísticas. Foi possível avaliar e confirmar a estrutura do composto BaF_2 como cúbica e do tipo fluorita por apresentar a função de correlação de pares $g(r)$ típica para sólidos desse tipo e seus específicos número de coordenação $c(r)$. Foram analisados os efeitos da temperatura ao se investigar a função densidade de estados vibracionais $G(w)$,

de forma a concordar com dados experimentais já demonstrados, no que diz respeito ao deslocamento dos picos característicos da estrutura. A partir da função $G(w)$, também foi analisado o comportamento da frequência com a temperatura. Depois da análise da variação da temperatura, levamos o sistema a variar com a pressão enquanto que o sistema foi mantido a uma temperatura igual a 300K.

Com a variação da pressão a um valor constante de temperatura (já mencionado) foi possível verificar a influência, dessa vez, da pressão no sistema. Foram, portanto, analisadas também, a função densidade de estados vibracionais $G(w)$ e a dependência da frequência com os valores de pressão especificados no trabalho.

Os valores obtidos das temperaturas da fase superiônica e da fusão e suas respectivas transições de fase nas figuras 5.15, 5.19 são resultados satisfatórios pois estão próximos dos encontrados na literatura. Os passos de tempo Δt foram sempre os mesmos para a termalização do sistema.

Futuramente, pode-se propor outros objetivos a partir deste trabalho, como investigar as mudanças de estrutura do BaF_2 para outras estruturas diferentes da sua fase estável (cúbica) em condições ambientes, como por exemplo a fase ortorrômbica e hexagonal [2] dentre outras [1], assim como outras grandezas que possam caracterizar a transformação estrutural, como, por exemplo: o fator de estrutura e distribuição angular.

Referências

- [1] Dorfman, S. M., Jiang, F., Mao, Z., Kubo, A., Meng, Y., Prakapenka, V. B., and Duffy, T. S.; Physical Review B 81, 174121 (2010).
- [2] Jiang, H., Pandey, R., Darrigan, C., e Rérat M.; First-principles study of structural, electronic and optical properties fo BaF₂ in its cubic, orthorhombic and hexagonal phases.; J. Phys.: Condens. Matter 15, 2003.
- [3] Sata N., Eberman, K., Eberl K., e Maier J.; 2000, Nature 408 946.
- [4] Geller S.; Solid Electrolytes, Topics in Appl. Physics, Vol. 21, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1977.
- [5] Elias M. B.; Espalhamento Rahman dependente da temperatura no condutor super-iônico β -Eucryptite, Dissertação de Mestrado, Unicamp, 1980.
- [6] Flynn C. P.; Point Defects and Diffusion, Claredon Press, Oxford, 1972.
- [7] http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=diffusion_in_alloys.
- [8] Souto, S. P. A.; Ressonância magnética nuclear em condutores suoeriônicos de estrutura fluorita; Dissertação de Mestrado, São Carlos, SP, 1990.
- [9] www.en.wikipedia.org/wiki/Barium_fluoride.
- [10] Richards P. M.; Phys. Rev. B18, 6358, 1978.

- [11] Gobato Y. G.; Dissertação de mestrado, Instituto de Química e Física, São Carlos, USP, 1989.
- [12] Réau J. M; Delmas C.; Hagenmuller P.; Solid electrolytes, ed. P. Hagenmuller e Van Gool W., Academic Press, London e New York, 1978.
- [13] Godenough J. B.; Solid electrolytes, ed. P. Hagenmuller e Van Gool W., Academic Press, London e New York, 1978.
- [14] Dell, R. M. e Hooper A.; Solid electrolytes, ed. P. Hagenmuller e Van Gool W., Academic Press, London e New York, 1978.
- [15] Wang, D. Y., Park, D. S, Griffith J. e Nowick A. S.; Solid State Ionics, 2, 95, 1981.
- [16] Laranjeiras, C. C., Chiappin, J. R. N., "A construção de uma teoria de ensembles: Antecedentes em Maxwell e Boltzman ", Revista Brasileira de Ensino de Física, v.30, n.1, 1601, (2008).
- [17] Salinas, S. R. A., Introdução a Física Estatística, Edusp, 2005, 2ª edição.
- [18] Maciel, S. G., TCC, "Introdução à Mecânica Estatística Quântica: Estudos sobre o operador densidade ", 2007.
- [19] Lebowitz, J., "Modern Ergodic Theory, Physics. Today, 23, 1973.
- [20] Parrinelo M., Rahman A.; Crystal structure and Potentials: A Molecular-Dynamics study, v.45, n.14, 1196, Phy. Rev. Let., 1980.
- [21] Andersen, H.C.; J.Chem. Phys. 72,2384 (1980).
- [22] Mota, D. dos S.; Dissertação de Mestrado, Propriedades Estruturais e Dinâmicas da Transição de Fase Induzida por Temperatura e pressão do $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$: Um estudo por Dinâmica Molecular, 2009.

- [23] Pereira, Q. C. C.; Estrutura Cristalina e Potencial de Pares: Um estudo por Dinâmica Molecular, 2010.
- [24] Lebowitz, J. L., Percus, J. K., e Verlet, L.; Phys. Rev. 153(1), 250 (1967).
- [25] http://pt.wikipedia.org/wiki/Teorema_do_virial.
- [26] http://pt.wikipedia.org/wiki/Princípio_da equipartição_da_energia.
- [27] Oliveira, R. de C. M. T.; Dissertação de mestrado. "Transformação estrutural induzida por pressão: Um estudo via Dinâmica Molecular ", Ufam, 2002.
- [28] Silva, L. T.; Dissertação de Mestrado, Estudo Teórico de Propriedades Moleculares e Termodinâmicas do Tetrahidrofurano e do Tetrahidropirano, 2007.
- [29] Vashista, P.; Kalia R.K.;Rino, J. P.; Ebbsjo, I.;Phys. Rev. B 1990, 41, 12197.
- [30] Allen, M. P., e Tildesley, D. J.; Computer simulation of liquids, Oxford, 1987.
- [31] Rino, J. P., Studart, N.; Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por Dinâmica Molecular, Quim. Nova, Vol 24, No. 6, 838-845, 2001.
- [32] Rino, J. P.; "Notas sobre simulação computacional ". 2001.
- [33] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Tensor>.
- [34] Kittel, C.; Introdução a Física do Estado Sólido, LTC, 2006.
- [35] Neto, J. B.; Mecânica Newtoniana, Lagrangeana e Hamiltoniana, editora Livraria da Física, SP, 2004, 1ª edição.
- [36] Ivanov-Shitz, A. K., Buchstab, A. S., Aityan, S. K., Kohler, H. H.; Molecular dynamics simulation of superionic conductor BaF₂, Appl. Phys. A 54, 251-257, 1992.
- [37] Scherer C.; Métodos computacionais da Física, Editora Livraria da Física, 2005.

- [38] Lima, B. R. M. , Dissertação de Mestrado, Propriedades vibracionais do ZnTe em altas pressões: Um estudo por Dinâmica Molecular, 2012.
- [39] Dubinin, A., Winkler, B., Knorr, K., e Milman, V.; Lattice dynamics and elastic properties of PbF₂ and BaF₂ from quantum mechanical calculations, EPJ B proofs, 2004.
- [40] Wentzcovitch, R. M.; Phys. Rev. B 44, 2358 (1981).
- [41] Vashishta, P ; Rahman, A.; Phys. Rev. Lett. 1978, 40,1337.
- [42] http://www2.ufpa.br/quimdist/disciplinas/quimica_inorganica_teorica/cap114_estrutura.pdf.
- [43] Morrison, M. A.; Estle, T. L.; Lane, Prentice-Hall; New Jersey, 1976.
- [44] Pauling, L; J. Am. Chem. Soc. 1927, 49, 765.
- [45] Pauling, L; The Nature of the Chemical Bond; 3rd Edition; Cornell University Press; New York, 1960.
- [46] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D.; Solid State Physics, Harcourt College Publishers, Copyrights © 1976 by Harcourt, Inc.
- [47] London, F.; Z. Physik 1930, 63, 245; Margeneau, H.; Phys. Rev. 1931, 38,747; Margeneau, H.; Rev. Mod. Phys. 1939, 11, 1.
- [48] Born, M.; Física Atômica; 4^a Edição; Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa, 1986; Apêndice XL.
- [49] Matos, M. J. de S.; Estudo das interações de Van der Waals no contexto da teoria do funcional da densidade e aplicações em nanoestruturas, Dissertação de mestrado, UFMG, 2009.
- [50] Ivanov-Shitz, A. K., Aityan, S. K.; Molecular dynamics simulation of superionic conductor BaF₂, Butll. Soc. Cat. Cien., Vol XII, Num 2, 1991.

- [51] Mota, R. C., Costa S. C., Pizani P. S, e Rino J. P., Molecular dynamics simulation of the structural and dynamical properties of crystalline BaO, Phys. Rev. B 71, 224114, 2005.
- [52] Butman, M. F., Smirnov, A. A., Kudin, L. S., Dabringhaus, H.; Srf. SCi. 489, 983 (2001).