

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

VIDROS: SÓLIDOS OU LÍQUIDOS?
UMA ANÁLISE VIA SIMULAÇÃO
COMPUTACIONAL

JOSÉ VITOR MICHELIN

São Carlos
Outubro/2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

VIDROS: SÓLIDOS OU LÍQUIDOS? UMA ANÁLISE VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

José Vitor Michelin

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Orientador: José Pedro Rino

São Carlos
Outubro/2019

Michelin, José Vitor

Vidros: Sólidos ou Líquidos? Uma Análise via Simulação Computacional
/ José Vitor Michelin. -- 2019.
154 f. : 30 cm.

Tese (doutorado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos,
São Carlos

Orientador: José Pedro Rino

Banca examinadora: Luis Gustavo Vieira Gonçalves, Sandra Cristina
Costa Prado, Adalberto Picinin, Leonardo Kleber Castelano

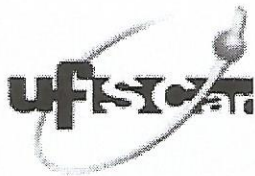
Bibliografia

1. Vidros. 2. Dinâmica Molecular. 3. Relaxação. I. Orientador. II.
Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325




UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS


Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

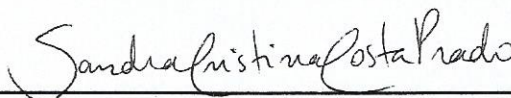
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato José Vitor Michelin, realizada em 10/10/2019:



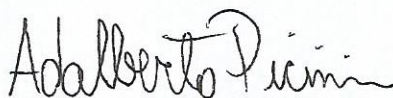
Prof. Dr. Jose Pedro Rino
UFSCar



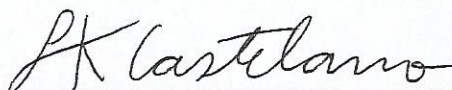
Prof. Dr. Luis Gustavo Vieira Gonçalves
UTFPR



Profa. Dra. Sandra Cristina Costa Prado
Fatec



Prof. Dr. Adalberto Picinin
UFSCar



Prof. Dr. Leonardo Kleber Castelano
UFSCar

*Este trabalho é dedicado a minha versão criança
que sonhava em ser cientista.*

"Não existe nada neste mundo que seja perfeito. Apesar de parecer uma frase banal, é uma verdade. Mesmo assim, os seres normais louvam a perfeição e anseiam por ela. Mas qual é o significado de algo perfeito? Nenhum. Nada. Nadinha. Eu tenho aversão a perfeição! Se algo for perfeito, não há nada acima disso. Não haveria espaço para a criação! Significa que não poderíamos usar a inteligência ou talento! Conseguem entender? A perfeição é uma desgraça

para nós, cientistas!" - Mayuri Kurotsuchi

*Kubo, T., **Bleach**, v. 35, cap. 306, p. 4-6 (2008)*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, o Professor José Pedro Rino, meus sinceros agradecimentos por todos esses anos de convívio científico, pela dedicação, sua paciência, ensinamentos e incentivos para a minha formação como pesquisador.

Aos meus pais, por toda a compreensão e apoio que sempre me deram e que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho.

Aos muitos amigos que conviveram comigo em todos esses anos de vida acadêmica e aos companheiros de sala, pelos bons momentos juntos, cafés e risadas.

À Buda Shakyamuni, que sempre foi minha fonte de sabedoria e motivação.

À todos aqueles que contribuíram, direta e indiretamente, para a realização desse trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos e apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Durante muitos séculos, houve diferentes definições do que seria o vidro, essa discussão persiste até os dias atuais. O vidro é um material sólido ou um líquido? Neste trabalho, pretendemos responder essa pergunta através de simulações computacionais das principais propriedades dos materiais sólido cristalino, líquido e vidro, comparando seus comportamentos e resultados. Estudamos quatro tipos de modelos de materiais, silício (Si), zircônio (Zr), sílica (SiO_2) e uma liga de $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$. Mostramos que existe uma mudança física no processo de transição entre o líquido super-resfriado e o vidro, o qual relaciona a alta viscosidade que o vidro possui com o tempo de relaxação. Baseados em nossos resultados, afirmamos que o vidro não é um sólido nem um líquido, ele é um estado da matéria único, então criamos uma nova definição para ele: Vidro, dentro de uma escala de tempo humano, é um estado físico da matéria com estrutura globalmente amorfa, contendo núcleos organizados em médias distâncias atômicas espalhados em seu interior. Ele possui uma temperatura chamada de transição vítrea, onde a ergodicidade é quebrada cineticamente. Abaixo dessa temperatura, o tempo de relaxação e a viscosidade crescem infinitamente, dando ao material uma rigidez mecânica. Esse estado da matéria não é estável termodinamicamente, o que faz com que ele relaxe espontaneamente com o passar do tempo, tendo o cristal como seu destino final em um limite de tempo muito grande.

Palavras-chaves: vidro, relaxação, transição vítrea, cinética.

ABSTRACT

For many centuries there were different definitions of what glass would be, this discussion persists to current days. Is glass a solid or liquid material? In this work, we answer this question through computational simulations of the main properties of the crystalline solid, liquid and glass materials, comparing its behavior and results. We studied four types of materials models, silicon (Si), zirconium (Zr), silica (SiO_2) and alloy of $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$. We have shown that there is a physical change in the process of between the supercooled liquid and the glass, which relates the high viscosity that the glass has with the relaxation time. Based on our results, we affirm that glass does not is a solid nor a liquid, it is a state of matter unique and we create a new definition for it: Glass, within a human time scale, is a physical states of matter with a globally amorphous structure, containing nuclei organized at medium atomic distances throughout the material. It has a temperature called the glass transition, where ergodicity is broken kinetically. Below this temperature, the relaxation time and viscosity increase infinitely, giving the material mechanical rigidity. This state of matter is not thermodynamically stable, which causes it to relax spontaneously over time, with the crystal as its final destination over a very large time limit.

Keywords: Glass, relaxation, glass transition, kinetics.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Esboço da trajetória do movimento de uma partícula em (a) um sólido caracterizado pelo movimento vibracional em sua posição de equilíbrio, e em (b) um líquido onde, além do movimento vibracional, existe o movimento translacional.	5
2.2	Esquema de uma deformação por cisalhamento	6
2.3	Logaritmo da viscosidade vs. inverso da temperatura reescalada por T_g para muitas substâncias. Nesta representação, um comportamento puramente de Arrhenius aparece como uma linha reta. Isso é típico de formadores de vidro fortes. Por outro lado, o aumento mais acentuado de super-Arrhenius de η corresponde a formadores de vidro frágeis. (Figura retirada da referência [30].)	11
3.1	Representação esquemática do panorama da energia potencial. O relaxamento- β está relacionado com o movimento do átomo na estrutura formada pelo seus vizinhos. A relaxação- α é a configuração local com menor energia potencial. Figura adaptada da Ref.[61].	18
3.2	Transição vítrea. Em (a) os possíveis caminhos que o líquido pode tomar ao ser resfriado, em (b) o ponto T_g encontrado pela intersecção das curvas do líquido super-resfriado e vidro, e em (c) os diferentes pontos de T_g criados por diferentes taxas de resfriamentos.	21

3.3	Calor específico vs temperatura na dinâmica da transição vítrea. Abaixo de T_g , o sistema não possui tempo suficiente para ser ergótico. Figura adaptada da Ref. [18].	21
3.4	Arranjos atômicos (a) ordenado de um cristal, (b) amorfo de um vidro, e (c) aleatório de um líquido.	23
3.5	Estrutura random close packed retirado da Ref. [77].	25
4.1	(a) Célula unitária cristalográfica de uma estrutura de diamante. (b) Vetores primitivos da rede FCC e os dois átomos em escuro que originam as duas FCC. Figura retirada da Ref. [83].	30
4.2	(a) Unidade tetraedral de SiO_4 . (b) Encadeamento de unidades tetragonais. (c) Emparelhamento de cadeias de SiO_4 . (d) Rede cristalina formada por emparelhamentos de unidades SiO_4 em arranjos hexagonais do quartzo- α	32
4.3	(a) Célula unitária cristalográfica de uma estrutura HCP em projeção 3D. (b) HCP em projeção 2D. A estrutura hexagonal é formada por células retangulares destacadas pela linha azul. Figura retirada da Ref. [83].	34
4.4	(a) Célula unitária B_2 (BCC) e (b) a rede cristalina da liga metálica de ZrCu.	37
5.1	Flutuações da pressão do sistema de silício sob aquecimento em função do número de passos de tempo.	39
5.2	Curvas da entalpia em relação a variação da temperatura para (a) Si, (b) Zr, (c) SiO_2 e (d) ZrCu.	41
5.3	Calor específico a volume constante, C_V , para os cristais e vidros de (a) Si, (b) Zr, (c) SiO_2 e (d) ZrCu. Os C_V dos vidros são maiores do que os dos cristais devido ao excesso de graus de liberdade (maiores energias internas e entropia configuracional) que os vidros ainda carregam de suas fases líquidas progenitoras. As retas setas apontam para as temperaturas de Debye.	46

-
- 5.4 Densidades em diferentes fases e temperaturas para (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu. As densidades dos vidros são inferiores aos dos sólidos cristalinos, porém muito superiores aos das fases líquidas. Exceto no caso do Si, onde o material contraí (ao invés de expandir) ao ser derretido. As retas azuis e vermelhas mostram as temperaturas de T_g e T_m , respectivamente. 47
- 5.5 Funções de distribuições radiais, $g(r)$, do cristal, líquido, líquido super-resfriado e vidro para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu. Comprovamos, conforme abordado na Seção 3.5, que os vidros são estruturalmente muito semelhantes aos líquidos. Várias unidades estruturais unitárias são agrupadas e não são dispostas organizadamente, criando uma fase desordenada a partir de médias distâncias. 51
- 5.6 Distribuição do números de vizinhos para as diferentes fases do (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu. O vidro possui números de primeiros vizinhos (unidade estrutural unitária) semelhantes ao dos cristais, exceto para o Si devido as limitações do potencial de SW em reorganizar a configuração atômico partindo do líquido. A diminuição da quantidade e o surgimento de outras frações se deve a maior entropia configuracional e energia interna que os vidros possuem em relação ao cristal. 52
- 5.7 Snapshot do CNA e CNP para o silício do cristal, vidro e líquido super-resfriado em diferentes temperaturas. 55
- 5.8 Snapshot do CNA e CNP para o zircônio do cristal, vidro e líquido super-resfriado em diferentes temperaturas. 56
- 5.9 Snapshot do CNP para a sílica do cristal, vidro e líquido super-resfriado em diferentes temperaturas. 57
- 5.10 Snapshot do CNA e CNP para a liga de zircônio e cobre do cristal, vidro e líquido super-resfriado em diferentes temperaturas. 58

- 5.11 Funções de autocorrelações de velocidades, $Z(t)$, do cristal, líquido, líquido super-resfriado e vidro para o (a) Si, (b) Zr, (c) átomos de Si do SiO_2 , (d) átomos de O do SiO_2 , (e) átomos de Zr do ZrCu e (f) átomos de Cu do ZrCu. Para curtos períodos de tempo, as velocidades das partículas/átomos no interior do vidro estão autocorrelacionadas, exatamente como ocorre no cristal. Mas com o passar do tempo, a descorrelação ocorre muito rapidamente, como acontece nos líquidos. 61
- 5.12 Densidade de estados vibracionais, $G(\omega)$, para os estados sólido, líquido, líquido super-resfriado e vidro do (a) Si, (b) Zr, (c) átomos de Si do SiO_2 , (d) átomos de O do SiO_2 , (e) átomos de Zr do ZrCu e (f) átomos de Cu do ZrCu. 64
- 5.13 Deslocamento quadrático médio, $\langle R^2(t) \rangle$, para o cristal, líquido e líquido super-resfriado e o vidro para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO_2 e (d) ZrCu. Para longos períodos de tempo, os líquidos apresentam um regime difusivo representado por um crescimento linear nas curvas, enquanto que nos cristais temos um valor constante devido os átomos estarem presos na rede cristalina. Os vidros tem um DQM semelhante ao do cristal, revelando a falta de mobilidade atômica. 67
- 5.14 Coeficiente de autodifusão, D , em função da temperatura recíproca para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO_2 e (d) ZrCu. As retas azuis mostram as temperaturas de fusão. 69
- 5.15 Função de autoespalhamento intermediário incoerente, F_s . (a) Si, da esquerda para a direita, para o líquido em 3300K, 3000K e 2700K, para o líquido super-resfriado em 1900K, 1600K e 1300K e para o vidro em 800K e 500K. (b) Zr, da esquerda para a direita, para o líquido em 2200K, 2000K e 1800K, para o líquido super-resfriado em 1400K, 1200K e 1000K e para o vidro em 600K e 400K. (c) SiO_2 , para o líquido em 5400K, 5000K e 4600K, para o líquido super-resfriado em 3500K, 3000K e 2500K e para o vidro em 1000K. (d) ZrCu, para o líquido em 2400K, 2200K e 2000K, para o líquido super-resfriado em 1400K, 1200K e 1000K e para o vidro em 600K e 400K. As linhas tracejadas separam as funções em diferentes fases. 71

-
- 5.16 Fator de não exponencialidade para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu. O expoente β diminui quando a temperatura diminui, quanto mais frio o líquido super-resfriado, maior é o desvio de um relaxamento exponencial padrão. Em temperaturas mais altas o expoente se aproxima de 1, a estrutura de duas etapas da função de correlação desaparece e o relaxamento volta para uma exponencial simples. 74
- 5.17 Tempo de relaxação- α estrutural, t_r , para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu. Quanto menor a temperatura dos líquidos, maior é o tempo de relaxação. 76
- 5.18 Curvas de tensão-deformação para o o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu sob tração nos sólidos cristalinos e vidros. Todos os testes foram realizados em temperatura constante de 300K. Os vidros apresentam uma regime plástico mais evidente que os cristais. A tensão necessária para quebrar os vidros é bem menor do que para os cristais. 78
- 5.19 Curvas de tensão-deformação para o zircônio monocristal em diferentes temperaturas tracionado na direção \hat{z} 80
- 5.20 Snapshots do CNA e CNP para os cristais, em 300K, de Si, Zr mono e poli cristal, SiO₂ e ZrCu sob o efeito de uma tensão de tração unidirecional em \hat{x} . . . 83
- 5.21 Snapshots do CNA e CNP para os vidros, em 300K, de Si, Zr, SiO₂ e ZrCu sob o efeito de uma tensão de tração unidirecional em \hat{x} 84
- 5.22 Módulo de compressibilidade volumétrico (módulo de *bulk*), B, para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu. Os vidros apresentam altos valores de resistência elástica em comparação aos líquidos, porém, menores que os sólidos cristalinos. . 86
- 5.23 Funções de distribuições radiais, $g(r)$, para o (a) Zr e (b) SiO₂ com diferentes estruturas cristalinas em diferentes temperaturas. 88

5.24	Viscosidades de Green-Kubo e experimentais do (a) Si [152], (b) Zr [153], (c) SiO ₂ [154] e (d) ZrCu [155]. Conforme as temperaturas diminuem, os líquidos se tornam mais viscosos. Nos vidros, a viscosidade varia de uma a duas ordens de grandeza maior que no líquido em altas temperaturas. A incerteza associada a avaliação da contribuição dos erros nos cálculos numéricos e do tempo limite na integração da simulação podem ser a razão para as discrepâncias com os dados experimentais.	89
5.25	Comparação entre a viscosidade calculada pela relação de Green-Kubo e a calculada através da relação de Maxwell usando a relaxação estrutural para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO ₂ e (d) ZrCu. O gráfico sugere que, para os quatro sistemas, η e t_r possuem a mesma dependência com a temperatura. As diferenças entre as grandezas na região de baixas temperaturas deve-se à limitação numérica de integração, o que pode gerar erros.	91
5.26	Relação entre difusividade e tempo de relaxação, relação de Stokes-Einstein (SE), para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO ₂ e (d) ZrCu. Conforme a temperatura do líquido super-resfriado diminui e se aproxima de T_g , surge uma dinâmica heterogênea que dissocia a difusão e a relaxação.	93
5.27	Função de distribuição radial, $g(r)$, para o vidro de zircônio com o passar do tempo. O surgimento dos picos mostram que o sistema mudou de uma estrutura amorfa para uma configuração cristalina.	94
5.28	Snapshot do CNA e CNP para o vidro de zircônio com o passar do tempo.	96
5.29	Evolução da energia potencial durante a transição vidro-cristal do Zr com as condições NPT. A flecha aponta o início da cristalização.	97
A.1	Potencial deslocado para supressão da descontinuidade apresentada no raio de corte.	103
A.2	Sistema em equilíbrio mostrando que apesar de existirem flutuações microscópicas, os parâmetros macroscópicos se mantêm constantes.	104

A.3	Informação estrutural fornecido pelo $g(r)$. As cores representam as diferentes camadas de vizinhos e distâncias do átomo central.	109
A.4	Ilustração dos vizinhos comum usado no cálculo do parâmetro Q_i para a estrutura hcp. Figura retirada da referência [170].	111
A.5	Ilustração da função de espalhamento intermediário incoerente.	115
A.6	Curva teórica da tensão-deformação. O ponto A é o limite da região elástica e B o ponto de ruptura do material.	115
B.1	Fluxograma da Dinâmica Molecular.	118

LISTA DE TABELAS

3.1	Alcances de ordem estrutural atômica para os materiais.	16
4.1	Parâmetros da função potencial de Stillinger-Weber [84].	30
4.2	Parâmetros do potencial de Vashishta para o SiO ₂ [97].	33
5.1	Número de partículas, valores dos raios de corte (r_c), constantes de rede, número de células unitárias do <i>bulk</i> e tamanho inicial do sólido cristalino para os sistemas estudados.	39
5.2	Temperaturas de fusão (T_m) e de transição vítrea (T_g).	41
5.3	Quantidade de átomos na análise dos vizinhos comuns (CNA) para o zircônio.	45
5.4	Energias de ativação de autodifusão E_a obtidas por ajustes de mínimos quadrados dos resultados da simulação para a forma de Arrhenius nos líquidos e os valores experimentais.	66

SUMÁRIO

Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	xiii
1 Introdução	1
2 Líquidos Metaestáveis	4
2.1 Solidez e Fluidéz	5
2.2 Dinâmica nos Líquidos Super-Resfriados	7
3 Vidro - Um Material Enigmático	13
3.1 Definições Científicas dos Vidros	13
3.2 O Estado Vítreo da Matéria	16
3.3 O Panorama da Energia Potencial	18
3.4 A Transição Vítreo	19
3.5 A Estrutura dos Vidros	23
4 Materiais e seus Potenciais Interatômicos	26
4.1 Simulações Computacionais	26
4.2 Silício - Si	29

4.2.1	Potencial de 3-Corpos de Stillinger e Weber (SW)	29
4.3	Sílica - SiO ₂	31
4.3.1	Potencial de Interações Covalentes de Vashishta	32
4.4	Zircônio - Zr	34
4.4.1	Potencial do Átomo Embutido - Embedded Atom Model (EAM)	35
4.5	Liga de Zircônio e Cobre - Zr ₅₀ Cu ₅₀	36
4.5.1	Potencial do Átomo Embutido Otimizado - EAM	37
5	Resultados e Discussões	38
5.1	Propriedades Termodinâmicas	40
5.2	Propriedades Estruturais	48
5.3	Propriedades Cinéticas	59
5.4	Resistência à Deformação	77
5.5	Nucleação e Crescimento do Zircônio	94
6	Conclusões e Perspectivas Finais	98
A	Modelagem Computacional	102
A.1	Medidas de Observáveis	104
A.2	Propriedades Termodinâmicas	107
A.3	Propriedades Estruturais	108
A.4	Propriedades Cinéticas	111
A.5	Deformação de Corpos	114
B	Dinâmica Molecular	117
B.1	Integrador Numérico de Velocity-Verlet	118
B.2	Ensembles NVT e NPT	119
	Referências Bibliográficas	121

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Vidros são materiais amorfos que apresentam uma transição vítrea durante o resfriamento do seu líquido fundido [1, 2]. Materiais amorfos não possuem ordenamento para longas distâncias, ou seja, não possuem regularidade no arranjo das partículas\átomos que os constituem em uma escala maior que algumas vezes o tamanho da distância entre os átomos vizinhos. Praticamente quase todos os materiais cristalizam quando resfriados, ou seja, os átomos ficam arranjados em um padrão espacial regular chamado de rede cristalina. Um vidro é obtido se o líquido fundido for resfriado rápido o suficiente para evitar a cristalização. Se isso acontecer, os átomos são empacotados de modo aleatório similar ao estado líquido, sem ordenamento de longo alcance, característico dos materiais cristalinos [3].

Os vidros naturais são criados quando uma rocha derrete em alta temperatura e então rapidamente solidifica. Isto acontece quando a lava de vulcões em erupção entra em contato com a água fria de mares, oceanos ou rios, quando raios caem na areia de quartzo, ou quando meteoritos atingem a superfície da Terra. Os vidros também são possivelmente os materiais mais antigos feitos pelas mãos humanas, usado sem interrupção desde o início da história registrada. Ele tem sido essencial para o desenvolvimento da civilização moderna de hoje. Apresentando uma enorme versatilidade e propriedades únicas, o vidro tem sido responsável por inúmeros

avanços culturais e científicos, desde janelas até à fibra ótica. O ritmo da inovação do vidro está se acelerando, graças à profunda compreensão da física e química vítreas, combinada às modernas tecnologias. Embora a história humana não tenha nomeado uma “Idade do Vidro” na antiguidade, como fez com o bronze e o ferro, há inúmeras razões para se acreditar que essa era está por chegar [4]. O estudo dos materiais não cristalinos em Física, em particular de líquidos e vidros, constitui um enorme desafio do ponto de vista teórico, pois ainda existe muitos questionamentos da fenomenologia presente na formação desses materiais vítreos.

Diversas substâncias com diferentes composições químicas tem sido usadas para criar vidros de variados tipos e características, mostrando que a propriedade de formador vítreo não está relacionada com as propriedades das partículas\átomos, mas sim com um estado de agregação. Entender as propriedades físicas dos vidros e sua transição de um líquido super-resfriado para um “sólido” amorfo é um dos mais difíceis e ao mesmo tempo fascinantes desafios do nosso tempo. Por essa razão, existe uma enorme atividade científica nesse assunto, tanto via experimental, de teorias analíticas, quanto em simulações computacionais.

O vidro em igrejas muito antigas é mais grosso no fundo do que no topo, e esse fato levantou uma discussão muito intrigante por vários anos. A explicação que surgiu para o estranho formato dos vitrais foi de que o vidro é um líquido, e assim, ao longo de vários séculos, fluiu para o fundo. Isso não é bem verdade. Zanotto [6] mostrou que, de fato, os vidros das janelas podem fluir a temperatura ambiente, porém apenas por períodos incrivelmente longos, o que excede os limites da história humana. Nos tempos medievais, as vidraças eram muitas vezes feitas pelo processo chamado de vidro de coroa [4, 5]. Um pedaço de vidro derretido era enrolado, expandido, achatado e finalmente girado em um disco antes de ser cortado em painéis. As folhas eram mais grossas em direção ao centro que nas laterais do disco e geralmente eram instaladas com o lado mais pesado na parte inferior. A literatura, além de ser popularmente conhecido assim, trata os vidros como sendo materiais sólidos devido a sua rigidez. Porém, estruturalmente os vidros são semelhantes ao líquido e fluem com o tempo. Surge então o questionamento: **O vidro é um sólido ou um líquido?**

Simulações são baseadas em modelos computacionais de um sistema real (ou não) com o propósito de entender seu comportamento. A vantagem desta ciência é nos fornecer um labo-

ratório virtual possibilitando estreitar ainda mais a relação entre teoria e experimentação pela observação microscópica dos sistemas de estudo, além de não estarem limitadas a processos que ocorrem na natureza. Um método de simulação computacional muito utilizado, denominado Dinâmica Molecular (DM), gera uma parte do espaço de fase de um sistema a partir da solução numérica das equações de movimento. Para melhorar nossa compreensão dos vidros, conhecimentos na escala atômica são necessários. Embora os experimentos, especialmente as técnicas de imagem de alta resolução, possam fornecer dados muito bons, observações localizadas do momento da transição vítrea são muitas vezes impossíveis devido ao tempo limitado da resolução. As simulações computacionais são muito bem sucedidas em descobrir deformações, processos que governam a dinâmica e as relações estrutura-propriedade dos vidros.

O objetivo deste trabalho é justamente investigar as propriedades e características dos vidros em comparação as do sólido e do líquido. Os resultados das simulações serviram de base para discussão e argumentação com a finalidade de contribuirmos para a solução desse impasse. Nosso foco não é o processo de transição vítrea propriamente dito, mas o vidro já formado e assim entender o que é e como classificar o vidro em si. Foram estudados quatro tipos de vidros, dois criados por substâncias puras sendo elas o silício (Si) e o zircônio (Zr), e dois criados usando compostos que são a sílica (SiO_2) e uma liga metálica de zircônio e cobre ($\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$).

No Capítulo 2, mencionamos as principais diferenças entre um sólido e um líquido, descrevemos o processo de relaxação e a dinâmica dos líquidos formadores de vidro. No Capítulo 3, fazemos um levantamento das principais definições sobre o que é um vidro encontradas na literatura científica, são discutidos os tipos de ordenamento estrutural e as diferenças entre sólidos cristalinos, amorfos e vidros. Uma visão geral do fenômeno da transição vítrea é abordada, e também uma descrição dos principais modelos para representar a estrutura dos líquidos. No Capítulo 4, são apresentados os quatro materiais usados em nosso estudo (Si, Zr, SiO_2 e $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$) e os tipos de modelos de potenciais de interação usados. Os resultados das simulações são mostrados no Capítulo 5, onde também fazemos uma discussão sobre eles. No Capítulo 6, analisamos as informações obtidas, propomos um conceito geral para os vidros e concluímos o trabalho. As técnicas usadas para calcular as propriedades estudadas são descritas no Apêndice A, enquanto que a modelagem computacional da Dinâmica Molecular estão no Apêndice B.

CAPÍTULO 2

LÍQUIDOS METAESTÁVEIS

Quando um líquido é resfriado, ocorrem simultaneamente o aumento na taxa de cristalização e a diminuição na mobilidade atômica ou aumento na viscosidade [7]. Portanto, o vidro nasce quando é aplicado uma taxa de resfriamento suficientemente alta ao líquido, de modo a evitar o surgimento da fase cristalina. Essa transição líquido-vidro é um processo que pode ser entendido puramente no nível da dinâmica dos átomos/partículas dos líquidos.

Nos líquidos em baixa temperatura, a mobilidade dos átomos/partículas diminui, deixando-os presos por outros átomos mais próximos. Isso significa que, a mobilidade de um átomo também afeta a mobilidade dos átomos vizinhos. Conseqüentemente, a relaxação de um átomo é mais influenciada a ocorrer após seus vizinhos também relaxarem do que pela própria ação do tempo em si [8]. Portanto, a diminuição da temperatura torna muito lenta a dinâmica do sistema e então o líquido irá sofrer uma transição vítrea.

Neste capítulo, definimos conceitos gerais sobre o que é um material sólido cristalino e um líquido. Estes conceitos são particularmente importantes para podemos aplicar futuramente no vidro. Também revisaremos brevemente alguns fatos sobre a estrutura e a dinâmica de líquidos super-resfriados que influenciam na formação vítrea.

2.1 Solidez e Fluidez

Primeiro, antes de abordarmos o vidro, vamos começar diferenciando líquidos e sólidos. **Líquidos fluem, não possuem forma definida e não resistem a uma tensão de deformação; sólidos não fluem, possuem forma definida e exibem resistência em oposição à deformação** [9]. De fato, o coeficiente de auto-difusão dos sólidos são algumas ordens de grandeza menor que o dos líquidos. Por outro lado, a viscosidade dos líquidos são em torno de dez ordens de magnitude menor que a dos sólidos [9, 10]. Essas essenciais distinções estão associadas à natureza atômica. Em um sólido os átomos estão imobilizados, exceto pelo movimento vibracional em sua posição de equilíbrio, enquanto que nos líquidos o movimento atômico é caracterizado pelo intenso movimento translacional (Figura 2.1). Isso significa que o movimento atômico em um sólido consiste, inicialmente, em uma ruptura das ligações e a propagação de discordâncias e imperfeições [11, 12]. Nos líquidos existe tanto um transporte de partículas quanto um rearranjo configuracional [7].

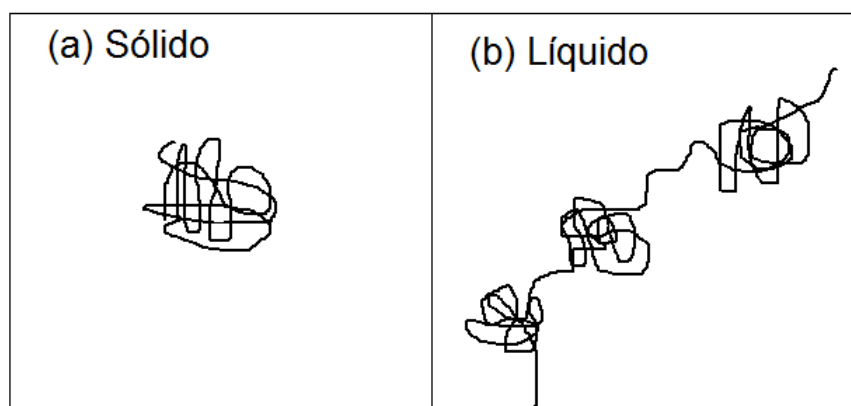


Figura 2.1: Esboço da trajetória do movimento de uma partícula em (a) um sólido caracterizado pelo movimento vibracional em sua posição de equilíbrio, e em (b) um líquido onde, além do movimento vibracional, existe o movimento translacional.

Vamos explicar quantitativamente essas distinções, começando pelos sólidos. Uma força aplicada a um corpo, tende a mudar a forma e o tamanho deste. Essas mudanças são denominadas deformações. Se a força aplicada está na mesma direção do alongamento ou contração, denominamos esse processo de deformação normal. Quando existe um ângulo, não perpendicular, entre a força aplicada e a superfície do corpo, isso é denominada deformação por

cisalhamento [13, 14]. Deformações normais provocam mudança de volume, enquanto que deformações por cisalhamento provocam mudança no seu formato. Uma discussão mais detalhada sobre deformação de corpos pode ser encontrada nas referências [12, 13, 14].

Seja um sólido cúbico de lado L , submetido a uma pequena deformação de cisalhamento. O efeito do cisalhamento é produzir um deslocamento r_x ao longo do eixo \hat{x} , proporcional a altura h_y na direção \hat{y} (Figura 2.2):

$$r_x = \varepsilon h_y, \quad (2.1)$$

desde modo, quando $h_y = L$, o deslocamento r_x torna-se igual ao máximo deslocamento no topo do cubo. Chamamos isso de l , e temos então $\varepsilon = l/L$.

A deformação de cisalhamento nas componentes (x, y) do tensor deformação é dado por $r_{xy} = \delta r_x / \delta h_y = \varepsilon$. O sólido responde elasticamente a cada pequeno passo de deformação de cisalhamento, dando origem a tensão σ_{xy} proporcional a deformação:

$$\sigma_{xy} = G r_{xy} = G \varepsilon. \quad (2.2)$$

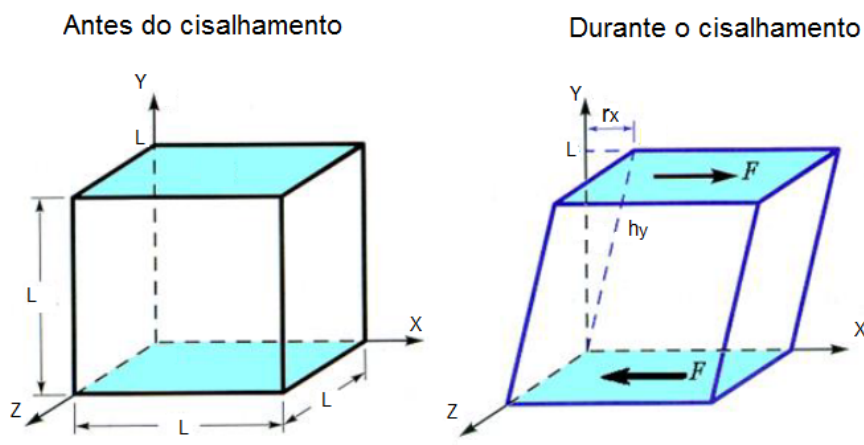


Figura 2.2: Esquema de uma deformação por cisalhamento

A Equação 2.2 define o módulo de cisalhamento elástico G do sólido: a tensão induzida é proporcional aos pequenos passos de deformação, ε , e o fator de proporcionalidade, G , é constante e representa uma propriedade física do material. Isso significa que **a tensão não decai com o tempo, ou seja, sólidos não fluem.**

Agora vamos submeter uma amostra de líquido a um cisalhamento dado pela Equação 2.1 no tempo t . Dizer que o líquido flui é equivalente a dizer que no tempo $t'' > t'$ a tensão estará parcialmente relaxada. Desde que estejamos em equilíbrio e no regime linear, podemos generalizar a Equação 2.2 para:

$$\sigma_{xy} = G(t'' - t')\varepsilon, \quad (2.3)$$

sendo $G(t'' - t')$ o módulo de cisalhamento dependente do tempo, também chamado de função de tensão-relaxação linear, a qual é uma função de decaimento. Assim, **em um líquido** $G(t) \rightarrow 0$ para $t \rightarrow \infty$, enquanto que **no sólido** $G(t)$ é constante para tempos infinitos.

2.2 Dinâmica nos Líquidos Super-Resfriados

Devemos ter cuidado quando dizemos que os líquidos fluem enquanto os sólidos não, pois tudo depende da escala de tempo. Os líquidos também tem uma resposta elástica diferente de zero para cisalhamentos em curtos períodos de tempo, esta é a idéia do modelo de Maxwell para líquidos, os chamados líquidos de Maxwell [15, 16]. Nos líquidos de Maxwell, os processos de relaxação são responsáveis pela atenuação de uma perturbação externa aplicada no sistema. Na ausência de campos externos, as flutuações espontâneas que ocorrem em um líquido, a uma temperatura finita, são atenuadas por este mesmo processo [7].

Usamos o termo “relaxamento” no sentido de que todas as forças nos átomos que constituem o sistema são minimizadas abaixo de um certo valor limite. Isso significa encontrar o mínimo local mais próximo no panorama da energia potencial (Seção 3.3) que representa uma estrutura de equilíbrio. A primeira etapa de relaxação, conhecida como relaxação- β , está associada com os graus de liberdade de vibração do sistema e ocorre na escala de tempo de picosegundos. Em seguida, na chamada relaxação- α , ocorre o processo de relaxação estrutural. Normalmente, a relaxação de um sistema interagente em equilíbrio térmico é descrita por um decaimento segundo a lei exponencial [17]:

$$G(t) = G_{\infty} \exp(-t/t_r), \quad (2.4)$$

sendo G_∞ o módulo de cisalhamento instantâneo do líquido e t_r o tempo de relaxação estrutural.

Em um cisalhamento (Equação 2.3), o tempo de relaxação do líquido, t_r , governa como a função $G(t)$ (Equação 2.4) decai. Para intervalos de tempos grandes, $t \gg t_r$, o líquido consegue relaxar a tensão aplicada, assim $G(t) \sim 0$ e não há contribuição elástica. Por outro lado, para pequenos intervalos de tempo, $t \ll t_r$, o líquido tem uma resposta elástica diferente de zero, e $G(t) \sim G_\infty$. Nos líquidos em altas temperaturas, o tempo de relaxação é muito pequeno ($\sim 10^{-13}s$), enquanto que nos líquidos em baixas temperaturas (super-resfriados), os tempos de relaxação são muito grande ($\sim 10 - 100s$) [18]. Quando dizemos altas ou baixas temperaturas estamos nos referindo em relação a temperatura de fusão.

Considerando uma deformação de cisalhamento arbitrariamente dependente do tempo $\varepsilon(t)$, podemos dizer que a tensão se concentra como consequência dos muitos passos acumulados de deformação:

$$\delta\sigma_{xy} = G(t - t')\delta\varepsilon(t') = G(t - t')\dot{\varepsilon}(t')dt'. \quad (2.5)$$

Integrando e considerando o caso de uma taxa de cisalhamento constante $\dot{\varepsilon}$, temos $\sigma_{xy} = \eta\dot{\varepsilon}$, onde definimos:

$$\eta = \int_0^\infty G(t)dt, \quad (2.6)$$

sendo η a relação entre tensão e deformação de cisalhamento, que é a própria definição da viscosidade. Para líquidos de Maxwell, integrando a Equação 2.4, obtemos a fórmula bem conhecida que conecta viscosidade, tempo de relaxação e módulo de cisalhamento [15, 18]:

$$\eta = G_\infty t_r \quad (2.7)$$

Na física da viscosidade dos líquidos, o coeficiente de difusão é outro fator importante. A difusão se relaciona com a função de autocorrelação de velocidades dada por [19, 20]:

$$D = \frac{K_B T}{m} \int_0^t \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle. \quad (2.8)$$

Da equação de Langevin [21], para uma partícula de massa m , temos $m\dot{v}(t) = -\zeta v(t) + \eta(t)$,

sendo ζ o coeficiente de fricção e o ruído $\eta(t)$ é uma correlação delta no tempo. Resolvendo esta equação obtemos:

$$v(t) = e^{-\zeta t/m} v(0) + \int_0^t e^{-\zeta(t-t')/m} \eta(t')/m. \quad (2.9)$$

Computando a energia cinética média por um longo período de tempo e usando a equipartição da energia, temos um balanço entre a amplitude do ruído e temperatura, conhecido como teorema de flutuação-dissipação estático [22, 23], temos:

$$\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta(t - t'). \quad (2.10)$$

Este resultado diz que a origem do ruído η e que a fricção ζ são os mesmos, relacionados pela temperatura T [21]. Usando a Equação 2.9 e 2.10 na Equação 2.8, obtemos:

$$D = \frac{k_B T}{\zeta}, \quad (2.11)$$

a qual é a relação de Einstein para o coeficiente de difusão. Para uma esfera de raio a movendo-se em um líquido com viscosidade de cisalhamento η , o coeficiente de fricção pode ser derivado da equação de Stokes [24],

$$\zeta = aC\eta, \quad (2.12)$$

onde C é uma constante que depende das condições de contorno para o fluido na superfície da esfera. Unindo as duas últimas equações temos a relação de Stokes-Einstein entre a difusão e a viscosidade [25]:

$$D\eta = \frac{k_B T}{aC}. \quad (2.13)$$

Usando a Equação 2.7 na Equação 2.13, temos:

$$D \propto \left(\frac{T}{t_r} \right)^\varepsilon, \quad (2.14)$$

sendo $\varepsilon = 1$.

Existem situações onde a relação Stokes-Einstein falha. Isso normalmente acontece quando o coeficiente de difusão permanece finito em situações em que a viscosidade é zero (como no hélio superfluido) ou infinita (como nos cristais elásticos). Em líquidos super-resfriados próximos à transição vítrea, com a diminuição da temperatura, o coeficiente de difusão D diminui de modo menos acentuado que T/η , e a razão $D\eta/T$ não é mais uma constante e, assim, a relação de Stokes-Einstein é violada. Nesses casos, o coeficiente da Equação 2.14 assume valores $\varepsilon \neq 1$.

Agora vamos definir o termo “líquido super-resfriado”. O ponto de vista padrão é o seguinte: se um líquido pode ser resfriado abaixo de sua temperatura de fusão T_m sem a ocorrência de cristalização, o sistema é chamado de super-resfriado [26]. Geralmente, líquidos que atingem o estado de super-resfriado, são bons formadores de vidros, pois nesse regime os tempos de relaxação aumentam muito rapidamente quando a temperatura é diminuída.

Podemos dizer, a princípio, que um líquido super-resfriado está, por definição, fora de equilíbrio (metaestável), já que abaixo da temperatura de fusão o verdadeiro equilíbrio termodinâmico é dado pelo cristal, enquanto o líquido também é considerado uma fase de equilíbrio. Existe mais uma peculiaridade quando tratamos líquidos abaixo de T_m . No líquido em altas temperaturas, as funções de correlação temporal decaem de forma exponencial conforme o sistema relaxa (Equação A.24). No super-resfriado, quando um sistema se aproxima de sua temperatura de transição vítrea, sua dinâmica de relaxamento não obedece mais apenas a um decaimento exponencial, isto é, as funções de correlação temporal mostram um relaxamento em duas etapas. Em outras palavras, por “super-resfriado”, queremos dizer que a dinâmica de relaxamento do sistema não é mais exponencial e não apenas que sua temperatura está abaixo da temperatura de fusão T_m .

Na região de transição vítrea, grandezas dinâmicas, tais como o coeficiente de difusão D e a viscosidade η , em geral, mostram uma dependência da temperatura muito pronunciada, enquanto que as quantidades termodinâmicas e estruturais mostram uma dependência mais sutil com a temperatura [2, 7]. Fenomenologicamente, a dependência da temperatura na dinâmica do líquido pode ser bem descrita pela chamada Lei Vogel-Fulcher-Tamman [27, 28, 29]:

$$\eta \sim \exp[ET_0/(T - T_0)], \quad (2.15)$$

sendo T_0 chamada de temperatura de Vogel e E é um parâmetro que determina a forma da curva. Se E é grande, a dependência de η com a temperatura é do tipo Arrhenius, e se E é pequeno, η mostra uma curva pronunciadamente côncava em uma temperatura ligeiramente acima de T_0 . Angell criou os termos formadores de vidro “fortes” e “frágeis” para os casos anterior e posterior, respectivamente [30], mostrado na Figura 2.3.

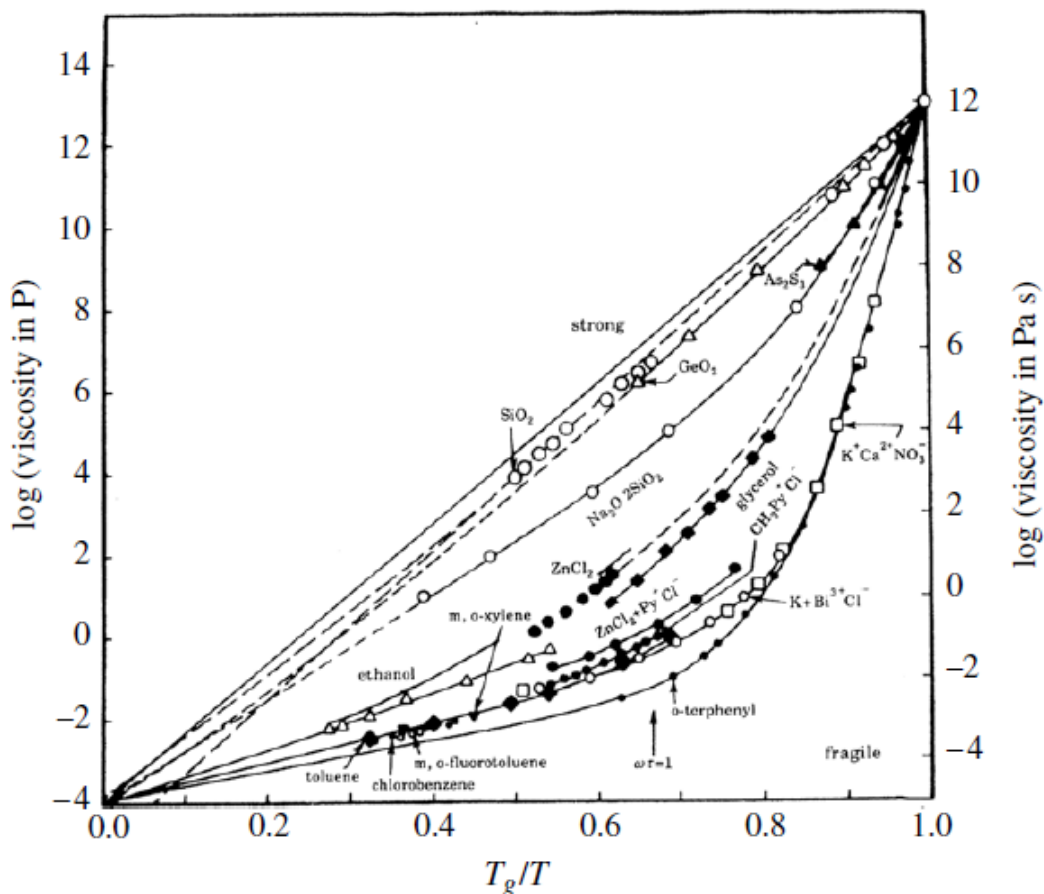


Figura 2.3: Logaritmo da viscosidade vs. inverso da temperatura reescalada por T_g para muitas substâncias. Nesta representação, um comportamento puramente de Arrhenius aparece como uma linha reta. Isso é típico de formadores de vidro fortes. Por outro lado, o aumento mais acentuado de super-Arrhenius de η corresponde a formadores de vidro frágeis. (Figura retirada da referência [30].)

A fragilidade cinética é definida matematicamente como sendo a derivada de $\log(\eta)$ no ponto $T_g/T = 1$ [31], sendo T_g a temperatura de transição vítrea. Em outras palavras, a fragilidade quantifica a variação da energia de ativação nas temperaturas próximas à transição vítrea. Dessa maneira, os líquidos frágeis possuem uma dependência da viscosidade com a temperatura que não é descrita por um simples processo ativado pela temperatura, enquanto os vidros

fortes podem ser considerados como líquidos superviscosos. Os líquidos fortes tendem a ter estruturas de rede abertas com ligações direcionais fortes (por exemplo, covalente) que resistem à mudanças estruturais induzida pela temperatura [32], tornando-os bons formadores de vidros. Os líquidos frágeis, por outro lado, são caracterizados por interações menos direcionais (por exemplo, iônica e a de Van der Waals), que são facilmente quebradas e reorganizadas em cristais [33], dificultando a criação de vidros.

À medida em que o líquido é resfriado, além de sua temperatura de fusão, ocorre uma grande diminuição em sua fluidez até o material atingir rigidez mecânica na transição vítrea. Em temperaturas altas, em comparação com a temperatura de fusão, os líquidos possuem difusão e viscosidade se comportando segundo lei de Arrhenius, isto é, são processos termicamente ativados com energia de ativação que não depende da temperatura. Contudo, quando o líquido atinge um grau suficiente de super-resfriamento, difusão e viscosidade tendem a um comportamento super-arrheniano, revelando então a fragilidade cinética do líquido. A essa fenomenologia dá-se o nome de dinâmica vítrea [34].

O estudo da capacidade de formação vítrea via dinâmica molecular difere das investigações experimentais, uma vez que a simulação está limitada a taxas de resfriamento na escala de Kelvin por nanossegundo, onze ordens de grandeza mais rápidas que as obtidas experimentalmente. Em experimentos de laboratório, taxas de resfriamento tão rápidas podem ser obtidas no processo de solidificação de pequenas gotas metálicas, onde existe uma relação entre a velocidade do sub-resfriamento e o tamanho da gota [35, 36].

Estudos computacionais realizados na última década [37, 38], apontam que o aumento na capacidade de formação vítrea de um material está relacionado a mudanças nas propriedades físicas dos líquidos super-resfriados. Essas mudanças estão relacionadas com o aumento no tempo de relaxação estrutural, o surgimento de ordem geométrica local e o aumento da cooperatividade dinâmica. Com a ajuda das simulações de DM, o estudo de modelos de líquidos formadores de vidros, cujos tempos de relaxação estão na escala de tempo entre femtosegundos e nanossegundos, se tornou possível. É justamente nessa última escala de tempo em que é possível observar o surgimento da dinâmica vítrea.

CAPÍTULO 3

VIDRO - UM MATERIAL ENIGMÁTICO

Ao longo da história milenar dos vidros, ele foi incorporado na cultura de vários povos, fazendo parte inicialmente de suas manifestações artísticas e mais tarde ajudando a ampliar os conhecimentos científicos e tecnológicos. Ao longo dos anos, vários autores propuseram diferentes definições sobre o que é um vidro. O vidro pode ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de preparação. Porém sua complexidade e diversidade de aplicações tecnológicas impediram enunciar com rigor uma definição que combine, com generalidade e concisão, as exigências conceituais físico-químicas da natureza do estado vítreo e suas propriedades.

3.1 Definições Científicas dos Vidros

A seguir, citamos algumas diferentes definições sobre vidros encontradas na literatura.

Faraday [39], em 1830, definiu vidros como sendo “*materiais mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si.*” Lebedev [40] propôs, em 1921, a Hipótese do Cristalito, a qual considerava os vidros como *um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos.* Em 1932, Zachariasen [41] propôs que “*o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência*

de simetria e periodicidade, sendo as forças interatômicas comparáveis àquelas do cristal correspondente". Em 1933, Tammann [42] definiu os vidros como *líquidos sub-resfriados*, onde pretendia estabelecer uma aproximação comparativa entre o estado líquido e o estado sólido cristalino, acentuando a diferença de que os vidros não se encontram em equilíbrio, diferente dos líquidos.

Em 1945, Morrey [43] propôs a definição: *"Um vidro é uma substância inorgânica em uma condição análoga a de seu estado líquido e contínua com este, que, como consequência de uma mudança reversível em sua viscosidade durante o resfriamento, alcança uma grande viscosidade tão elevada que pode ser considerado rígido a efeitos práticos"*. Poucos anos depois, em 1948, Dietzal [44] ignora as divergências entre o caráter inorgânico ou orgânico e definiu: *"Um vidro é uma substância compacta, fisicamente uniforme que se encontra em um estado não cristalino, que em baixas temperaturas se torna rígido e frágil e em altas temperaturas amolece"*.

A comissão de terminologia da Academia Russa de Ciências [45], em 1957, enuncia que: *"Vidro se designa todos os sólidos amorfos obtidos por resfriamento de uma massa fundida, qualquer que seja sua composição química e sua zona de temperatura em que tenha lugar a solidificação. Devido ao aumento da viscosidade durante o resfriamento, os vidros adquirem algumas propriedades dos sólidos. A transição do estado líquido para estado vítreo é reversível"*.

Em 1973, Doremus [46] definiu os vidros sendo: *"um material formado pelo resfriamento do estado líquido o qual não mostra mudanças descontínuas nas propriedades em qualquer temperatura, mas se torna mais ou menos rígido através de um progressivo incremento da viscosidade"*. Três anos depois, em 1976, Wong and Angell [47] publicaram uma definição proposta pelo comitê da US National Reserch Council: *"Vidro é um material com raio -X amorfo que exibe uma transição vítrea. Sendo este definido como o fenômeno no qual uma fase sólida amorfa exibe, devido a uma alteração da temperatura, uma sutil mudança em suas derivadas nas propriedades termodinâmicas tal como calor específico e coeficiente de expansão"*. Já em 1982, Zarzycki [11] definiu o vidro como: *"Um sólido não cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea"*. Em 1990, Elliott [48] definiu mais diretamente um vidro como sendo: *"um sólido amorfo que mostra uma transição vítrea"*.

Varshneya [49], em 1994, propôs: *"Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um*

líquido, um sólido não-cristalino ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X". Em 1996, Pfander [50] definiu: *"Vidros incluem todos os materiais os quais são estruturalmente similares ao líquido. Entretanto, sob temperatura ambiente eles reagem ao impacto de uma força com uma deformação elástica e portanto são considerados como sólidos"*. Shelby [51], em 1997, definiu: *"Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro"*.

Anos depois, em 2002, Rao [52] definiu o vidro como: *"Um sólido obtido pelo super resfriamento de um líquido e com raio-X amorfo"*. Em 2013, Gutzow e Schmelzer [53] propuseram a seguinte definição: *"Vidros são sólidos amorfos termodinamicamente de não-equilíbrio e cineticamente estabilizados, no qual a desordem molecular e as propriedades termodinâmicas, as quais correspondem ao estado fundido e sob arrefecimento a uma temperatura T^* , estão congelados"*. Recentemente, em 2017, Zanotto e Mauro [54] deram uma definição mais contemporânea: *"Vidro é um estado da matéria condensada de não equilíbrio e não cristalino que exibe uma transição vítrea, que parece sólido em uma curta escala de tempo, mas relaxa continuamente em direção ao estado líquido super-resfriado. Seu último destino, em um limite infinito de tempo, é cristalizar"*.

Nas definições modernas de vidro identificamos o uso frequente das expressões sólido não-cristalino e sólido amorfo. Essas expressões são utilizadas como sinônimas. Porém, em 1996, Gupta [55] mostrou que cada uma dessas expressões implica num conceito específico e, portanto, não podem ser tomadas como sinônimas. De acordo com Gupta, um sólido não-cristalino pode ser classificado, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. Considerando o aspecto topológico, sólidos não-cristalinos apresentam uma rede tridimensional estendida e com ausência de simetria e periodicidade translacional. Considerando-se o aspecto termodinâmico, sólidos não-cristalinos seriam vidros quando estes apresentassem o fenômeno de transição vítrea. Consequentemente, sólidos amorfos seriam sólidos não-cristalinos que não exibissem a transição vítrea.

3.2 O Estado Vítreo da Matéria

Vidros são materiais não-cristalinos porque não possuem ordem para longas distâncias atômicas, ou seja, o arranjo das partículas\átomos não possuem ordem translacional, porém podem existir em uma escala de algumas vezes o tamanho da distância entre os átomos vizinhos [11]. Em princípio, qualquer substância pode se tornar um vidro se resfriado de um estado líquido rápido o suficiente para prevenir a cristalização. Evitar totalmente a nucleação de cristais é uma tarefa difícil, assim alguns vidros podem conter pequenas regiões cristalinas com tamanhos de algumas dezenas ou centenas de angstroms [56].

Devido a tendência dos materiais resfriados cristalizarem, dizemos que um cristal é um estado mais estável que o vidro. Na discussão desse tema, Turnbull [57] concluiu que não há uma prova rigorosa de que o estado mais estável de uma substância em baixa temperatura seja a cristalina em comparação ao vidro, mas que, exceto o hélio, são encontrados experimentalmente que para substâncias puras a forma mais estável são as cristalinas.

Uma das maneiras de distinguir diferentes materiais (cristal, vidro, etc) ou diferentes estados da matéria (sólido, gás ou líquido) é olhar para a estrutura da substância. A estrutura interna de uma substância é o modo (ordenado ou não) de como os átomos estão posicionados devido a ligação química entre eles. Para caracterizar a estrutura de uma substância, temos que primeiro separar os átomos em diferentes grupos de regiões (distâncias) relativas a um átomo arbitrário de origem. Usaremos neste trabalho as subdivisões de distâncias (alcances) de ordenamento estrutural definido na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Alcances de ordem estrutural atômica para os materiais.

Alcance	Descrição	Característica	Caracterização
Curto	Unidade estrutural unitária de construção	Átomo central e seus primeiros vizinhos	Número de coordenação; Ângulos e comprimentos de ligações
Médio	Interconecção de unidades unitárias adjacentes	Pacotes de unidades unitárias redor de uma unidade central	Modo de conexão; Ângulos entre as estruturas unitárias; Planos e cadeias de redes
Longo	Estrutura geral	Densidade e composição;	Morfologia; Separação entre regiões

Conhecer o arranjo estrutural dos átomos de uma substância é o pré-requisito essencial para entender suas propriedades físicas. Inicialmente temos que dizer o que é um cristal, um sólido amorfo e um vidro:

Definição 3.2.1 (Cristal) : *Um cristal perfeito é aquele no qual os átomos estão arranjosados em um padrão (ordem) que se repete periodicamente nas três dimensões [2].*

O conceito de ordem no campo da cristalografia se refere a rede de Bravais [58], a qual é uma matriz de pontos no espaço em que, se qualquer ponto for tomado como origem dos vetores posições, \mathbf{R} , todos os outros pontos são dados por:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (3.1)$$

sendo \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 os vetores primitivos da rede e n_1, n_2, n_3 são inteiros positivos e negativos. Se cada ponto da rede estiver associado com um grupo idêntico de átomos chamado de base, e cada base identicamente alocada e orientada com respeito a seus pontos da rede, a matriz resultante dos átomos é chamada de cristal perfeito. Com esta definição, um cristal imperfeito é aquele que possui defeitos, tais como vacâncias, átomos intersticiais ou discordâncias (não-periódico).

Se a estrutura de um sólido é não cristalina, temos um outro tipo de matéria chamada de amorfa, o qual podemos definir da seguinte maneira:

Definição 3.2.2 (Amorfo) : *Materiais amorfos não possuem a ordem translacional de longo alcance (periodicidade) característica dos cristais [2].*

Matéria não-cristalina são todos os outros materiais que incluem líquidos, gases e sólidos amorfos. O material de nosso estudo é o vidro, que também possui estrutura não-cristalina, mas é um tipo mais restrito de material amorfo por possuir uma característica única que é a transição vítrea. Podemos então distinguir o vidro usando a seguinte informação:

Definição 3.2.3 (Vidro) : *Vidro é um material amorfo o qual exibi uma transição vítrea [2].*

3.3 O Panorama da Energia Potencial

O conceito de panorama da energia potencial (*Potential Energy Landscape - PEL*) foi formulado primeiro por Goldstein [59]. Para um sistema de N átomos, a energia potencial é definida para cada configuração atômica no espaço de configuração dimensional $3N$. O PEL é uma hipersuperfície que contém pontos de mínimos e de sela, nos quais o gradiente da energia potencial (as forças) é zero [60]. Nesse espaço topológico, os mínimos correspondem a configurações atômicas estáveis e metaestáveis, e os pontos de sela são os estados de transição entre os mínimos. Na Figura 3.1, temos uma representação em uma dimensão do PEL.

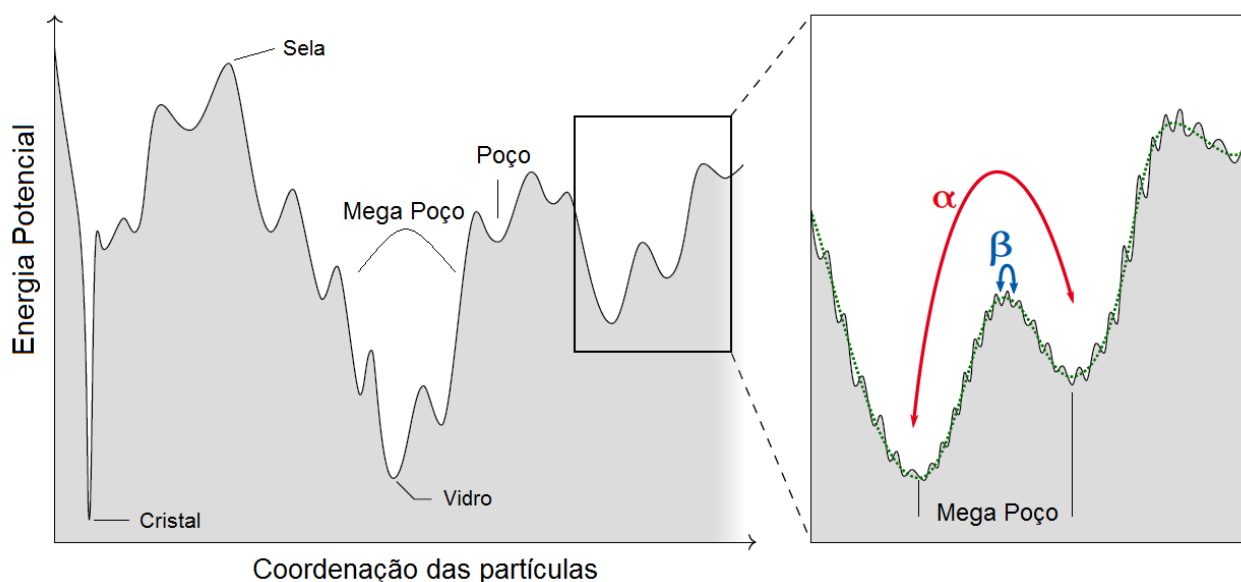


Figura 3.1: Representação esquemática do panorama da energia potencial. O relaxamento- β está relacionado com o movimento do átomo na estrutura formada pelo seus vizinhos. A relaxação- α é a configuração local com menor energia potencial. Figura adaptada da Ref.[61].

Os mínimos locais, ou poços, são separados por barreiras que representam o custo energético de quebrar e fazer ligações para passar de um estado para outro. Dando um zoom em um poço, vemos que o poço em si consiste em mínimos locais menores. O processo de superar esses poços menores corresponde ao que é conhecido como relaxação- β , enquanto o processo de superar os poços em si é denominado relaxação- α , o qual é composto por vários processos β . Os relaxamentos- β correspondem a eventos localizados, ou seja, átomos presos dentro de uma gaiola (*cage*) dos seus primeiros vizinhos em curtas distâncias atômicas. Já os relaxamentos- α

são rearranjos cooperativos compostos de vários eventos β individuais, na escala de ordens de intermediárias e médias distâncias atômicas [62].

O líquido possui energia térmica suficiente para passar as barreiras α . Após a temperatura de transição vítrea, algumas barreiras não podem mais ser superadas, prendendo o sistema no estado de vidro metaestável em um mega poço [63]. Isso significa que a altura das barreiras define a temperatura de transição vítrea. Isso também significa que existe uma distribuição de barreiras diferentes e que isso deve levar a diferentes tempos de relaxamento mensuráveis [61].

O conceito de líquidos formadores de vidros fortes e frágeis de Angell [31] também pode ser explicado usando o panorama da energia potencial. Em formadores de vidros fortes, o líquido exibe apenas relaxamentos- β . Isso significa que no líquido forte existe um mega poço profundo, sem chance de mudar de poço via relaxamento- α [64]. Já os líquidos frágeis, conseguem realizar relaxamentos- α e alternar entre mega poços, pois as barreiras energéticas são menores. É justamente a coexistência de ambas as escalas de tempo de relaxação (α e β) que leva ao comportamento não-Arrhenius da viscosidade típica dos formadores de líquidos frágeis [65], conforme a Figura 2.3.

3.4 A Transição Vítrea

O processo comumente usado para produzir vidros consiste em resfriar um líquido tão rapidamente que a cristalização não tenha tempo para ocorrer. Partindo do líquido, quando este é resfriado, ele pode tomar um dos dois caminhos na Figura 3.2(a):

1. **Descontinuamente** se solidificar para um cristal, manifestando uma quebra **abrupta** na curva do volume no ponto de solidificação (ou congelamento) localizado na mesma temperatura de fusão T_m , ou
2. **Continuamente** se manter na forma de um líquido metaestável chamado líquido super-resfriado.

Do líquido super-resfriado, se continuarmos a diminuir a temperatura do sistema, eventualmente a substância acaba solidificando através de um dos dois caminhos na Figura 3.2(a):

1. **Descontinuamente** em um sólido cristalino, manifestando uma quebra **abrupta** na curva do volume no ponto de cristalização T_c , ou
2. **Continuamente** formando um vidro, através de uma **gradual** mudança de inclinação na curva do volume. A temperatura sobre a qual ocorre a mudança da curva é nomeada **temperatura de transição vítrea**, T_g .

Usamos como exemplo na Figura 3.2(a) a curva do volume, mas esse comportamento descrito acima também é exibido em outras variáveis termodinâmicas extensivas, tais como a entropia e entalpia. O que é evidente desta curva é que os **vidros possuem maior energia interna que o estado cristalino**.

Desde que o processo de transição para o estado vítreo é contínuo, não temos uma temperatura de transição vítrea T_g bem definida como ocorre em T_m ou T_c , mas sim uma região de transição. A amplitude da região de transição depende em cada caso da velocidade com que o resfriamento acontece. O fato de que exista uma dependência com o tempo, onde se efetua o processo de criação do vidro, demonstra que o material não alcançou o equilíbrio termodinâmico. O aumento do grau de resfriamento produz uma diminuição do volume do líquido super-resfriado e um notável aumento da viscosidade. Experimentalmente, independentemente da composição, define-se a temperatura de transição vítrea como sendo [53]: **T_g é a temperatura na qual o sistema atinge uma viscosidade entre $10^{12} - 10^{13}$ Pa.s.**

Outro método prático para determinar o valor de T_g é através da intersecção da extrapolação das curvas do líquido e do vidro, como representado na Figura 3.2(b). Em pressão constante, como já dissemos antes, a posição do ponto da temperatura de transição T_g não é fixa, mas varia com a taxa na qual o líquido é resfriado. Resfriamentos rápidos tem o efeito de guiar o intervalo de T_g para temperaturas altas, enquanto que resfriamentos lentos deslocam T_g na direção de temperaturas baixas, esse fato está esquematizado na Figura 3.2(c).

O fato da mudança nas variáveis termodinâmicas, com o decréscimo da temperatura, na transição vítrea não ocorrer de forma abrupta, significa que essa não é uma transição de fase termodinâmica, mas apenas um efeito cinético. Vamos explicar melhor essa afirmação. O que ocorre na transição vítrea é que não damos ao sistema tempo suficiente para explorar

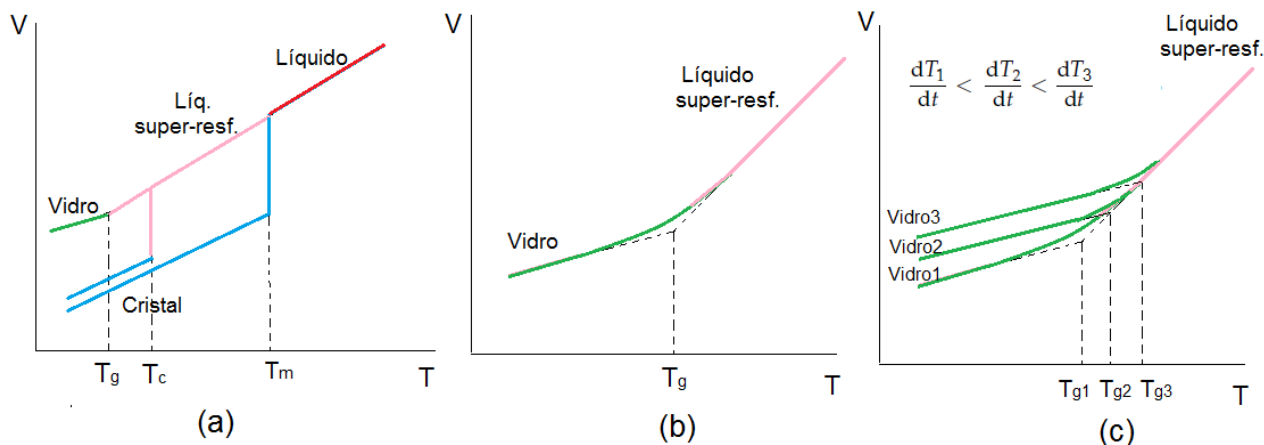


Figura 3.2: Transição vítrea. Em (a) os possíveis caminhos que o líquido pode tomar ao ser resfriado, em (b) o ponto T_g encontrado pela intersecção das curvas do líquido super-resfriado e vidro, e em (c) os diferentes pontos de T_g criados por diferentes taxas de resfriamentos.

adequadamente o espaço de fase e, ao fazê-lo, reduzimos drasticamente o número de graus de liberdade acessíveis ao sistema. Conforme a temperatura vai diminuindo e se aproximando de T_g , o tempo de relaxação é muito maior que o tempo de medição experimental [66]. Isso quer dizer que abaixo dessa temperatura é impossível o sistema alcançar o equilíbrio termodinâmico, nasce assim o vidro. Mas esse fato causa uma queda acentuada do calor específico em pressão constante C_p em T_g [30, 18], esse fato é mostrado na Figura 3.3

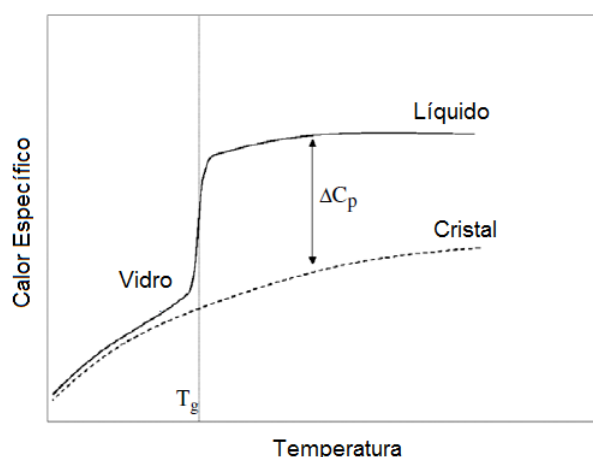


Figura 3.3: Calor específico vs temperatura na dinâmica da transição vítrea. Abaixo de T_g , o sistema não possui tempo suficiente para ser ergótico. Figura adaptada da Ref. [18].

Em um cristal, o movimento de todas as partículas consiste em vibrações em torno de suas posições (ordenadas) de equilíbrio, sem movimento translacional. Em um vidro, a ergodicidade

(Apêndice A.1) é quebrada e o sistema é confinado a um mínimo (local) de energia no espaço de fase. O comportamento do calor específico abaixo de T_g sugere que, também em um vidro a baixas temperaturas, as partículas vibram em torno de suas posições de equilíbrio (desordenadas), com quase nenhum rearranjo estrutural. A quebra da ergodicidade é feita dinamicamente [48], assim embora o vidro seja confinado a um mínimo de energia (local) no espaço de fase, este não é um estado termodinamicamente de equilíbrio. Isso significa que o calor específico é aproximadamente o mesmo no cristal como no vidro de baixa temperatura ($T < T_g$), pois ele surge das contribuições vibracionais [18].

Dessa forma, existe uma diferença crucial entre um vidro e um cristal: **a quebra da ergodicidade em um vidro é um acidente puramente cinético, ao passo que em um cristal é um fenômeno verdadeiramente termodinâmico** [67]. Portanto, a descontinuidade de C_p em T_g na Figura 3.3 não é uma transição de fase termodinâmica. É importante dizer que o comportamento de C_p é diferente para os líquidos fortes e frágeis. Nos líquidos fortes, como a SiO_2 , a descontinuidade é pequena ou indetectável, isso porque as possíveis distorções na estrutura são restringidas pelas ligações direcionais fortes, mantendo os átomos de silício na estrutura tetraedral, resultando em uma densidade baixa de estados configuracionais [33]. Já nos líquidos frágeis, a degeneração estrutural associada a um aumento de energia é muito maior, assim esses materiais possuem estruturas mais metaestáveis que aumentam a densidade de estados configuracionais, deixando a descontinuidade de C_p mais acentuada [31].

Para que o vidro seja criado é necessário evitar que o sistema cristalize. A cristalização não é um processo que ocorre de uma vez em todo o volume, ela se inicia em pequenos centros e progressivamente se estende em todo o material [11]. Uma aglomeração de átomos pode dar início ao desenvolvimento de uma região ordenada. Essas aglomerações ou “embriões”, os quais se formam e desaparecem de acordo com as flutuações estruturais nos líquidos produzidos pela agitação térmica, tem diferentes flutuações de tamanhos. Se esses “embriões” tiverem um tamanho específico (chamado de raio crítico), eles irão formar pequenos cristais chamados de núcleos cristalinos e darão início ao crescimento (formação) de uma nova fase cristalina. Este efeito é chamado de nucleação [68].

3.5 A Estrutura dos Vidros

Para um material amorfo, a característica estrutural essencial que o diferencia dos sólidos cristalinos é a ausência de ordem para longas distâncias, ou seja, não há periodicidade translacional. Por outro lado, as posições atômicas nos vidros não são aleatoriamente distribuídas no material. Aleatoriedade é uma característica mais propriamente associada com substâncias onde os átomos possuem muita energia, e assim as suas posições são totalmente não correlacionadas, tais como líquidos e gases.

No caso de cristais, a separação dos primeiros vizinhos e o comprimento das ligações são exatamente iguais para todo o espaço. Já nos vidros e líquidos, esses valores podem variar de uma direção para outra. Portanto os vidros possuem em comum com os cristais a ordem de curto alcance. Então, existe uma falta de ordem de longo alcance nos vidros e líquidos que implica em imprevisibilidade estrutural (conhecer a posição de alguns átomos não ajuda a localizar a posição de átomos distantes), enquanto que a estrutura é altamente previsível para pequenas distâncias interatômicas.

Na Figura 3.4 temos em (a) um sólido cristalino onde existe uma periodicidade translacional na disposição dos átomos, em (b) um vidro onde temos arranjos ordenados, porém sem periodicidade para grandes distâncias, e em (c) líquido com uma distribuição aleatória. É visível a diferença que existe entre esses três tipos de estados da matéria no requisito configuração atômica, e essas diferenças influenciam nas propriedades dos materiais.

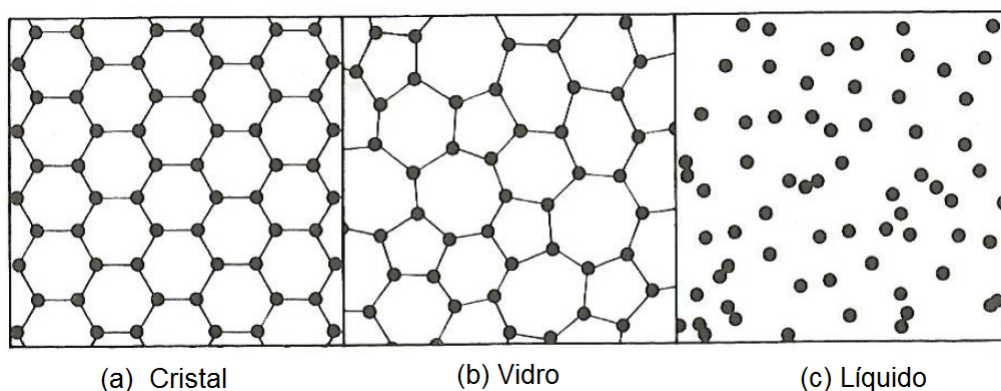


Figura 3.4: Arranjos atômicos (a) ordenado de um cristal, (b) amorfo de um vidro, e (c) aleatório de um líquido.

A ordem de curto alcance nos vidros e líquidos é bastante semelhante a da estrutura cristalina. Quando partimos para a ordem de médio alcance, líquidos e vidros são semelhantes, isso nos permite estudar a estrutura dos vidros partindo dos líquidos e não dos cristais. A estrutura do estado líquido é mais complicada de ser descrita do que a do estado gasoso ou cristalino, por isso existem vários modelos na literatura.

Um primeiro modelo simples proposto para o líquido é o de esferas rígidas [69]. Neste modelo, as partículas do líquido são consideradas como esferas duras. Tal modelo imita muitas das propriedades do líquido, incluindo a existência de um ponto triplo em que as fases sólido, líquido e gás coexistam. Este é um modelo favorito para experimentos computacionais. O modelo estrutural de esferas rígidas para os vidros e líquidos usa o ponto de vista clássico da matéria. A hipótese deste modelo é que um líquido pode ser considerado como um gás comprimido de tal modo que as unidades que o constitui estejam em contato. Ou seja, temos um modelo com ordem local e estrutura desordenada de médio e longo alcance.

Um primeiro modelo de volume desordenado criado foi o de pacotes fechados aleatórios (*Random Close Packing*), idealizado por Bernal [70]. Bernal considerou os líquidos simples como “conjuntos homogêneos, coerentes e essencialmente irregulares de moléculas que não contêm regiões cristalinas”. Ele começou a conceber este modelo conceitual através de um experimento real, detalhando estruturas e propriedades de pacotes aleatórias de esferas.

Bernal e Manson [71] encheram um balão com milhares de esferas de aço de rolamentos. Depois de apertar e agitar o balão até que as esferas estivessem próximas e misturadas aleatoriamente, foi derramado um pouco de tinta dentro do balão. As esferas tinham diferentes tonalidades de revestimento; assim a tinta escorreu entre as esferas exceto em lugares onde as bolas realmente se tocavam ou tinham uma lacuna muito pequena (cerca de 5% do diâmetro da bola). Quando a tinta estava seca, as esferas foram removidas do balão e foi realizada uma contagem estatística do número de pontos e circunferências de tinta. A partir disso, os números de coordenação e as funções de distribuição radial foram obtidos. Em *random close packing* o número de coordenação tinha uma distribuição estatística ao redor de 8, enquanto que em uma estrutura *close packed* ideal de um cristal esse número é 12.

Estudos do *random close packing* mostraram que sua estrutura é composta de cinco tipos

de poliedros [72]. A média do número de faces por poliedro era de 13,6 e o número médio de arestas e faces era de 5,16. Há então uma predominância de faces pentagonais. Cristais podem ser criados com números de arestas igual a 2, 3, 4 ou 6. Porém, não é possível criar uma estrutura regular repetitiva com um número de arestas com simetria igual a 5, levando a uma formação de empacotamento desordenado. Este modelo foi melhorado e usado para descrever líquidos metálicos por Finney [73] e Bennett [74], onde a interação de esferas duras foi trocada pelo potencial de Lennard-Jones. Uma ilustração do *random close packing*, obtida computacionalmente, é mostrada na Figura 3.5.

Um outro tipo de modelo é da rede aleatória contínua (*Continuous Random Network*), o qual determina o ambiente estrutural através das ligações entre os átomos. Este modelo é usado onde existe coordenação tetraedral, tais como no Si, Ge, SiO₂, SiO₄, B₂O₃, As₂S₃, BO₃ e AsS₃, criando desordem através da variabilidade das pontes entre os ângulos de ligação. Bell e Dean [75] construíram um modelo manualmente para o SiO₂ de varetas e bolas contendo 188 unidades tetraedrais com um total de 614 átomos. O ângulo médio das pontes foi de $\bar{\theta} = 153^\circ$ e com densidade de 1,99 g.cm⁻³, próxima do valor experimental de 2,20 g.cm⁻³. Polk [76] construiu outro modelo de desordem tetraedral também de forma manual, consistindo de 440 unidades tetraedrais ligadas por juntas elásticas. Este modelo foi construído para representar a estrutura amorfa do silício e do germânio, mas também pode ser aplicado em outros vidros com coordenação 4.

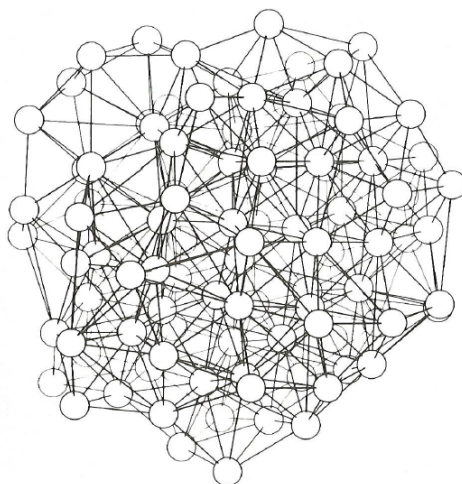


Figura 3.5: Estrutura random close packed retirado da Ref. [77].

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E SEUS POTENCIAIS INTERATÔMICOS

Simulações computacionais, aliadas com o desenvolvimento de algoritmos cada vez mais eficientes e o rápido avanço tecnológico na área de computação, permitem que atualmente diversos processos físicos e químicos sejam tratados num nível microscópico. Elas podem fornecer informações sobre situações nas quais resultados analíticos ou experimentais não podem ser obtidos ou são escassos, sendo portanto de grande importância para predições de novos fenômenos.

4.1 Simulações Computacionais

O mais importante nas simulações computacionais é a escolha do potencial de interação. É ele que descreve o modo como o sistema de estudo interage e fornece todas as propriedades do material. Tradicionalmente, potenciais empíricos têm sido utilizados para a descrição da interação entre as partículas nas simulações. Geralmente, esses potenciais são funções das coordenadas intermoleculares e podem incluir termos de interação entre pares, três corpos e de ordens superiores, dependendo da natureza das interações e ligações químicas nos sistemas e sendo determinados por parâmetros empíricos [78].

A vantagem desses potenciais empíricos é que eles são calculados rapidamente, possibilitando realizar simulações de sistemas maiores e/ou por mais tempo. Entretanto, como esses potenciais são construídos para descrever com precisão o sistema próximo a certas configurações, a descrição em outras configurações muito distintas para as quais foram criados pode não ser igualmente boa. Por exemplo, um potencial criado para descrever um cristal pode não reproduzir muito bem as propriedades na fase líquida. Isto é, pode ocorrer pouca transferabilidade do potencial e previsibilidade de novos fenômenos [79]. Os potenciais interatômicos usados neste trabalho foram escolhidos por apresentarem boa transferabilidade nos resultados simulados.

Para ter um avanço nas simulações, muitas vezes é necessário o uso da metodologia *ab initio*. Por simulações *ab initio*, ou de primeiros princípios, estamos nos referindo a simulações em que os resultados são obtidos pelas hipóteses e equações básicas da mecânica quântica, e os únicos parâmetros utilizados são a carga, massa e constantes fundamentais. Em princípio, para estudar sistemas de forma *ab initio* seria necessário apenas informar a composição do sistema (número atômico dos átomos constituintes) e resolver a equação da mecânica quântica (equação de Schrödinger no caso não-relativístico). No entanto, essa equação não tem solução analítica para os sistemas de interesse real e, portanto, modelos e aproximações precisam ser feitos para resolvê-la, tais como a separação de Born-Oppenheimer (BO) que separa a dinâmica de núcleos e elétrons, e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a qual considera a energia total do sistema como sendo um funcional da densidade eletrônica [80, 81].

Existem simulações que usam modelamento microscópico da matéria de forma mais clássica e bastante eficaz, representando os átomos ou moléculas como pontos de massas interagindo através de forças que dependem das separações entre os objetos. Essas simulações são os métodos de Monte Carlo (MC) e a Dinâmica Molecular (DM). O MC é um processo estocástico, isto é, baseado numa amostragem de configurações aleatórias e que não permite obter a evolução temporal do sistema. Além disso, nesse caso não é necessário o cálculo das forças dos sistemas, uma vez que o método é baseado em diferenças de energia [82]. Já a DM é um processo determinístico que permite obter uma evolução dinâmica do sistema, utilizando as forças que agem sobre ele. Uma vez que o potencial é escolhido, são calculadas as forças de interação e as

acelerações das partículas, e delas as posições e velocidades. Essas informações, através de um tratamento estatístico, fornecem as propriedades termodinâmicas e estruturais do sistema. A DM é a que usamos em todas as nossas simulações, suas particularidades e técnicas de obtenção dos resultados são explicados nos Apêndices A e B.

Simulações de DM descrevem a dinâmica de um *ensemble* de átomos interagindo em uma temperatura finita pela integração das equações de movimento de Newton:

$$m_i \frac{\delta^2 \mathbf{r}_i}{\delta t^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i), \quad (4.1)$$

sendo m_i a massa do átomo i , \mathbf{r}_i sua posição, \mathbf{F}_i a força atuando nele e $i = 1, 2, \dots, N$.

Para um número de átomos maiores que 2, a Equação 4.1 pode não ter solução analítica e métodos numéricos são necessários para sua resolução. Em simulações de DM esse problema é contornado considerando as forças sendo constantes sob um curto passo de tempo Δt e integrando a Equação 4.1 iterativamente. A força \mathbf{F}_i atuando em cada partícula do sistema é o negativo do gradiente da energia potencial V do sistema de átomos interagentes:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i). \quad (4.2)$$

Qualquer função da energia potencial que descreve interações entre N átomos idênticos pode ser descrita geralmente por contribuições de um corpo, dois corpos, três corpos, etc. Potenciais de um corpo normalmente descrevem paredes ou forças externas as quais o sistema pode estar sujeito. Como não temos esse caso, os termos de um corpo são desprezados. O potencial de dois corpos é usado para descrever potenciais onde temos algum tipo de interação entre pares, como por exemplo, em cristais iônicos. O potencial de três corpos é geralmente requerido em sistemas cujas forças de interação são direcionais, como no caso de ligações covalentes. Tais funções potenciais são geralmente derivadas considerando-se uma grande quantidade de dados experimentais, juntamente com cálculos teóricos de mecânica quântica [20]. As funções potenciais contêm parâmetros de ajuste, que são ajustados para reproduzir propriedades selecionadas do material conhecidas de experimentos e/ou cálculos de primeiros princípios [80].

A seguir, vamos descrever os tipos de potenciais de interação para os materiais usados neste

trabalho que são o silício (um semimetal), o zircônio (metal), a sílica (composto inorgânico) e a liga de zircônio e cobre (composto metálico).

4.2 Silício - Si

O silício é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo o oxigênio o primeiro. Ao se combinar com o oxigênio, o silício forma silicatos que dão origem a sílica e a areia. O silicato também é o principal constituinte do granito, além de se combinar com muitos metais formando diversos materiais. O silício não é um metal de verdade (chamado de semimetal) e possui poucas características dos metais, sendo pouco dúctil ou maleável. Ele ocorre em duas formas, amorfo como um pó marrom, ou cristalino como um sólido escuro lustroso.

O silício tem uma enorme importância tecnológica e, portanto, é um dos materiais mais intensamente investigados. Industrialmente ele é usado para controlar a corrente elétrica em dispositivos eletrônicos. Na metalurgia, ele é combinado com metais para formar vários tipos de ligas metálicas, também é o principal componente dos vidros de janelas, cimento, cerâmica e silicone.

A sua forma cristalina mais estável é a estrutura de diamante, que é formada por duas redes de FCC (*face centered cubic*) interpenetradas, com cada átomo formando uma ligação covalente com outros quatro criando um padrão tetraédrico (Figura.4.1).

4.2.1 Potencial de 3-Corpos de Stillinger e Weber (SW)

A primeira coisa que o potencial deve reproduzir fielmente é a forma cristalina mais estável, no caso dos semicondutores de silício e o germânio, é a estrutura tetraédrica de diamante. Cristais semicondutores são formados por átomos presos em suas posições por ligações fortes e direcionadas, ou seja, apresenta ligações químicas com um grande caráter covalente. Desta forma o uso de somente potenciais de dois corpos torna-se insuficiente para descrever o sistema, temos então que considerar termos de interação de maior grau, ou seja, um potencial de três corpos. O potencial proposto por Stillinger e Weber [84] originalmente para descrever o silício

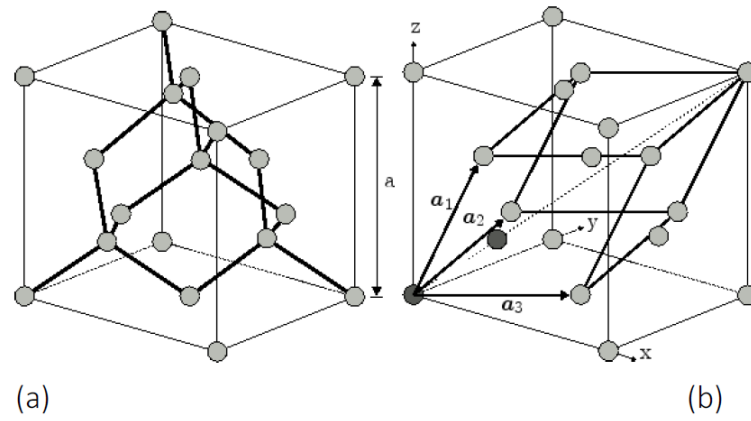


Figura 4.1: (a) Célula unitária cristalográfica de uma estrutura de diamante. (b) Vetores primitivos da rede FCC e os dois átomos em escuro que originam as duas FCC. Figura retirada da Ref. [83].

é dado por:

$$U = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}r_{ik}\theta_{ijk}) \quad (4.3)$$

$$\phi_2(r_{ij}) = A_{ij}\varepsilon_{ij} \left[B_{ij} \frac{\sigma_{ij}^p}{r_{ij}} - \frac{\sigma_{ij}^q}{r_{ij}} \right] \exp \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij}\sigma_{ij}} \right) \quad (4.4)$$

$$\phi_3(r_{ij}r_{ik}\theta_{ijk}) = \lambda_{ij}\varepsilon_{ij} [\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0ijk}]^2 \exp \left(\frac{\gamma_{ij}\sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij}\sigma_{ij}} \right) \exp \left(\frac{\gamma_{ik}\sigma_{ik}}{r_{ik} - a_{ik}\sigma_{ik}} \right) \quad (4.5)$$

sendo r a distância entre os átomos vizinhos, ε e σ as unidades de energia e comprimento, ϕ_2 é o termo de 2-corpos e ϕ_3 o termo de 3-corpos, o qual descreve os efeitos de entortamento e estiramento das ligações.

Os somatórios nas fórmulas são sobre todos os vizinhos j e k do átomo i dentro de uma distância de corte igual $a\sigma$. Os parâmetros A , B e p são positivos e $q = 0$. Os valores de todos os parâmetros estão na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros da função potencial de Stillinger-Weber [84].

$\varepsilon = 2,1683 \text{ eV}$	$\sigma = 2,0951 \text{ \AA}$	$a = 1,80$	$\lambda = 21,0$	$\gamma = 1,20$
$\cos \theta_{ijk} = 0,333333$	$A = 7,049556277$	$B = 0,6022245584$	$p = 4$	$q = 0$

4.3 Sílica - SiO_2

Após o silício puro avançamos para um composto binário, mais especificamente a sílica. A sílica é um composto formado por silício e oxigênio chamado de dióxido de silício (SiO_2). É um dos óxidos mais abundantes na crosta terrestre e um dos materiais mais intensamente estudados na física da matéria condensada, química e engenharia dos materiais [85]. Possuindo mais de 40 formas cristalinas distintas [86, 87, 88] mas somente o quartzo [89], cristobalita [90], coesita [91], keatita e stishovita [92] são termodinamicamente estáveis para a sílica pura. Estruturas α e β , tanto do quartzo como da cristobalita em pressão atmosférica, e a coesita em altas pressões, envolvem diferentes rearranjos das estruturas Si-O-Si em ângulos diferentes. A sílica é o principal componente da areia e a principal matéria prima para o vidro de janela, garrafas e lâmpadas, além de produzir vidros de alta resistência térmica e mecânica usados em naves espaciais.

Das várias formas cristalinas distintas para a sílica, nós iremos focar no quartzo (quartzo- α). Se puro, o quartzo é um material cristalino incolor, transparente e muito duro. Ele tem propriedades piezolétricas e, por isso, é bastante empregado em componentes eletrônicos que fazem uso deste fenômeno. As estruturas dos silicatos são formadas por tetraedros de unidades SiO_4 , com o átomo de silício no centro e os átomos de oxigênio nos vértices (Figura 4.2(a)). O compartilhamento de um átomo de oxigênio no vértice do tetraedro com um outro átomo de silício gera o encadeamento dos tetraedros (Figura 4.2(b)). O emparelhamento de cadeias leva à formação de encadeamentos duplos, com o compartilhamento de oxigênio por metade dos átomos de silício (Figura 4.2(c)). O quartzo consiste de uma rede tridimensional de tetraedros SiO_4 , arranjados em uma estrutura hexagonal como mostrado na Figura 4.2(d).

De todas as diferentes estruturas da sílica, o quartzo é a forma mais estável em temperatura ambiente [93]. Ao aumentarmos a temperatura do quartzo, o mesmo sofre várias mudanças de estruturas cristalinas antes de fundir (quartzo- $\alpha \Leftrightarrow$ quartzo- $\beta \Leftrightarrow$ cristobalita- β) [94, 95]. Esse processo é reversível se a temperatura mudar lentamente. Mas quando aquecemos o quartzo muito rapidamente, temos o aparecimento de apenas uma estrutura cristalina em um processo não reversível (quartzo- $\alpha \Rightarrow$ quartzo- β) [93].

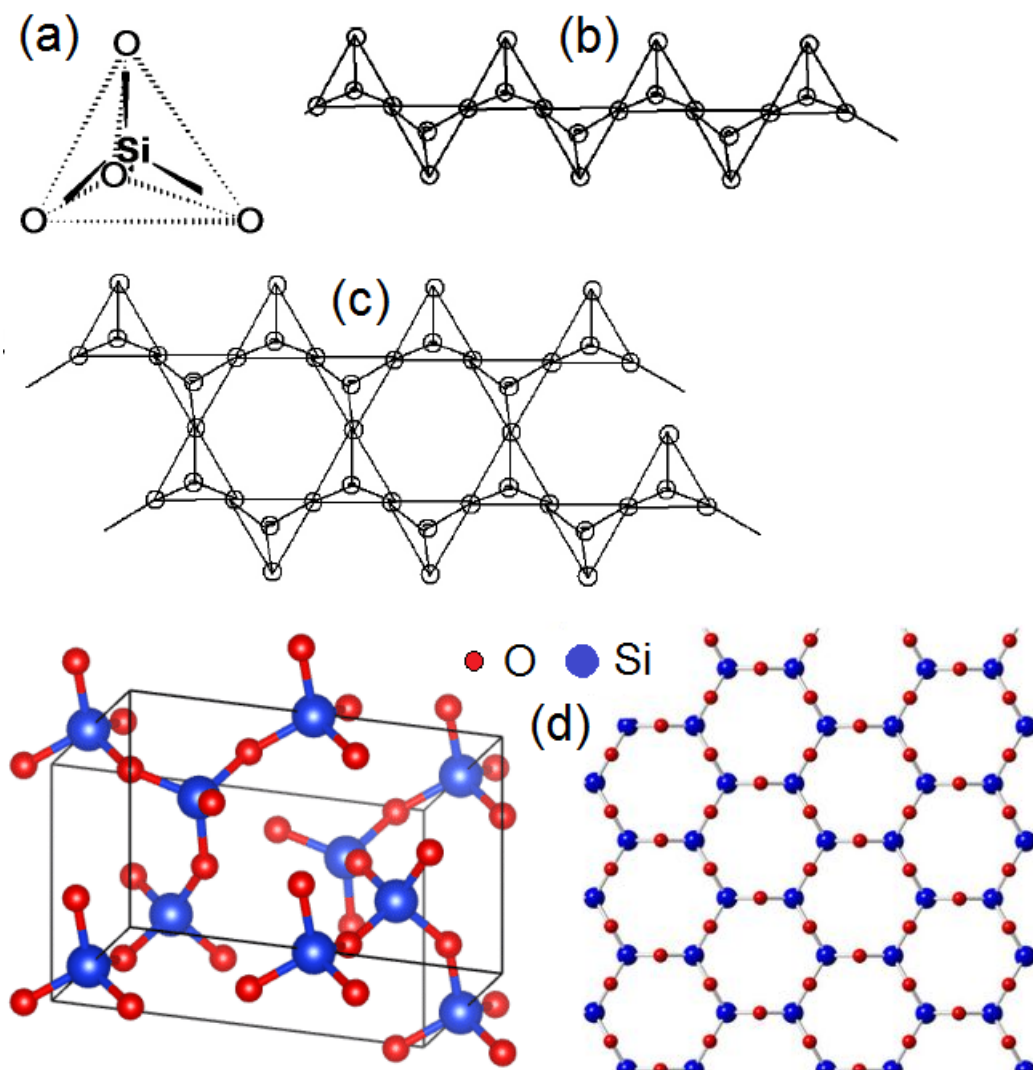


Figura 4.2: (a) Unidade tetraedral de SiO_4 . (b) Encadeamento de unidades tetragonais. (c) Emparelhamento de cadeias de SiO_4 . (d) Rede cristalina formada por emparelhamentos de unidades SiO_4 em arranjos hexagonais do quartzo- α .

4.3.1 Potencial de Interações Covalentes de Vashishta

O Potencial de Vashishta é um potencial de interação de dois e três corpos para a SiO_2 desenvolvido no grupo de Priya Vashishta e colaboradores [96, 97]. O termo de dois corpos combina interações repulsivas, blindagem coulômbica, blindagem carga-dipolo e interações de dispersão. Já o termo de três corpos inclui as energias covalentes de ângulo-ligação O-Si-O e Si-O-Si baseadas no potencial de Stillinger-Weber. Este potencial descreve as propriedades estruturais e dinâmicas de cristais, líquidos e estado vítreo da SiO_2 em várias condições de densidade e temperaturas, e também tem sido usado para descrever uma variedade de compostos

inorgânicos, tais como o SiC e InP.

A energia potencial U de um sistema de átomos é dada por:

$$U = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}r_{ik}\theta_{ijk}) \quad (4.6)$$

$$\phi_2(r_{ij}) = \frac{H_{ij}}{r^{\eta_{ij}}} + \frac{Z_i Z_j}{r} \exp\left(\frac{-r}{\lambda_{1,ij}}\right) - \frac{D_{ij}}{r^4} \exp\left(\frac{-r}{\lambda_{4,ij}}\right) - \frac{W_{ij}}{r^6}, r < r_{c,ij} \quad (4.7)$$

$$\phi_3(r_{ij}r_{ik}\theta_{ijk}) = B_{ij} \frac{[\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0ijk}]^2}{1 + C_{ijk}[\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0ijk}]^2} \times \exp\left(\frac{\gamma_{ij}}{r_{ij} - r_{0,ij}}\right) \exp\left(\frac{\gamma_{ik}}{r_{ik} - r_{0,ij}}\right), r < r_{0,ij}, r_{ik} < r_{0,ik} \quad (4.8)$$

O somatório dos termos de dois corpos é sobre todos os vizinhos j de i dentro de uma distância de corte r_c , os termos são deslocados e inclinados por uma função linear, de modo que a energia e a força são ambas zero no r_c . O somatório sobre termos de três corpos é sobre todos os vizinhos j e k de i dentro de uma distância de corte igual a r_0 , onde a função de triagem exponencial se torna zero. Os valores de todos os parâmetros estão na Tabela 4.2

Tabela 4.2: Parâmetros do potencial de Vashishta para o SiO₂ [97].

Elementos	H	η	Z_i	Z_j	λ_1	D	λ_4
	W	r_c	B	γ	r_0	C	$\cos(\theta)$
Si Si Si	0.82023	11	1.6	1.6	999	0.0	4.43
	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O O O	743.848	7	-0.8	-0.8	999	22.1179	4.43
	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O Si Si	163.859	9	-0.8	1.6	999	44.2357	4.43
	0.0	10.0	20.146	1.0	2.60	0.0	-0.77714596
Si O O	163.859	9	1.6	-0.8	999	44.2357	4.43
	0.0	10.0	5.0365	1.0	2.60	0.0	-0.333333333333

4.4 Zircônio - Zr

O zircônio é um elemento muito ativo quimicamente, por essa razão ele nunca é encontrado no estado nativo. Ele é encontrado em considerável quantidade na forma de silicato de zircônio (chamado de zircão). O metal puro é um material acinzentado e brilhante, mais leve que o aço com uma dureza similar ao cobre, flexível, maleável e dúctil. O óxido de zircônio impuro é utilizado para fabricar utensílios de laboratório e revestimentos de fornos, pois suportam mudanças bruscas de temperaturas, também é muito utilizado na fabricação de vidros, cerâmicas, materiais da indústria aeroespacial e próteses médicas. Já o zircônio puro é amplamente utilizado para várias aplicações devido à sua natureza refratária, sua resistência a ambientes químicos corrosivos (ácidos, alcalinos e água do mar) e sua seção transversal de baixa absorção de nêutrons [98].

Em condições ambientais a forma cristalina mais comum é uma rede de empacotamento hexagonal [99] (*hexagonal close-packing* - HCP), como mostrado na Figura 4.3. Mas o zircônio possui uma curiosa propriedade de mudar a estrutura cristalina para uma rede BCC (*body-centered cubic*) quando atinge a temperatura de 1155K e/ou quando sob pressão [100, 101].

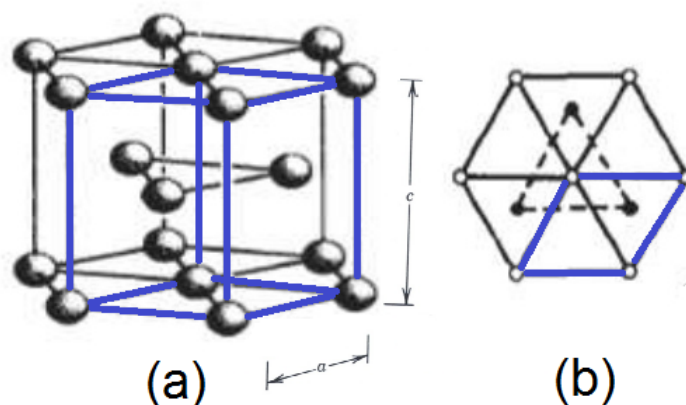


Figura 4.3: (a) Célula unitária cristalográfica de uma estrutura HCP em projeção 3D. (b) HCP em projeção 2D. A estrutura hexagonal é formada por células retangulares destacadas pela linha azul. Figura retirada da Ref. [83].

4.4.1 Potencial do Átomo Embutido - Embedded Atom Model (EAM)

O método Embedded Atom (EAM) [102, 103] é usado para descrever sistemas metálicos. É um potencial de muitos corpos pois a força que atua em um corpo não é a soma apenas da interação entre pares, mas depende da densidade eletrônica de todos os átomos do sistema. O método portanto captura uma porção significativa da realidade física das ligações metálicas como, por exemplo, a liberação parcial dos elétrons mais externos das células unitárias. A energia total U é dada pela soma de dois termos, uma interação de pares entre os átomos e um termo representando a densidade de cada sítio atômico:

$$U = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F(\rho_i) \quad (4.9)$$

$$F(\rho_i) = -\epsilon C \sqrt{\rho_i} \quad (4.10)$$

$$\rho_i = \sum_{j=1}^N \phi_j(r_{ij}) \quad (4.11)$$

sendo $F(\rho_i)$ a função embutidora para o átomo i a qual depende da densidade eletrônica ρ_i sentida por aquele átomo, $V(r_{ij})$ é o potencial de interação entre pares, r_{ij} é a distância interpartículas. Ambos os somatórios na fórmula são sobre todos os vizinhos j do átomo i dentro da distância de corte.

A função embutidora $F(\rho_i)$, proporciona um grau de liberdade essencial na descrição da ligação metálica. Se esse termo fosse linear em relação a variação da densidade, a descrição geral energética seria equivalente a um representação de dois corpos padrão. No entanto, a curvatura do termo embutido com a variação da densidade eletrônica fornece uma estimativa dos efeitos da interação de muitos corpos. Um aumento da densidade eletrônica produz progressivamente mais energias embutidoras negativas, até atingir um valor mínimo. Um aumento na densidade eletrônica acarretará em um aumento na energia total do sistema. O grande número de dados de $F(\rho_i)$, ρ_i e das cargas efetivas para o potencial usado para descrever o zircônio serão omitidos neste trabalho, mas poderão ser encontrados no artigo de Mendeleev e Ackland [104].

4.5 Liga de Zircônio e Cobre - $Zr_{50}Cu_{50}$

Praticamente todos os metais cristalizam quando resfriados, ou seja, os átomos ficam arranjados em um padrão espacial regular chamado de rede cristalina. Um vidro metálico (metal amorfo) é obtido se o líquido de metal fundido for resfriado rápido suficientemente para evitar a cristalização. Turnbull e colaboradores [105, 106] ilustraram as semelhanças entre os vidros metálicos e outros vidros não-metálicos como silicatos, vidros cerâmicos e polímeros. Foi mostrado em seu trabalho que, a transição vítrea manifestada em formadores de vidro fundidos convencionais também pode ser observada em vidros metálicos resfriados rapidamente.

Devido a ausência de ordem de longo alcance, defeitos estruturais convencionais, tal como discordâncias, estão ausentes nos materiais amorfs. Conseqüentemente, não há deslizamento mediante as discordâncias, e assim, comparados aos cristais, vidros metálicos (*metallic glass* -MG) oferecem propriedades mecânicas superiores, tais como alto limite elástico e maior dureza, porém exibem ductibilidade extremamente pequena [107, 108, 109]. Esse material tem atraído enormes estudos na última década. Suas propriedades únicas proporcionam importantes aplicações tecnológicas que se estendem à indústria de materiais esportivos, aeronáuticos, eletrônicos, além de lâminas e tesouras cirúrgicas devido a sua excelência resistência a corrosão [110].

A Liga de ZrCu é a mais estudada nas simulações de DM de vidros metálicos. Isso porque o cobre é um material com ampla aplicação prática, tais como grande condutividade, alta resistência a corrosão, ductibilidade e alta tenacidade à fratura, o que incentiva a criação de um MG tendo este elemento como base. O zircônio surge como o segundo composto para melhorar a capacidade de formação vítrea, assim temos uma liga de bicomponentes com diferentes raios atômicos. Isso é necessário para criar uma alta densidade de empacotamento na estrutura amorfa, impedindo o acúmulo de volumes livres necessários para formar uma estrutura cristalina durante o resfriamento, e de uma entalpia de mistura negativa (ΔH^{mix}), criando uma solução exotérmica que favorece a ligação entre elementos distintos, o que reduz a nucleação cristalina. Na Figura 4.4 temos a estrutura cristalina B_2 (*body-centered cubic* - BCC) da fase cristalina usada nas simulações.

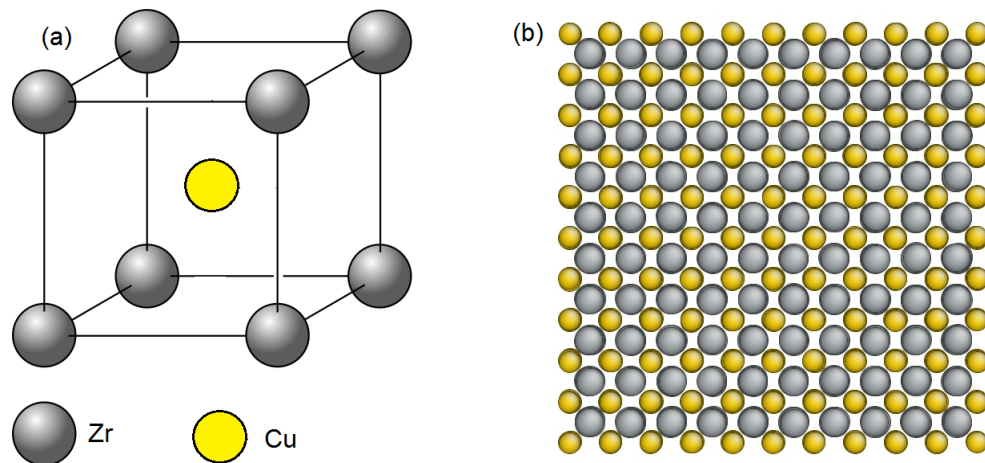


Figura 4.4: (a) Célula unitária B_2 (BCC) e (b) a rede cristalina da liga metálica de ZrCu.

4.5.1 Potencial do Átomo Embutido Otimizado - EAM

Por serem ambos metais, a mistura de zircônio e cobre é muito bem descrita pelo modelo de potencial do EAM descrito na seção anterior. A popularidade do modelo EAM resulta de seus fundamentos na mecânica quântica, bem como a sua simplicidade matemática, o que o torna propício para a modelagem computacional em grande escala.

O potencial do átomo embutido otimizado foi desenvolvido ajustando as superfícies de energia potencial (*Potential Energy Surfaces* - PES) de cada elemento, derivadas de cálculos de *ab initio*, escalonadas e dimensionadas para corresponder aos dados de referência experimentais [111]. Na construção do PES, uma variedade de propriedades dos elementos foi considerada, incluindo dinâmica de rede, propriedades mecânicas, comportamento térmico, energética de estruturas de cristal competidoras, defeitos, caminhos de deformação e estruturas líquidas.

A função embutidora $F(\rho_i)$ é universal, na medida em que não depende do conhecimento da origem da densidade eletrônica. Assim, a mesma função embutidora que é usada para calcular a energia de um átomo em um material puro, também é usada numa liga metálica de dois, três ou multicompostos [112, 113]. Os parâmetros do EAM foram refinados usando um método recursivo e validados contra um grande conjunto de dados experimentais. Os valores das constantes são encontrados nos trabalhos de Sheng *et al.* [114, 115].

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A formação do vidro é um fenômeno cinético [2, 9, 11]. Qualquer líquido, em princípio, pode ser transformado em vidro se resfriado suficientemente rápido e levado abaixo da região de transição. Um bom material formador de vidro é então aquele para o qual a taxa de cristalização é muito lenta em relação à taxa de resfriamento. Por muitas décadas, os pesquisadores tentaram definir o vidro ou como um líquido ou, mais habitualmente, como um sólido. No entanto, este modo binário de pensar não evidencia a verdadeira complexidade do estado vítreo, que combina características de líquidos e sólidos, além de trazer características únicas. Neste capítulo, apresentamos os resultados das propriedades termodinâmicas, estruturais, cinéticas e de resistência mecânica estudadas nas simulações de quatro tipos de materiais, Si, Zr, SiO₂ e Zr₅₀Cu₅₀. O objetivo principal é relacionar as grandezas mencionadas nas fases sólida cristalina, líquida, líquida super-resfriada e vítrea, comparar os resultados e, então, obter uma conclusão para o questionamento sobre qual classificação o vidro deva ser enquadrado.

O controle da temperatura de todas as simulações foi feita utilizando o termostato de Nosé-Hoover (Apêndice B) e a pressão foi controlada usando o barostato de Parrinello-Rahman. Simular na condição da pressão atmosférica, que é de 1,01325 bar, seria o mais ideal. Porém devido as flutuações de pressão serem da ordem de 100 bar, como mostra a Figura 5.1, é mais

conveniente, para todos os casos estudados, manter a pressão constante em torno de zero.

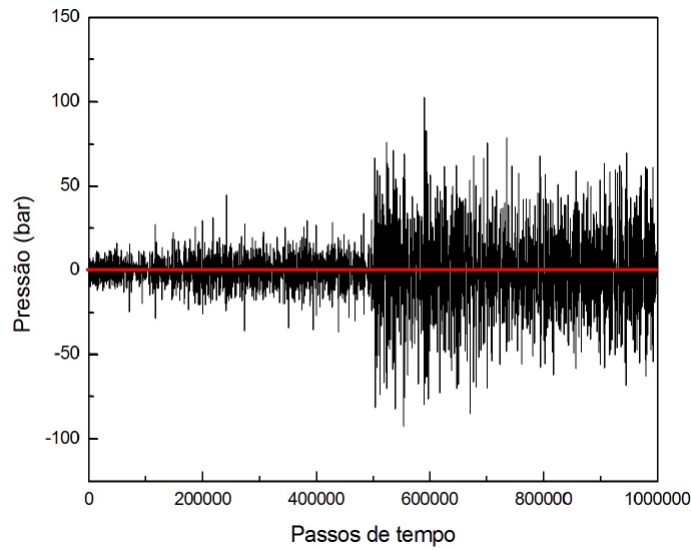


Figura 5.1: Flutuações da pressão do sistema de silício sob aquecimento em função do número de passos de tempo.

Devido às diferentes estruturas de rede existentes em cada tipo de material estudado, os sistemas simulados são compostos por diferentes números de partículas. As quantidades de partículas utilizadas, em condições usuais, são grande o suficiente para que seja possível obter as propriedades que queremos estudar livres de efeitos de tamanho. O número de partículas, os valores dos raios de corte, constantes de rede, número de células unitárias do *bulk* e tamanho inicial do sólido cristalino estão na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Número de partículas, valores dos raios de corte (r_c), constantes de rede, número de células unitárias do *bulk* e tamanho inicial do sólido cristalino para os sistemas estudados.

Material	Nº Partíc.	r_c (Å)	Const. rede (Å)	Células unit.	Tamanho (Å)
Si	27.000	3,771	5,43	$15 \times 15 \times 15$	$81 \times 81 \times 81$
Zr	23.328	4,47	a = 3,22 c = 5,14	$18 \times 18 \times 18$	$57,96 \times 100,39 \times 94,64$
SiO ₂	15.552	5,15	a = 4,91 c = 5,405	$12 \times 12 \times 12$	$58,96 \times 51,06 \times 64,86$
ZrCu	20.000	4,5	3,242	$10 \times 10 \times 10$	$32,42 \times 32,42 \times 32,4$

Em todos os casos, iniciamos as simulações com o *bulk* do sólido cristalino na temperatura de $T = 200\text{K}$ e com condições periódicas de contorno nas três direções. Começamos a aquecer o sistema usando uma taxa de aquecimento de 2 K/ps , no *ensemble* isobárico-isotérmico, isto é,

com número de partículas, pressão e temperatura constantes (NPT) até todo o sistema fundir por completo. Essa taxa de aquecimento foi escolhida porque se o aquecimento for muito rápido o termostato não tem tempo suficiente para deixar o sistema em equilíbrio. Em seguida, resfriamos o líquido fundido com uma taxa de resfriamento de 3 K/ps, também no *ensemble* NPT, com a finalidade de obtermos o líquido super-resfriado e, com uma contínua diminuição da temperatura, criar o vidro. Essa taxa de resfriamento foi escolhida, após vários testes, porque com esse valor não houve o surgimento de nenhum sinal de cristalização, garantindo assim que todo o material fosse constituído de estrutura amorfa ao atingir a fase vítrea. Em todas as simulações foram usadas o passo de tempo de $dt = 0,002\text{ps}$.

Durante o resfriamento, foram gravadas as configurações do sistema a cada 300K para uso posterior. Para cada temperatura simulada, são utilizadas cinco amostras estatisticamente independentes para a correta obtenção das funções de correlação e melhoria das estimativas de erro. Cada uma dessas cinco amostras foram construídas atribuindo distribuições de velocidades distintas das configurações iniciais obtidas no processo de resfriamento mencionado. As propriedades dos sistemas foram calculadas usando o *ensemble* canônico (NVT).

5.1 Propriedades Termodinâmicas

Sólidos e líquidos são estados da matéria estáveis, distintos e com propriedades únicas, isso significa que ao obtermos as características dos vidros podemos compará-las com as outras fases e tentar encontrar semelhanças. Começamos nossa investigação estudando primeiro as propriedades termodinâmicas dos cristais, vidros e líquidos. Para isso, temos que criar cada fase. Como foi explicado na Seção 3.4, a temperatura de transição T_g não é um ponto fixo mas um “acidente” cinético, e a condição que o define é o resultado da igualdade entre a taxa de extração do calor durante o resfriamento e o tempo de relaxação estrutural. Na Figura 5.2 temos as curvas de histerese da entalpia em relação a variação da temperatura, delas obtemos os valores da temperatura de fusão (T_m) e da temperatura de transição vítrea (T_g) mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Temperaturas de fusão(T_m) e de transição vítrea (T_g).

	$T_m(K)$	$T_g(K)$	$T_m(K)$ Exp.	$T_g(K)$ Exp.
Si	2380 ± 30	1000 ± 50	1687 ^[116]	1000 ^[117]
Zr	1650 ± 30	620 ± 50	2128 ^[118]	-
SiO ₂	4330 ± 30	2000 ± 50	1823 ^[119]	1473 ^[120]
ZrCu	1880 ± 30	780 ± 50	1200 ^[121]	670 ^[122]

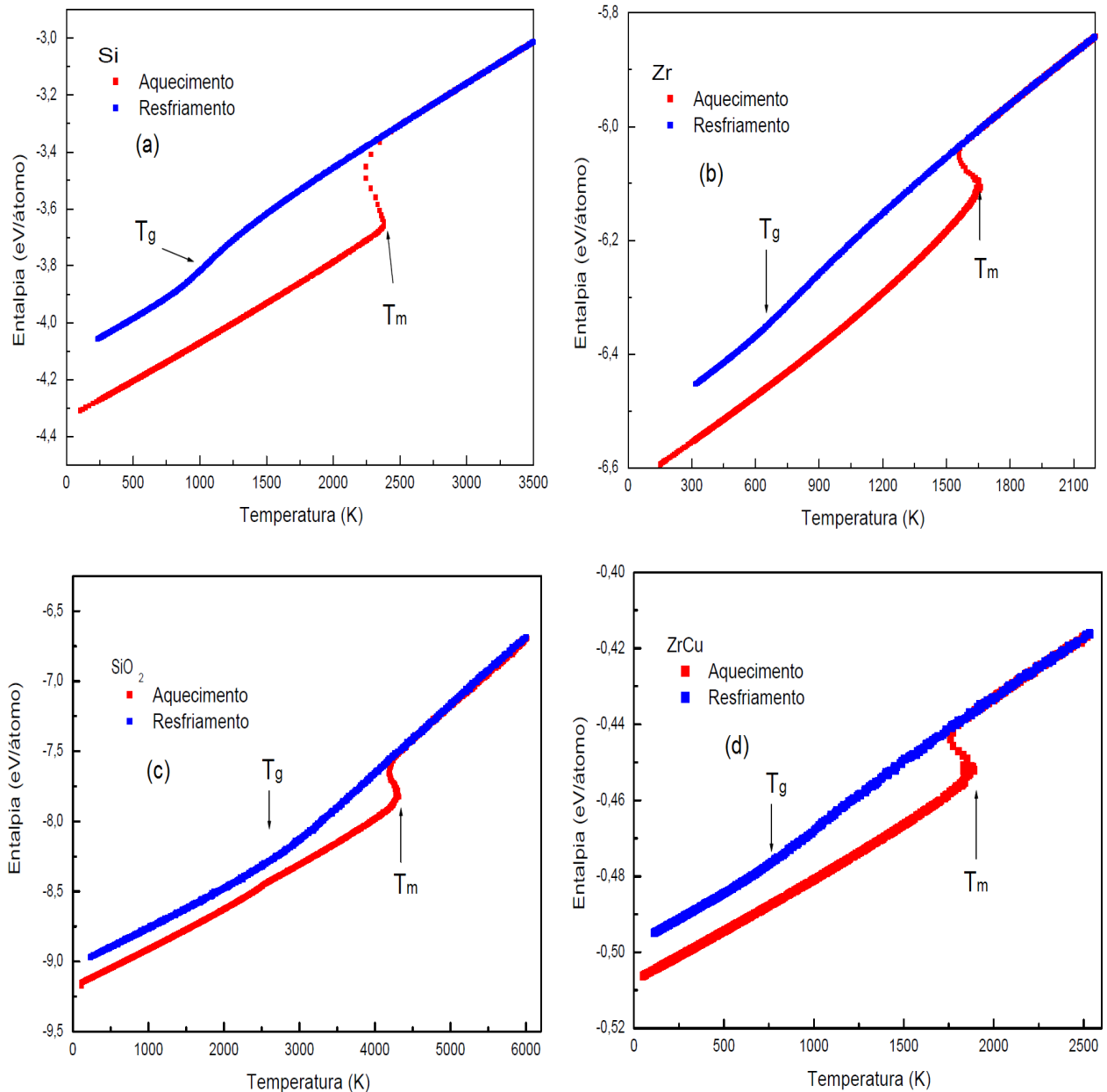


Figura 5.2: Curvas da entalpia em relação a variação da temperatura para (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu.

A transição vítrea é a característica mais importante e que caracteriza um vidro, portanto é necessária a existência dela, partindo de um líquido resfriado, para garantir que temos vidros em nossas simulações e não apenas amorfos. Deste modo, realizar o derretimento de um cristal é um procedimento necessário (mas não obrigatório) para criar um líquido formador de vidro. A fusão de um cristal real, mantida a uma temperatura homogênea, sempre começa na superfície livre [123]. Isso porque os átomos nas superfícies dos sólidos estão menos coordenados que aqueles no interior do material, ocorrendo um pré-derretimento dessa camada superficial de átomos. Dessa forma, ocorre uma redução da energia de ativação necessária para a formação da fase líquida [124]. Mesmo quando o sólido é aquecido bruscamente, a fusão ainda tende a ser iniciada na superfície [125]. Por esse motivo, fundir o material com ou sem a inclusão de superfícies altera a quantidade necessária de energia fornecida ao sistema para derretê-lo. Essa é justamente a explicação dos valores das temperaturas de fusão em nossas simulações serem maiores que os valores experimentais. No entanto, a existência de superfícies não influenciam apenas nos valores de T_m , mas também no processo de deformação dos corpos e em várias outras propriedades. Por essa razão, optamos por não incluir superfícies em nossas simulações e, assim, garantir que nossos resultados sejam derivados apenas do estado da matéria e não tenha influência do formato físico do sistema.

A técnica utilizada neste trabalho para derreter os cristais é a fusão de superaquecimento, ou fusão mecânica volumétrica (fusão do *bulk*). Ela se inicia a partir de instabilidades locais no interior do material, acompanhada, não em todos os casos, por um aumento relativo do montante do volume em cerca de 10 % [123]. Esse fato se deve ao aumento da energia cinética das partículas que desorganizam a rede cristalina, tornando-a instável em altas temperaturas. Observações experimentais [126] mostram que o superaquecimento pode ser conseguido em vários sistemas, incluindo metais e sólidos inorgânicos, onde o grau de superaquecimento é dependente de fatores cinéticos (como a taxa de aquecimento) e estruturas (como as dimensões das partículas). A fusão mecânica (superaquecimento) não reproduz a situação de definição termodinâmica de temperatura de transição de fase sólido-líquido, a mais correta seria através da coexistência de fases, porém é a mais fácil de se reproduzir.

Para o Si encontramos a temperatura de $T_m = 2380K \pm 30K$. Esse resultado está em boa

concordância com o encontrado na literatura realizando simulações de dinâmica molecular da fusão do *bulk* [84, 127]. Porém, esse valor de T_m que obtemos na nossa simulação está bem alta em relação ao valor experimental que é de 1687K [116]. Em contrapartida, obtemos no Si um valor de $T_g = 1000K \pm 50K$, reproduzindo fielmente o valor experimental. A explicação é que o potencial de Sitillinger-Weber foi criado para descrever a fase líquida, além do fato das ligações que formam a estrutura cristalina de diamante serem muito complexas, o que dificulta recuperar a estrutura original do cristal. Assim, a solidificação do sistema leva mais facilmente a uma transição vítrea do que a uma recristalização do líquido resfriado.

Semelhantemente, no SiO_2 , temos $T_m = 4330K \pm 30K$, o qual está muito acima do valor experimental de 1823K, porém próximo com o encontrado na literatura que é de 5000K usando o potencial de Vashishta [96]. Para a transição vítrea, obtemos para o SiO_2 um valor de $T_g = 2000K \pm 50K$ que também está um pouco acima do valor experimental de 1473K [120], mas com uma discrepância menor que o valor de T_m . Os valores das temperaturas que encontramos para o Si e o SiO_2 são bem altas em relação ao seus valores experimentais.

No caso dos metais, temos $T_m = 1650K \pm 30K$ para o Zr e $T_m = 1880K \pm 30K$ para a liga de ZrCu. Na liga binária, o valor excedente de T_m em nossa simulação em comparação ao valor experimental de 1200K [121] se deve, como explicado antes, pela existência de condições periódicas de contorno e a falta de defeitos e superfícies inexistentes na fusão do *bulk*. Porém, mesmo tendo as mesmas condições que no caso anterior, o valor de T_m para o Zr monoatômico está abaixo do valor experimental que é de 2128K [118], embora esteja em concordância com o encontrado na literatura de 1913K [104] em simulações de fusão do *bulk*.

Experimentalmente, em condições ambientais, um material formado apenas de Zr monoatômico não vira vidro devido a grande tendência em cristalizar. Para realizar esse feito seria necessária uma taxa de resfriamento muito rápido (ou uma pressão muito grande [118]) e isso entra em confronto com uma limitação industrial em realizar esse tipo de experimento. Por isso não temos resultados experimentais para T_g do Zr nas condições usadas neste trabalho. Quando criamos uma liga metálica formada de dois ou mais elementos, aumentamos a entropia configuracional do sistema o que dificulta a cristalização do material, tornando possível a obtenção de um vidro metálico em taxas de resfriamento mais lentas. Como em simulações computacionais

podemos criar situações que não se limitam ao desenvolvimento industrial, conseguimos obter $T_g = 620K \pm 50K$ para o Zr monoatômico. Esse valor pode ser considerado confiável por estar dentro da faixa de temperaturas encontradas para T_g que variam entre 450K a 800K para diferentes materiais metálicos [128]. Para o ZrCu encontramos $T_g = 780K \pm 50K$, valor bem próximo do encontrado experimentalmente de 670K [122].

O calor específico é uma propriedade termodinâmica que está associado à variação de energia interna do material. Microscopicamente, o calor trocado com o material é armazenado em diferentes subsistemas, tais como a energia cinética e de vibração dos átomos. Portanto, o calor específico é uma propriedade que está diretamente associada ao movimento atômico e, conseqüentemente, com a estrutura do material. Isso porque podemos calcular o calor específico (Equação A.12) a partir da densidade de estados vibracionais, ou seja, do modo difusivo e dos modos vibracionais. Na Figura 5.3 temos o calor específico a volume constante, C_V , dos materiais estudados nas fases cristalinas e vítreas. Vemos que existe um excesso de C_V medido para o vidro, isso é devido às contribuições dos graus de liberdade que os materiais possuíam no estado de líquido super-resfriado. Isso significa que existe uma diferença termodinâmica, quantitativa, entre esses dois estados da matéria, como resultado de diferentes características microscópicas entre eles. Os calores específicos dos cristais e vidros, para altas temperaturas, exibem um C_V próximo do valor de $3NK_B$ do oscilador harmônico, que é o resultado clássico de Dulong e Petit [129]. O que é alta ou baixa temperatura precisa ser definido em relação a uma temperatura de referência para cada material. Esta temperatura é chamada de temperatura de Debye, T_θ , que para baixas temperaturas pode ser escrita como [58, 83]:

$$C_V(T \rightarrow 0) = 3NK_B(4\pi^4/5)(T/T_\theta)^3 \quad (5.1)$$

A temperatura de Debye está associada à rigidez do sólido, por meio de suas ligações químicas e a densidade do material. O Si e o SiO₂, por terem ligações direcionais fortes (covalentes) precisam de muita energia para apresentarem mudanças na estrutura, é de se esperar altos valores de T_θ . Já o Zr e o ZrCu, por terem ligações metálicas, necessitam de

menos acréscimo de energia para mudarem suas estruturas internas, assim, as temperaturas de Debye devem ser mais baixas. As temperaturas de Debye experimentais, nos cristais, para o Zr e o Cu são, respectivamente, 291K e 343K [58], e de 645K [58] para o Si. Em nossas simulações encontramos as temperaturas de 96K, 109K e 411K para o Zr, ZrCu e Si, respectivamente. Experimentalmente para a SiO_2 , existem dois valores conflitantes, o $T_\theta(\text{elástico})=1613\text{K}$ e $T_\theta(\text{térmico})=403\text{K}$ [130], a diferença entre eles é que o elástico é obtido das constantes elásticas e o térmico usando os calor específico. Nosso resultado encontrado nas simulações foi de 945K.

Na Figura 5.4 temos as densidades dos materiais em diferentes fases e temperaturas. O Si é o único material que possui uma densidade na fase de sólido cristalino inferior ao das fases amorfas (vidro e líquido), isso porque a estrutura de diamante do Si contrai quando é derretida [131]. No Zr e no SiO_2 , temos uma acentuada mudança na inclinação dos pontos da densidade, isso mostra que alguma mudança ocorreu em suas estruturas. Na Tabela 5.3 temos a quantidade de cada estrutura no interior do Zr no processo de aquecimento calculada usando o CNA (Apêndice A.3). Ao atingirmos a temperatura de 1000K, estruturas FCC e BCC nucleiam no interior do material. A quantidade nucleada dessas novas estruturas é pequena comparada ao montante de HCP, considerada relativamente alta, pois estruturas cúbicas não são configurações termodinamicamente estáveis para o Zr, assim sua criação é pequena e localizada em alguma regiões se comparada ao montante de HCP. Isso revela a forte tendência do Zr em manter sua estrutura cristalina mesmo o sistema estando a uma temperatura de $0,84T_m$. A mudança estrutural no SiO_2 será abordado na próxima seção.

Tabela 5.3: Quantidade de átomos na análise dos vizinhos comuns (CNA) para o zircônio.

Fase	T(K)	HCP(át.)	FCC(át.)	BCC(át.)	Outros(át.)	HCP(%)	FCC(%)	BCC(%)	Outros(%)
Mono Cristal	400	23 328	0	0	0	100	0	0	0
	600	23 141	0	0	187	99,19	0	0	0,81
	1000	18 765	2 127	2 128	389	80,43	9,11	9,12	1,67
	1200	17 226	2 518	2 334	1 250	73,84	10,79	10,05	5,36
	1400	13 226	3 605	3 551	2 946	55,69	15,45	15,22	12,63
Poli Cristal	400	17 187	0	0	6 141	73,67	0	0	26,33
	600	15 949	6	0	7 373	68,37	0,03	0	31,60
	1000	19 076	1 429	1 399	1 424	81,17	6,12	5,99	6,10
	1200	15 829	2 251	2 797	2 451	67,85	9,64	10,5	10,51
	1400	11 517	3 325	3 991	4 495	49,36	14,25	17,11	19,26

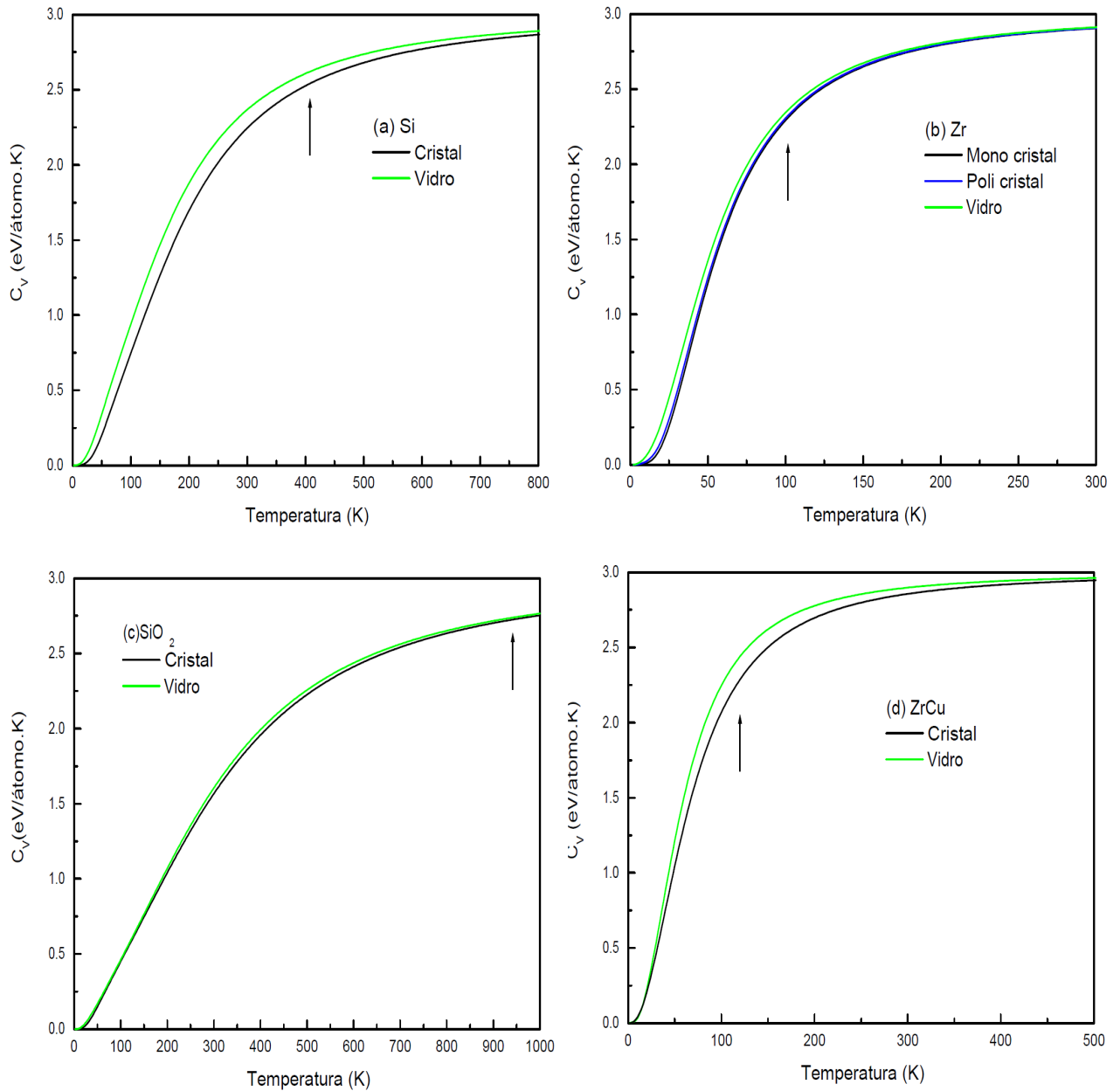


Figura 5.3: Calor específico a volume constante, C_V , para os cristais e vidros de (a) Si, (b) Zr, (c) SiO_2 e (d) ZrCu. Os C_V dos vidros são maiores do que os dos cristais devido ao excesso de graus de liberdade (maiores energias internas e entropia configuracional) que os vidros ainda carregam de suas fases líquidas progenitoras. As retas setas apontam para as temperaturas de Debye.

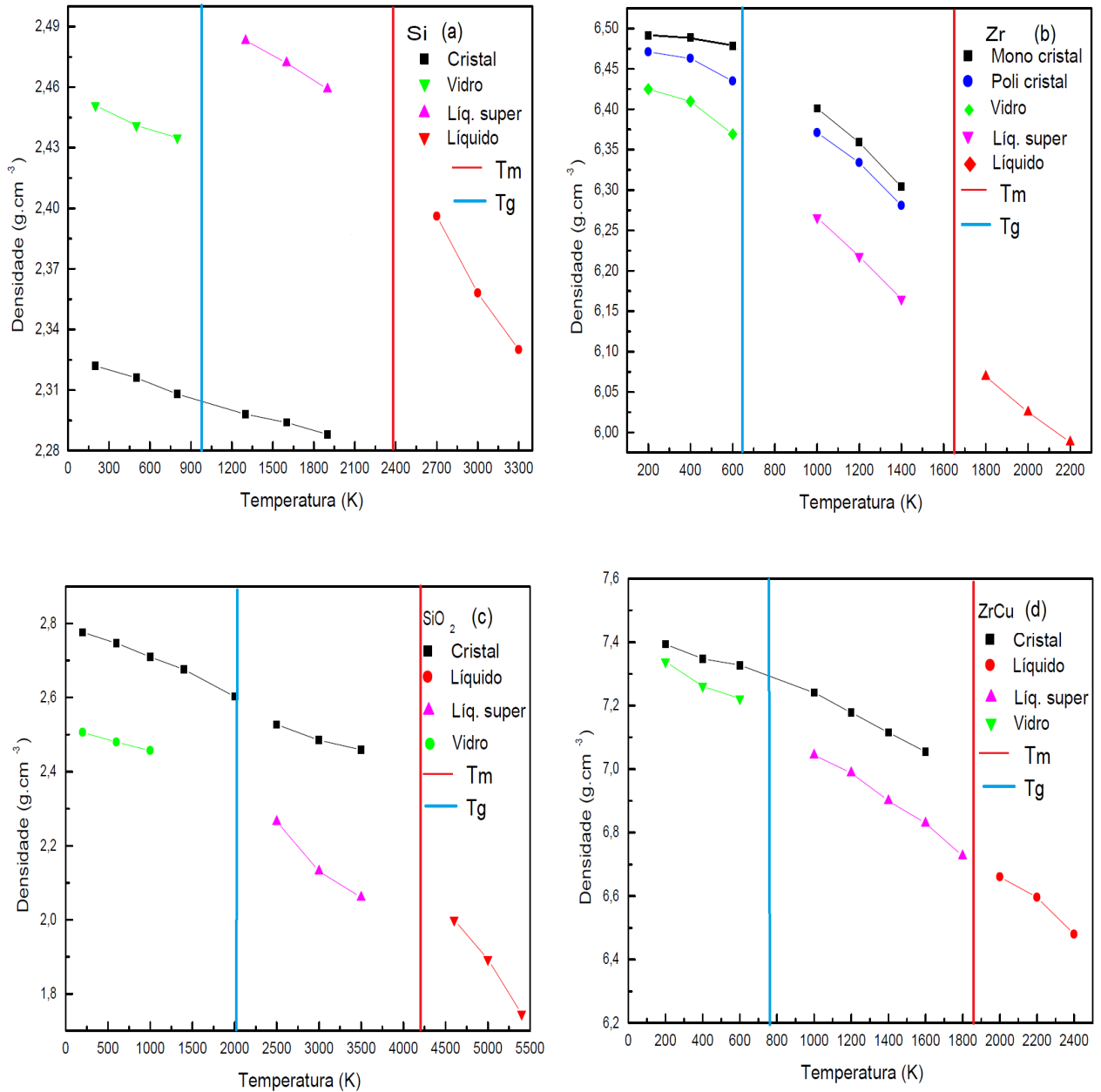


Figura 5.4: Densidades em diferentes fases e temperaturas para (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu. As densidades dos vidros são inferiores aos dos sólidos cristalinos, porém muito superiores aos das fases líquidas. Exceto no caso do Si, onde o material contraí (ao invés de expandir) ao ser derretido. As retas azuis e vermelhas mostram as temperaturas de T_g e T_m, respectivamente.

5.2 Propriedades Estruturais

A função de distribuição radial, $g(r)$ (Equação A.13), proporciona uma visão da organização espacial dos átomos no interior do material, permitindo estudar e diferenciar as fases em que o sistema se encontra. Essa afirmação fica muito clara quando analisamos a Figura 5.5, onde temos as funções $g(r)$ para as fases cristalina, líquida, líquida super-resfriada e vítrea.

Os arranjos cristalinos (curvas pretas), mostram picos bem definidos tanto para pequenas, médias e até grandes distâncias atômicas. Esses grandes picos representam uma rede ordenada que se repete por todo o sistema, onde os átomos só são encontrados em posições fixas.

Nos líquidos (curvas vermelhas), temos funções sem picos para grandes distâncias, mostrando uma probabilidade média do sistema com $g(r) = 1$. Isso significa que é possível encontrar átomos em qualquer lugar do espaço, pois estes estão espalhados aleatoriamente. Os primeiros picos tornam-se mais largos e menores em comparação aos dos cristais, isso porque a agitação térmica afeta o arranjo estrutural dos átomos presos naquela posição. O primeiro pico sempre representa as ligações químicas do sistema, independente do estado em que se encontra o material, mas o excesso de energia interna (agitação e translação) no líquido altera o tamanho das ligações entre os átomos. Temos também segundos picos que representam alguma ordem de médio alcance relacionadas com agrupamentos pequenos de átomos espalhados no interior do líquido. Em outras palavras, a estrutura da fase líquida apresenta para longas distâncias sempre o mesmo comportamento desordenado devido ao movimento aleatório das partículas.

Nos líquidos super-resfriados (curvas violetas), ainda temos essa mesma desorganização de longo alcance, mas observamos que ao resfriar o material, o primeiro pico começa a se tornar mais proeminente. Nesta fase os segundos picos, que no líquido eram quase irrelevantes, começam a “crescer” enquanto que os terceiros ficam mais evidentes e agudos comparados com os do líquido. Esse efeito é causado pela diminuição da temperatura (consequentemente da energia interna do sistema) em relação ao líquido, onde os átomos, por terem menor energia, se movimentam menos.

Na fase vítrea (curvas verdes), os primeiros e segundos picos tornaram-se mais estreitos e evidentes. Este acontecimento sugere que algum ordenamento de médio alcance está se

desenvolvendo durante o resfriamento. Comparando todas as curvas das diferentes fases com as curvas do vidro temos uma notável semelhança com as do líquido super-resfriado, ou seja, internamente o vidro apresenta uma estrutura semelhante ao do líquido super-resfriado. Isso quer dizer que o vidro possui estruturas ordenadas de médio alcance (diferente do líquido), mas essas estruturas não estão alocadas periodicamente por todo o espaço (diferente do cristal), ao mesmo tempo a baixa temperatura do vidro diminui uma possível dinâmica de nucleação e crescimento (diferente do líquido super-resfriado).

Na Figura 5.6 temos a distribuição do número de vizinhos, isto é, a fração do número de átomos ao redor de um dado átomo, para o cristal, líquido, líquido super-resfriado e vidro dos quatro tipos de materiais estudados. O valor de fração de átomos é definido como o número de átomos vizinhos, para um tipo específico de átomo, que está dentro de uma distância de corte determinada a partir de um átomo central. As distâncias de corte utilizadas são as posições dos primeiros mínimos do $g(r)$ da Figura 5.5.

Em uma estrutura perfeita de diamante para o Si, com $r_c = 3$, cada átomo tem uma primeira camada de coordenação com 4 átomos (Figura 5.6(a)). A média do número de coordenação tanto para o líquido quanto para o líquido super-resfriado é de 6. Esse resultado está em concordância com o número de coordenação experimental do líquido de Si que é de aproximadamente 6,4 [132, 133]. No vidro, temos uma média de 5 átomos na primeira camada de coordenação, ou seja, uma quantidade de átomos intermediário entre o valor encontrado no cristal e o líquido.

Na estrutura HCP de um cristal perfeito de Zr, com $r_c = 4$, a primeira camada de vizinhos tem 12 átomos (Figura 5.6(b)). O vidro também tem uma média de coordenação 12, porém com uma menor porcentagem do que no cristal. Já no líquido, o número médio de coordenação é de 11. Podemos supor que o responsável por esse valor seja devido a um grande número de estruturas não perfeitas, além de empacotamentos que não sejam hexagonais. No líquido super-resfriado e no vidro voltamos a ter uma predominância de coordenação 12, embora em quantidade bem inferior em comparação ao cristal. Isso porque o Zr, por ser um metal e estar puro, possui uma grande tendência em cristalizar.

Nas ligas binárias, olhamos a fração do número de átomos vizinhos para cada espécie atômica

separadamente. No SiO_2 cristalino, para o silício com $r_{c_{\text{Si}}} = 3.5$, os átomos de silício possuem 4 átomos vizinhos, que correspondem aos átomos de oxigênio da estrutura tetraedral (Figura 5.6(c)). Para os átomos de oxigênio, com $r_{c_{\text{O}}} = 3$, temos 8 primeiros vizinhos sendo 4 átomos do tetraedro o qual ele pertence e outros 4 da conexão com outra estrutura vizinha. Esses números médios de coordenação permanecem nas outras fases, porém em menor quantidade, com exceção do número de coordenação para o oxigênio na fase líquida que cai para 7.

Na liga de ZrCu, usamos o mesmo raio de corte de $r_c = 4$ para ambas as espécies atômicas. A estrutura cristalina é uma BCC onde cada átomo possui 8 átomos na primeira camada de vizinhos para ambos os elementos (Figura 5.6(d)). Já para as outras fases esse número médio varia, para os átomos de Zr temos 5 átomos vizinhos tanto para o líquido quanto para o líquido super-resfriado e coordenação 6 no vidro, para o Cu temos vizinhos de Zr na quantidade de 6, 7 e 9 para o líquido, líquido super-resfriado e vidro, respectivamente. De modo geral, em todos os casos estudados, o vidro possui números de primeiros vizinhos semelhantes aos dos cristais, exceto para o Si devido as limitações do potencial de SW em reorganizar a configuração atômico partindo do líquido.

Podemos analisar o interior do material olhando os snapshots do CNA (Seção A.3) e do CNP (Equação A.14). As legendas das cores para o CNA são sempre as mesmas. No CNP temos legendas com escalas diferentes, pois nessa análise o raio de corte tem um papel fundamental no cálculo e, assim, os valores das escalas variam para cada material. O CNA só contabiliza estruturas perfeitas como BCC, FCC, HCP, icosaedro e diamante, enquanto que o CNP contabiliza também as estruturas não perfeitas, deformadas ou distorcidas. A definição de icosaedros deriva da tecelagem de Voronoi (*Voronoi tessellation*), é um método de partição em n -dimensões do espaço dentro do volume ao redor de um ponto [134, 135], similar a construção da célula de Wigner-Seitz [58, 83]. Esta técnica conta o número de faces com i -arestas. A notação usual é $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$, onde n_i denota o número de faces com i -arestas. Para um icosaedro perfeito, temos $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, enquanto que para uma FCC temos $\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$.

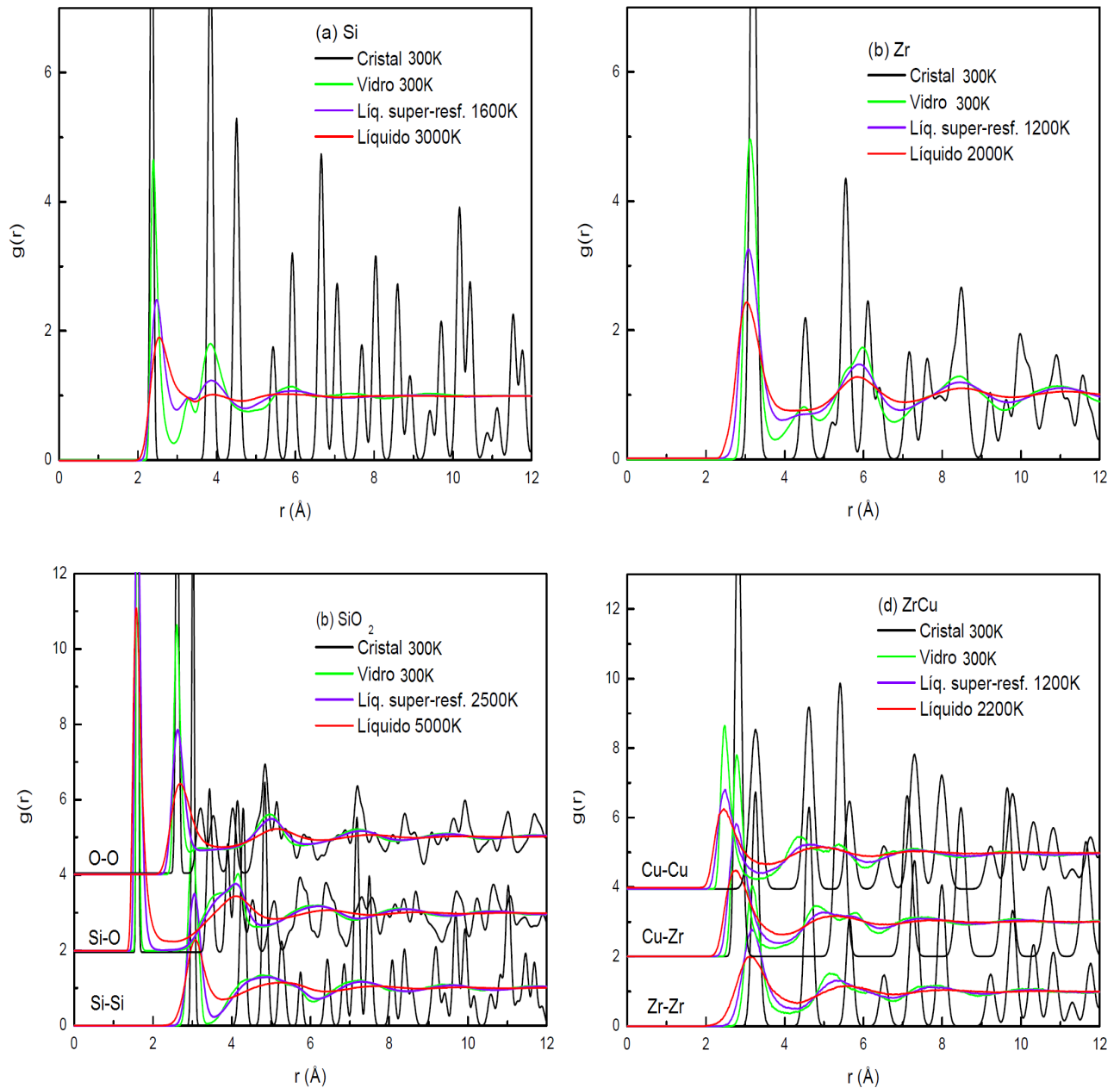


Figura 5.5: Funções de distribuições radiais, $g(r)$, do cristal, líquido, líquido super-resfriado e vidro para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu. Comprovamos, conforme abordado na Seção 3.5, que os vidros são estruturalmente muito semelhantes aos líquidos. Várias unidades estruturais unitárias são agrupadas e não são dispostas organizadamente, criando uma fase desordenada a partir de médias distâncias.

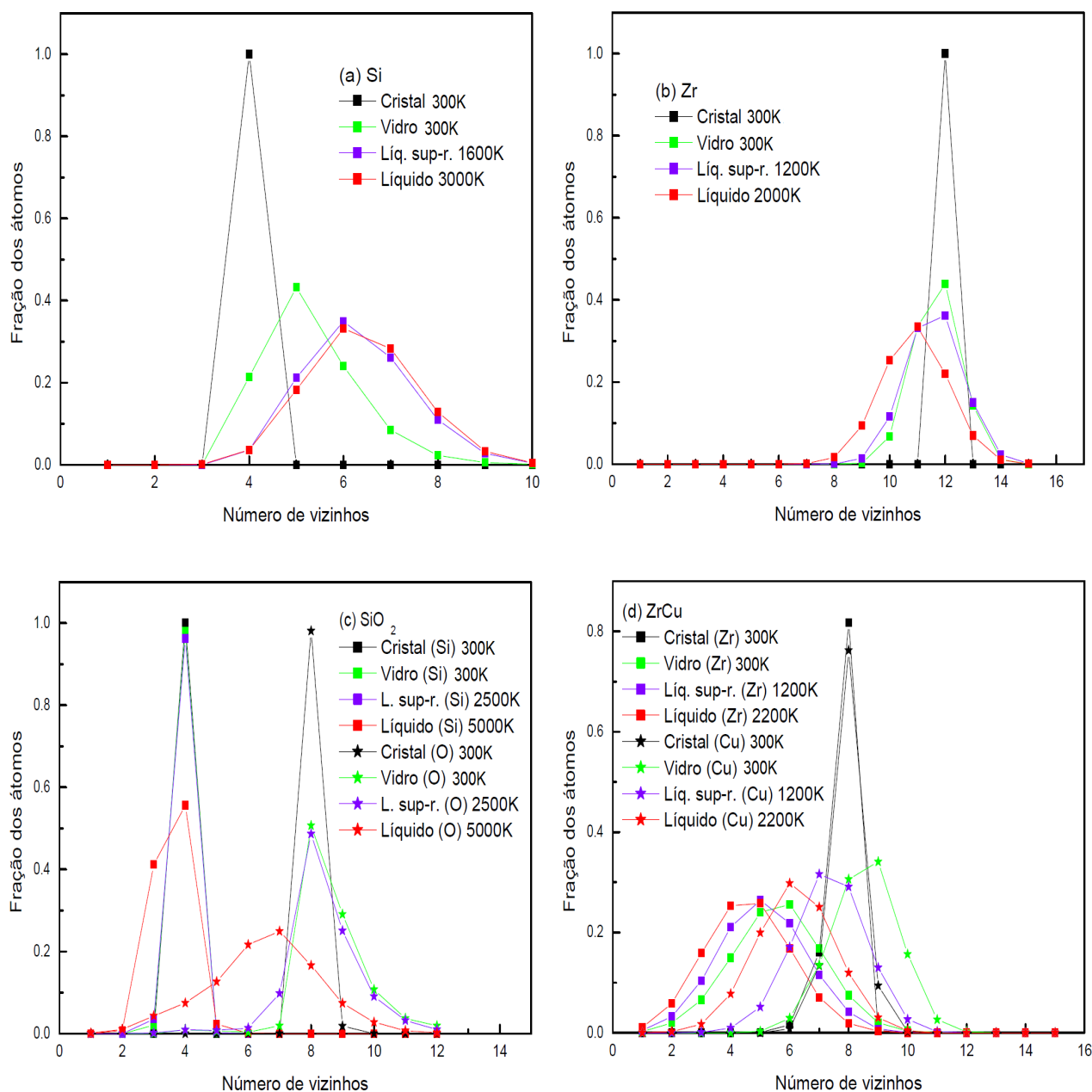


Figura 5.6: Distribuição do números de vizinhos para as diferentes fases do (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu. O vidro possui números de primeiros vizinhos (unidade estrutural unitária) semelhantes ao dos cristais, exceto para o Si devido as limitações do potencial de SW em reorganizar a configuração atômico partindo do líquido. A diminuição da quantidade e o surgimento de outras frações se deve a maior entropia configuracional e energia interna que os vidros possuem em relação ao cristal.

Na Figura 5.7 temos os CNA e CNP do Si. No cristal, o CNA mostra que inicialmente temos uma rede de diamante (esferas laranjas) em todo o material e, com o aumento da temperatura, essa ordem começa a se perder (esferas cinzas). O CNP não calcula a estrutura de diamante, mas as estruturas de FCC da qual ela é formada (cor azul, 0 \AA^2 na escala CNP), vemos que as FCC se mantêm quase que inalteradas mesmo com o aumento da temperatura. Com base nessas duas informações temos indícios que o silício cristalino, em temperaturas maiores que 1200K, apresenta uma deformação em sua rede de diamante (a qual é composta por duas FCC interpenetradas).

O CNA para o líquido super-resfriado e vidro de Si apresentam o mesmo comportamento, sem reconhecer nenhuma estrutura. Entretanto, a análise usando o CNP mostra uma grande diferença entre essas duas fases do sistema. No líquido super-resfriado observamos um aumento das estruturas verdes na escala CNP, essa característica pode estar conectada com o início da nucleação de ordem intermediária e de médio alcance. Já no vidro, comparando com o líquido super-resfriado, não somente as estruturas verdes mas também as azuis aumentam no CNP. Isso significa que embora globalmente a estrutura do vidro seja amorfa (sem ordenação), em intermediária e curta distâncias temos arranjos de estruturas ordenadas.

Na Figura 5.8 estão as imagens do Zr. Começando com o mono cristal notamos que, com o aumento da temperatura, a estrutura inicial que em 200K era formada por uma rede HCP (esferas vermelhas no CNA e verdes no CNP), começa a se fragmentar e surgem regiões com perda de ordem (esferas cinzas no CNA) a partir de 600K. Quando atingimos 1000K, novas estruturas são nucleadas no material, tais como BCC e FCC (esferas azuis e verdes no CNA, respectivamente). No CNP, essa nucleação aparece com o surgimento de estruturas perfeitas de cores azuis que podem ser tanto BCC quanto FCC. No policristal, em temperaturas menores que 600K, tanto o CNA quanto o CNP não mostram qualquer tipo de alteração significativa. Quando atingimos temperaturas maiores que 1000K, ao olharmos o CNA, vemos que muitas das estruturas cinzas no policristal se organizaram em estruturas BCC, pois temos um aumento de esferas azuis. No líquido super-resfriado, o CNA mostra falta de ordenamento para todo o material nas três temperaturas estudadas (esferas cinzas), enquanto que no CNP em 1000K temos um notável aglomeração de estruturas verdes em comparação a 1400K. No vidro, temos

no CNP, um aumento significativo de estruturas cristalinas representadas pelas cores verdes (HCP) e azuis (BCC e/ou FCC) espalhadas por todo o sistema. Esse resultado está em perfeita concordância com o apresentado na Tabela 5.3.

Os snapshots da estrutura interna da SiO_2 usando o CNP estão na Figura 5.9. A análise do CNP no cristal mostra claramente que a estrutura de quartzo- α que forma a sílica inicialmente sofre deformações com a temperatura. O que confirma essa afirmação é o aumento na escala do CNP, onde em 200K era predominantemente azul, passa a ter grande população de átomos na cor verde. Isso não quer dizer que apareceram estruturas cúbicas (BCC ou FCC), mas que os anéis que se formam pela união dos tetraedros, como mostra a Figura 4.2, não possuem mais a composição hexagonal perfeita, podendo ter mais ou menos átomos em sua constituição. As imagens do líquido super-resfriado e do vidro são semelhantes, com a diferença que no líquido super-resfriado temos uma maior quantidade de estruturas avermelhadas. Para a sílica não temos imagens do CNA, pois o CNA mostra apenas as estruturas HCP, BCC e FCC. Como o quartzo não é formado por nenhum desses três tipos, a aplicação do CNA se torna irrelevante.

A Figura 5.10 mostra os snapshots do CNA e CNP para a liga de ZrCu. No cristal em 200K, o CNA mostra a predominância de estruturas BCC. Em 1000K temos uma significativa quantidade de estruturas que se desmancham e, em seguida com o aumento da temperatura, se rearranjam em HCP, FCC e até mesmo icosaedros. No líquido super-resfriado, temos algumas estruturas icosaedrais que nucleiam em meio a amorfização generalizada e, ao resfriarmos mais o material até vitrificar, essa quantidade de icosaedros aumenta. Já no líquido e no vidro, o CNA mostra o surgimento de estruturas icosaedrais e HCP. Ao olharmos o CNP do cristal que, em 200K está inteiramente construído de estruturas ordenadas representadas pela cor azul (BCC no caso), vemos que acima dos 1000K surgem estruturas de cor verde que representam estruturas com coordenação diferente de uma BCC ou mesmo ainda BCC mas com defeitos de posicionamento e/ou angulação devido ao aumento da temperatura. As imagens do CNP tanto do vidro como do líquido super-resfriado são bem semelhantes.

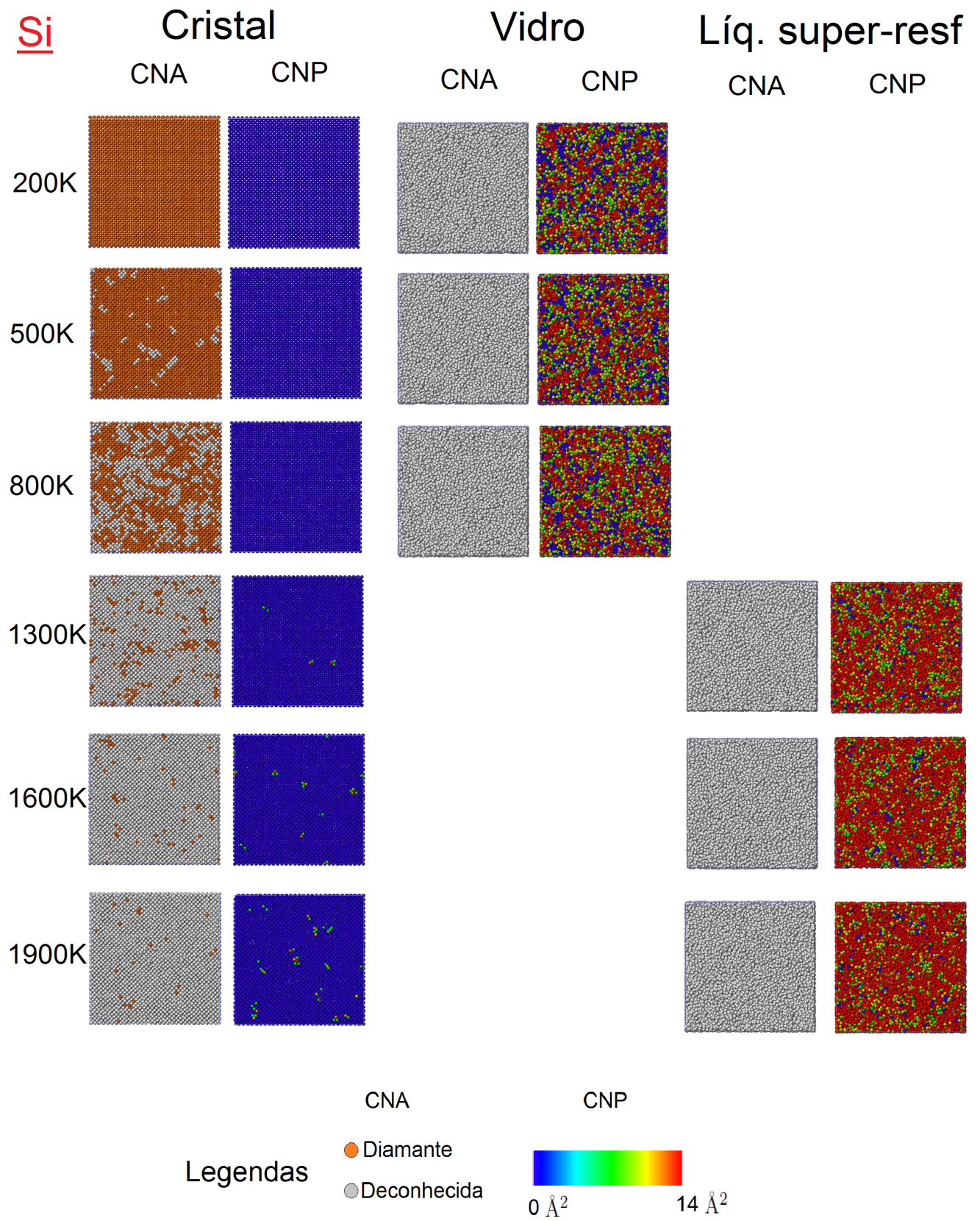


Figura 5.7: Snapshot do CNA e CNP para o silício do cristal, vidro e líquido super-resfriado em diferentes temperaturas.

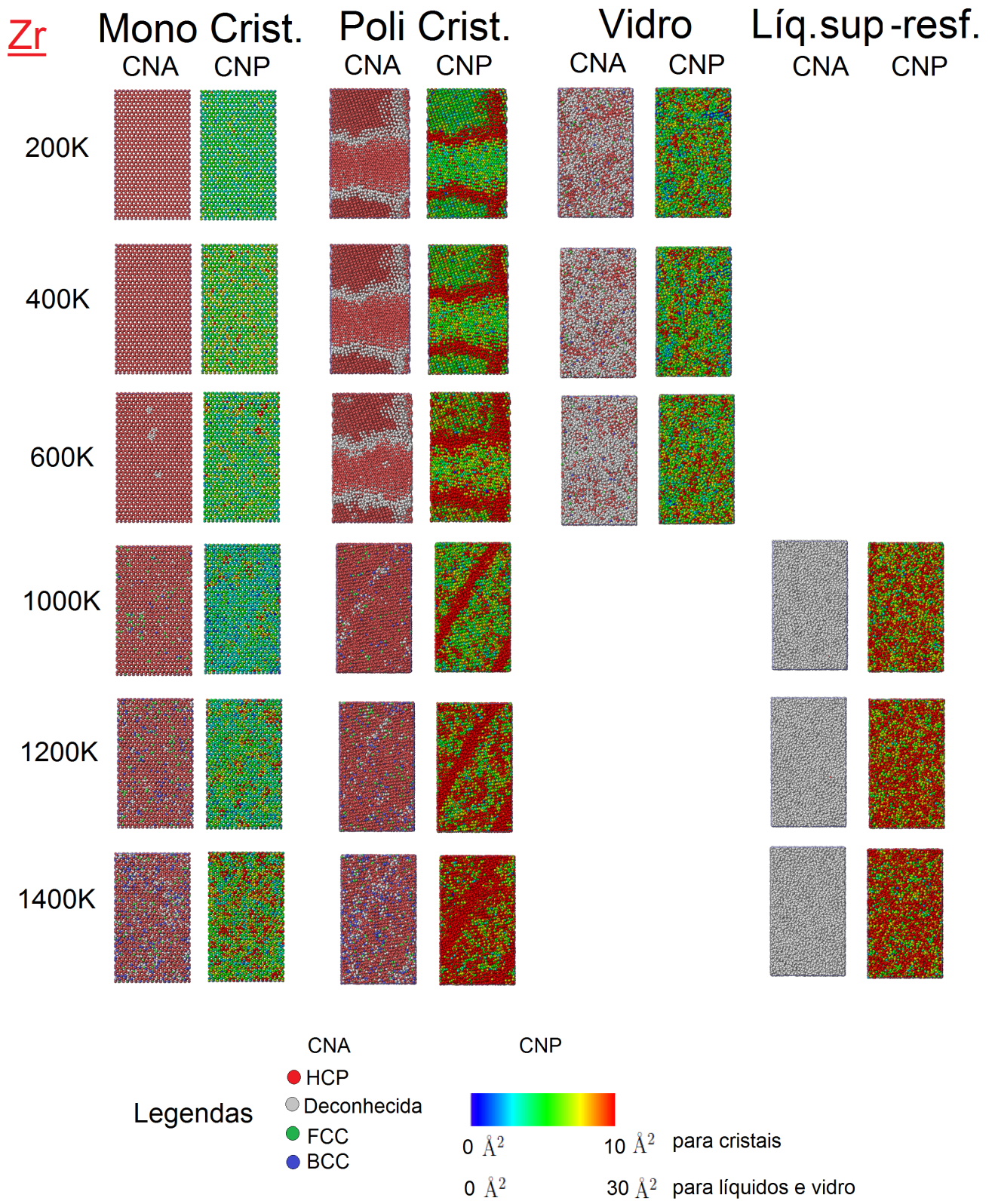


Figura 5.8: Snapshot do CNA e CNP para o zircônio do cristal, vidro e líquido super-resfriado em diferentes temperaturas.

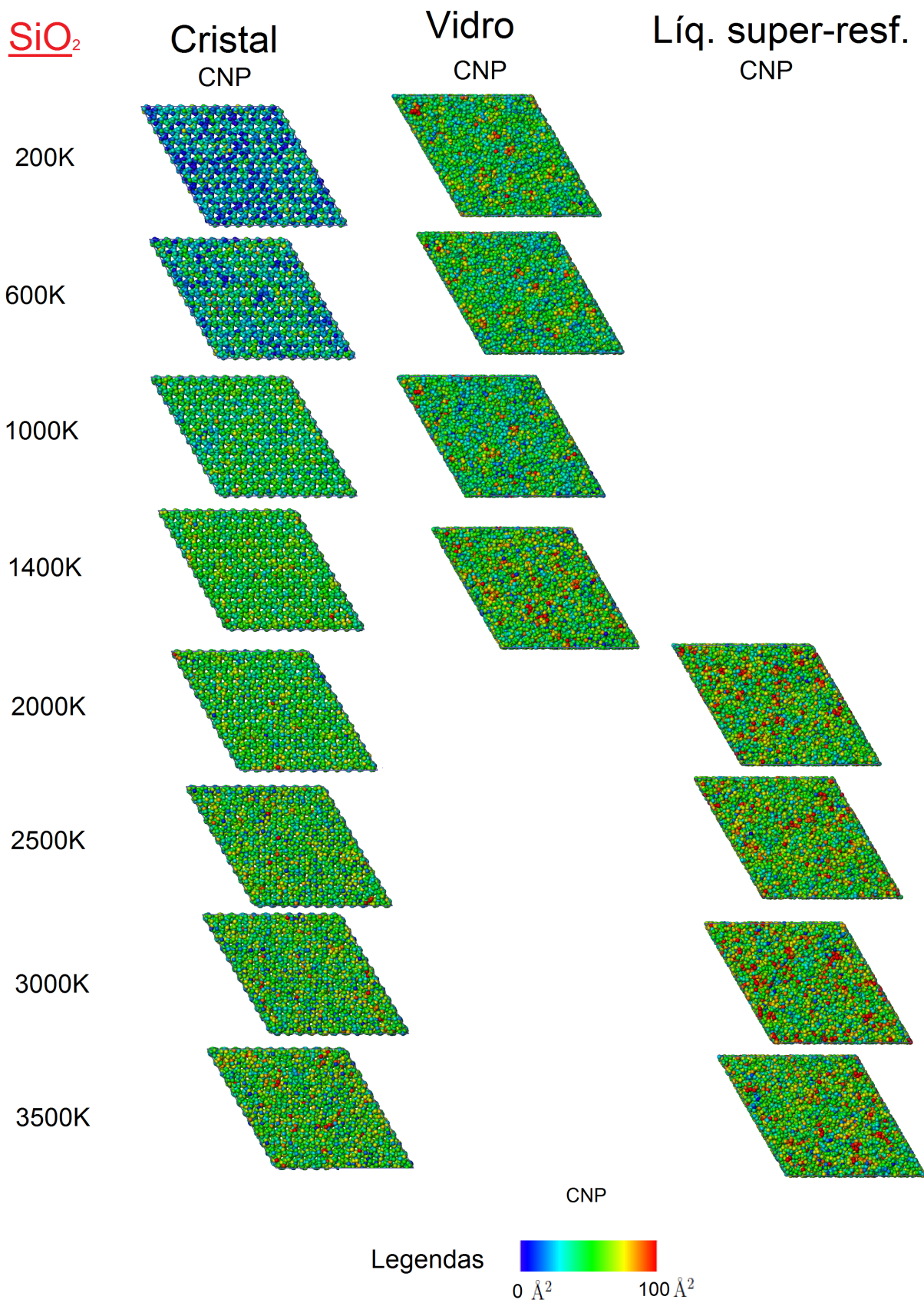


Figura 5.9: Snapshot do CNP para a sílica do cristal, vidro e líquido super-resfriado em diferentes temperaturas.

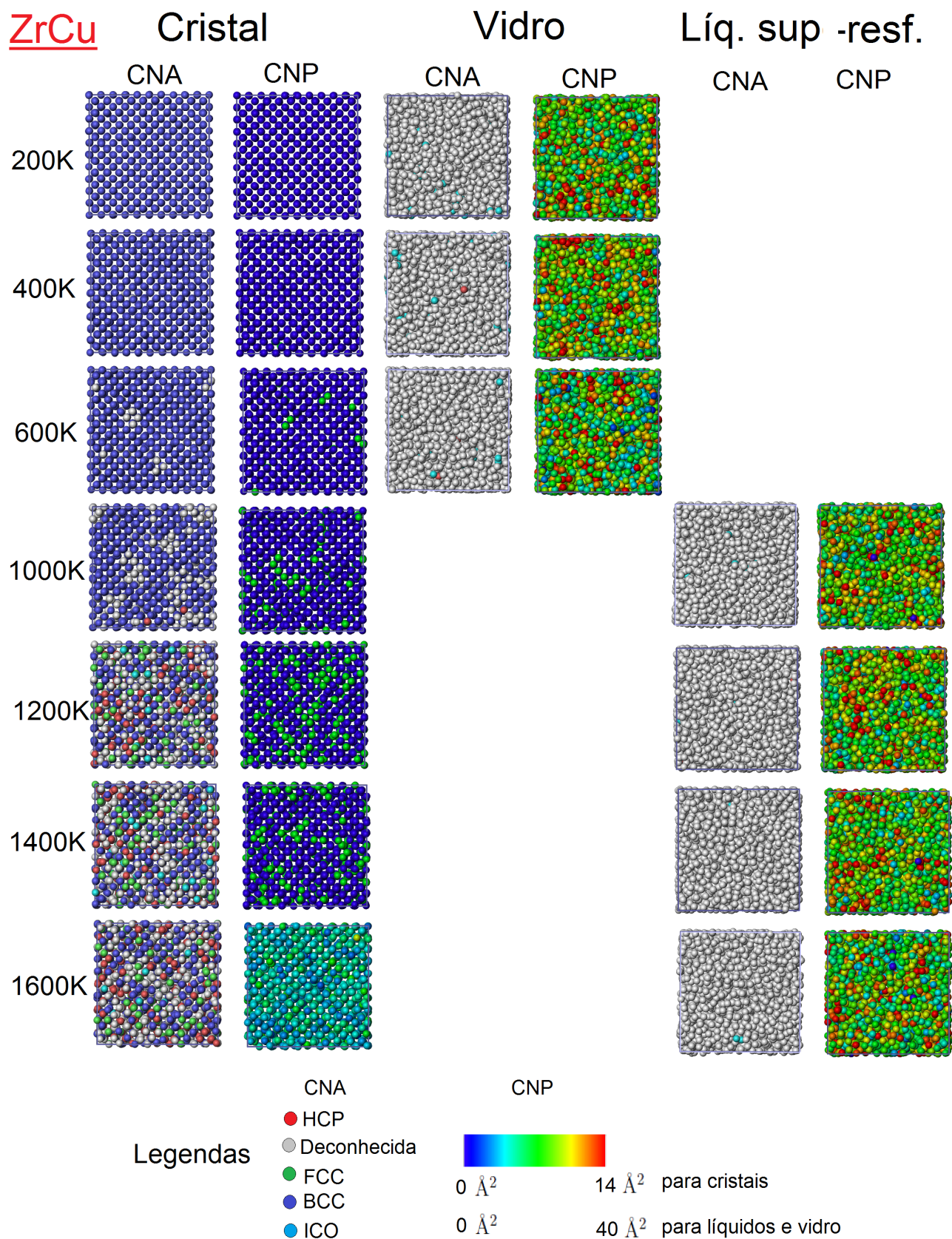


Figura 5.10: Snapshot do CNA e CNP para a liga de zircônio e cobre do cristal, vidro e líquido super-resfriado em diferentes temperaturas.

5.3 Propriedades Cinéticas

A primeira propriedade cinética a ser analisada é a função de autocorrelação de velocidades, $Z(t)$ (Equação A.18), mostrada na Figura 5.11. As funções de correlação quantificam como as variáveis microscópicas covariam entre si, em média, no espaço e no tempo. Cada estado da matéria possui estruturas atômicas diferentes. Em sistemas como sólidos e líquidos, os átomos tendem a procurar locais onde haja um equilíbrio entre forças repulsivas e atrativas, já que é nesse ponto que os átomos são energeticamente mais estáveis (esse é justamente o conceito do PEL explicado na Seção 3.3). Assim temos diferentes processos dinâmicos nesses estados.

Nos sólidos cristalinos (curvas pretas), esses locais de minimização da energia são extremamente estáveis e o átomo não pode escapar facilmente de sua posição. O movimento do átomo está vinculado a ter sua velocidade executando uma oscilação harmônica para uma energia total fixa. O átomo vibra para trás e para frente, revertendo sua velocidade no final de cada oscilação. Isso significa que a Equação A.19, para um cristal, pode ser aproximada sendo $Z(t) \sim \cos(\omega_0 t)$ [19]. Para $t = 0$, a função $Z(0)$ é simplesmente a equipartição da energia $3NK_B T/m$ [69]. Entretanto, as oscilações não tem a mesma magnitude, e decaem com o tempo. Isso porque, nos cristais, temos um conjunto de osciladores interagindo entre si (rede cristalina), gerando forças perturbadoras que agem sobre os átomos e interrompem seus movimentos oscilatórios. Isso cria um movimento anarmônico que descorrelaciona cineticamente as partículas com suas velocidades iniciais [129]. Como consequência, temos funções semelhantes a um movimento harmônico amortecido com o passar do tempo. Quando $t \rightarrow \infty$, temos uma completa descorrelação entre a velocidade inicial e a final e, assim, $Z(\infty)=0$ [69].

Nos líquidos (curvas vermelhas) e líquidos super-resfriados (curvas violetas), as funções se comportam de maneira semelhante aos sólidos, mas mostra oscilações muito amortecidas. Agora os átomos não têm posições regulares fixas, e o movimento difusivo presente nos líquidos destroem rapidamente qualquer movimento oscilatório. Portanto, o comportamento oscilatório torna-se super amortecido, pois a descorrelação dos átomos com a suas velocidades iniciais ocorre bem mais rápido que no cristal. Quando dizemos que a velocidade se descorrelaciona com o passar tempo queremos dizer que o átomo “esquece” qual era a sua velocidade inicial.

Já no caso dos vidros (curvas verdes), sabemos da seção anterior que, existe um ressurgimento de estruturas organizadas para médias distâncias espalhadas pelo material. Isso significa que a autocorrelação das velocidades, devido os átomos estarem em posições fixas, levará um pouco mais de tempo para descorrelacionarem com a sua velocidade inicial. Por isso, para curtos períodos de tempo, temos nas curvas do $Z(t)$ do vidro, oscilações com amplitudes inferiores aos dos cristais mas maiores do que as dos líquidos. Com o passar do tempo, as descorrelações aumentam e as oscilações dos vidros se atenuam acentuadamente, semelhante ao que ocorre no líquido. A análise dessa propriedade nos diz que, para curtos períodos de tempo, as velocidades das partículas/átomos no interior do vidro estão autocorrelacionadas, exatamente como ocorre no cristal. Mas com o passar do tempo, a descorrelação ocorre rapidamente, como acontece nos líquidos.

Além do movimento oscilatório, outra característica importante é a profundidade do poço negativo da função $Z(t)$. Nos líquido esse valor é muito pequeno, mostrando que os átomos colidem e se ricocheteiam antes de seguir o caminho difusivo. Nos vidros temos valores semelhantes aos dos cristais, revelando baixo movimento atômico entre os átomos e a aprisionamento causado pelas forças atômicas devido a empacotamentos ordenados dos átomos. A diferença no comportamentos do decaimento das funções, onde as correlações entre os átomos se tornam ou não zero, é uma maneira de definir a ordem de curto e de longo alcance. Isso significa que a primeira oscilação (primeiro poço negativo) nas funções $Z(t)$ representam a ordem de curto alcance (ligações químicas dos primeiros vizinhos nos sólidos, líquidos e vidros), as segundas e terceiras oscilações seriam causadas por ordem de médio alcance, enquanto a existência (ou não) de oscilações para tempos maiores representam ordem de longo alcance (ou falta dela). Isso também significa que essa função é dependente não somente da temperatura (consequentemente da energia cinética pela Equação A.5) mas também da densidade do sistema. Sistemas com uma estrutura de empacotamento compacta possuem uma densidade maior, fazendo com que os átomos sintam as forças de interação mais fortemente.

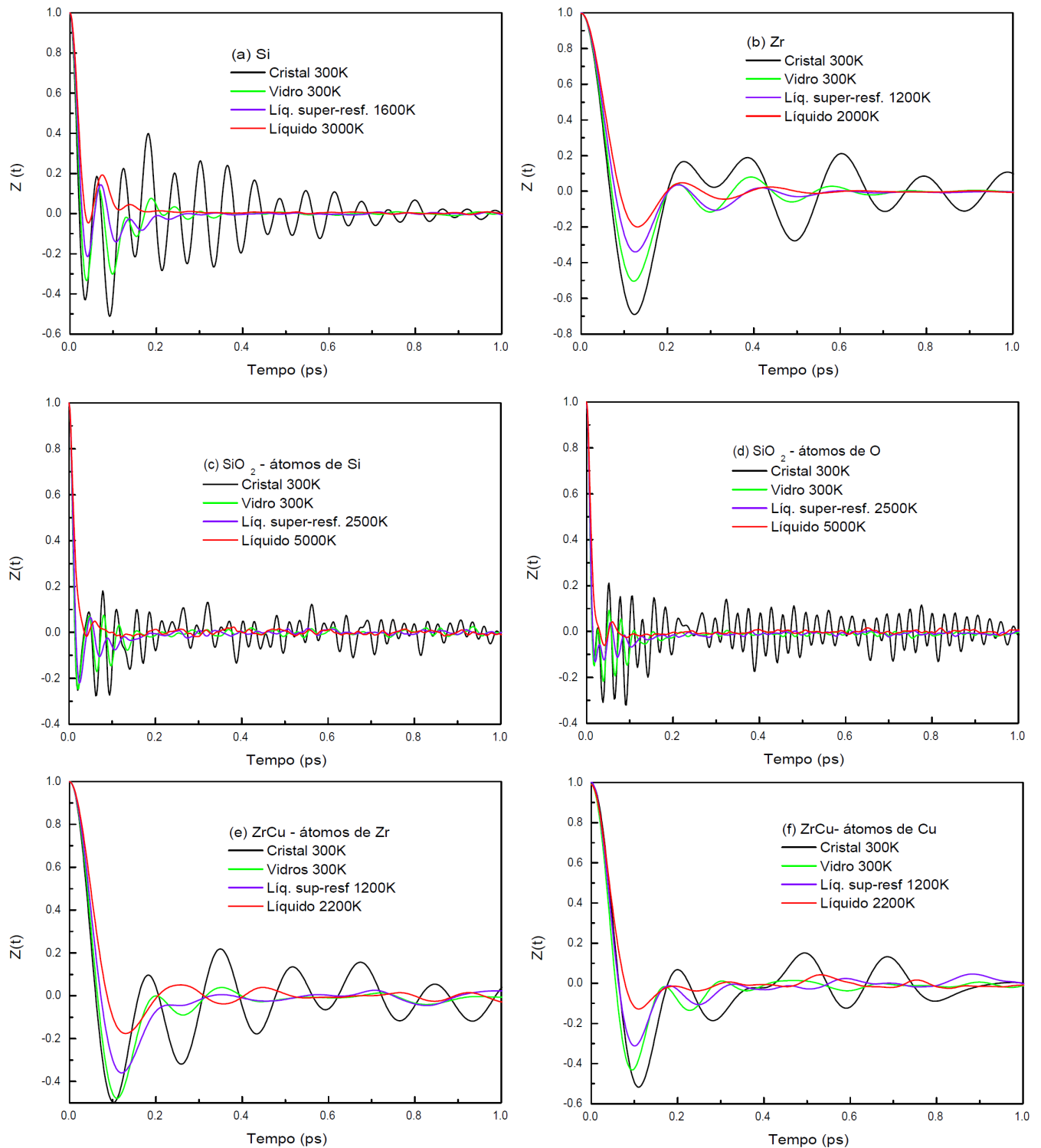


Figura 5.11: Funções de autocorrelações de velocidades, $Z(t)$, do cristal, líquido, líquido super-resfriado e vidro para o (a) Si, (b) Zr, (c) átomos de Si do SiO₂, (d) átomos de O do SiO₂, (e) átomos de Zr do ZrCu e (f) átomos de Cu do ZrCu. Para curtos períodos de tempo, as velocidades das partículas/átomos no interior do vidro estão autocorrelacionadas, exatamente como ocorre no cristal. Mas com o passar do tempo, a decorrelação ocorre muito rapidamente, como acontece nos líquidos.

Usando os dados obtidos de $Z(t)$, podemos calcular a densidade de estados vibracionais, $G(\omega)$ (Equação A.20), simplesmente realizando uma transformada de Fourier em $Z(t)$. Na Figura 5.12 temos o $G(\omega)$ para os quatro tipos de materiais estudados em diferentes estados. Em todos os casos da fase líquida, temos $G(\omega) \neq 0$ em $\omega = 0$, isso porque podemos escrever a difusão como sendo $D \sim \int Z(t)dt$ e $G(\omega) \sim \int Z(t)e^{i\omega t}dt$ [19, 20, 129]. Deste modo, quando $\omega = 0$, $G(\omega) \propto D$. Isso significa que o movimento difusivo pode ser interpretado como vibrações de frequências muito baixas (modo difusivo), e isso é característico da fase líquida devido a alta difusão das partículas [129]. Por esta razão, o $G(\omega)$ apresenta um valor positivo em $\omega = 0$ nos líquidos. Já na fase sólida, a difusão deve ser próxima de zero, isso significa que esses modos difusivos estão ausentes em materiais cristalinos.

Na Figura 5.12(a) estão os estados vibracionais para o Si. Começando pelo cristal, temos o primeiro pico de baixa frequência em 5 THz, depois observamos outros dois picos centrais com menor intensidade em 11 THz e em 13 THz. Em 16 THz temos o pico em alta frequência, este sendo o último pico e de maior intensidade. No vidro, temos o pico de baixa frequência deslocado para 4 THz. Os dois picos centrais se fundiram e também mudaram para frequências mais baixas enquanto que o de alta frequência ainda está presente com uma suavização de intensidade (efeito da temperatura) e um pequeno deslocamento para 15 THz. O líquido super-resfriado apresenta uma curva semelhante ao do vidro, porém com os picos de baixa e alta frequência deslocados para 3 THz e 14 THz, respectivamente. O modo difusivo também é bem evidente em $\omega = 0$, mostrando que o líquido super-resfriado ainda contém mobilidade atômica. Já no líquido, além do característico modo difusivo, o pico correspondente a modo vibracional de alta frequência ainda permanece de forma discreta, com uma frequência mais baixa e deslocada para 13 THz. Os deslocamentos dos picos são efeitos da temperatura.

Os estados vibracionais para o Zr puro estão na Figura 5.12(b). Temos, tanto para o monocristal quanto para o policristal, modos vibracionais representados nos picos de baixa e alta frequências bem definidos em 2,5 THz e 4,5 THz, sendo que no poli cristal esses os picos possuem menor intensidade. No vidro e no líquido super-resfriado, esses dois picos se misturam, com a diferença que esse pico unificado no líquido super-resfriado está deslocado para uma frequência mais baixa em comparação a sua posição no vidro. No líquido somente as

vibrações de baixa frequência do modo difusivo está bem acentuada, já os modos vibracionais foram disseminados pelo efeito térmico.

Os resultados para $G(\omega)$ do SiO_2 estão separados para cada tipo de átomo, na Figura 5.12(c) para os átomos de silício e na Figura 5.12(d) para os átomos de oxigênio. Começando pela Figura 5.12(c), os átomos de silício no cristal de quartzo- α possuem modos vibracionais de baixa frequência em 3 THz, 18 THz e 26 THz. Esses modos vibracionais também aparecem para os átomos de oxigênio da Figura 5.12(d), com a diferença de possuírem intensidades menores, principalmente na frequência de 26THz. Em altas frequências, tanto para o silício quanto para o oxigênio, uma estrutura de pico duplo se origina em 37 THz e em 39 THz. No SiO_2 vítreo, para os átomos de silício, os modos vibracionais do cristal ainda existem, sendo que os modos vibracionais de baixa frequência estão mais evidentes para o silício que para o oxigênio. Os modos vibracionais de alta frequência, que formavam uma estrutura de picos duplos no cristal, se fundiram e o pico se deslocou para 36 THz. No líquido super-resfriado, temos pouca definição dos modos vibracionais, disseminados pela agitação térmica. Porém no SiO_2 , diferente dos outros dois materiais anteriores (Si e Zr), o líquido super-resfriado não apresenta um modo difusivo em $\omega = 0$. Isso significa que a estrutura da sílica é tão forte que, na temperatura de super-resfriado, a difusividade tanto do silício quanto do oxigênio, são baixas. No líquido de SiO_2 , temos os modo difusivo característico dessa fase.

Já nas Figuras 5.12(e) e 5.12(f), temos os estados vibracionais da liga metálica de ZrCu para os átomos de zircônio e cobre, respectivamente. No cristal, em baixas frequências, temos na frequências em torno de 1,6 THz para ambos os tipos de átomos. Temos também um conjunto de picos em 2,8 THz e 4,5 THz para o zircônio, e em 2,5 THz e 4,5THz para o cobre. O modo vibracional de alta frequência, aparece em 6 THz tanto para o zircônio quanto para o cobre. Tanto no vidro quanto no líquido super-resfriado, temos um único bloco centrado em 3,5 THz para os átomos de zircônio e em 4,5 THz para os de cobre. Em $\omega = 0$, os modos difusivos nos líquidos super-resfriados aparecem mais discretamente em comparação ao líquido, isso porque a liga metálica forma cristais mais facilmente com a diminuição da temperatura. Nos líquidos, tanto para os átomos de zircônio quanto os de cobre, não temos picos definidos, apenas o modo difusivo.

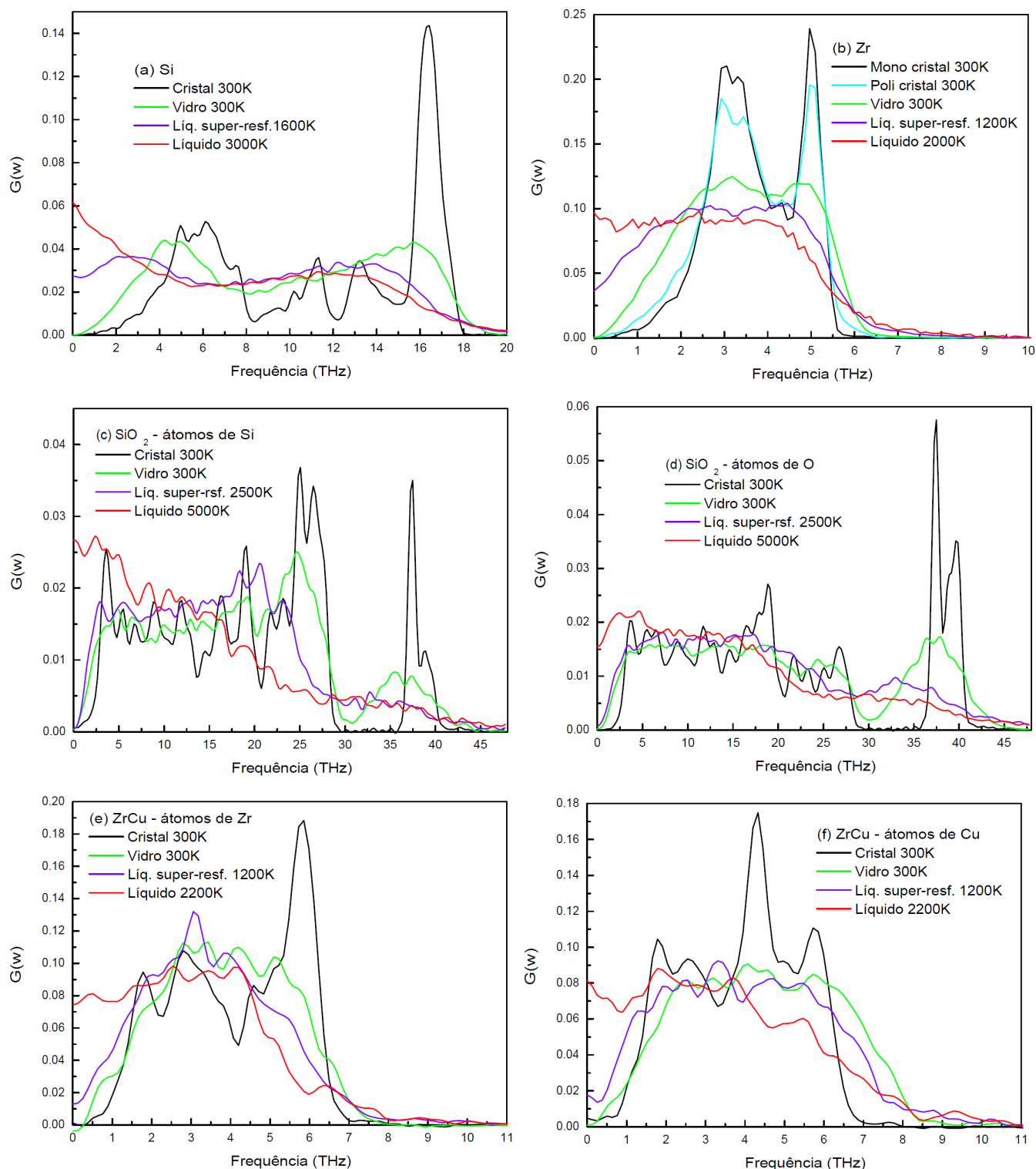


Figura 5.12: Densidade de estados vibracionais, $G(\omega)$, para os estados sólido, líquido, líquido super-resfriado e vidro do (a) Si, (b) Zr, (c) átomos de Si do SiO₂, (d) átomos de O do SiO₂, (e) átomos de Zr do ZrCu e (f) átomos de Cu do ZrCu.

Mais informações sobre a cinética atômica pode ser obtida pela capacidade de dispersão dos átomos no sistema, através do cálculo do deslocamento quadrático médio (DQM), $\langle R^2(t) \rangle$ (Equação A.15), mostrado na Figura 5.13. Essa é uma propriedade importante, pois fornece explicitamente a magnitude média do deslocamento quadrático das partículas a partir de uma posição inicial de referência. Como em cada fase temos organizações estruturais diferentes, é de se esperar médias de deslocamentos diferentes. Assim, através do DQM, é possível distinguir as diferentes fases de um sistema. O DQM inicia em um regime subdifusivo, com um crescimento inicial acentuado da curva, no qual as partículas encontram-se em média presas sob a influência de seus vizinhos mais próximos durante o processo denominado *caging* [15, 129]. Finalmente, após um longo período de observação, comparado com tempo de relaxação, o sistema atinge o regime difusivo, no qual o DQM possui diferentes comportamentos para o cristal e para o líquido.

Nos cristais temos um valor constante do DQM, pois os átomos estão presos na rede cristalina e não se difundem pelo material, além de uma resposta vibratória dos átomos em suas posições de equilíbrio representado pelo “ruído” na curva. Para todos os materiais temos esse mesmo comportamento, porém temos uma coisa curiosa acontecendo no policristal de zircônio, mostrado na Figura 5.13(b), onde vemos que o valor do DQM é maior que no monocristal. Isso porque as falhas existentes na rede cristalina no policristal facilitam os átomos escaparem da estrutura HCP, assim eles se movimentam entre os defeitos estruturais, ocasionando um valor maior do DQM em comparação ao do monocristal.

Nos líquidos, no regime difusivo, temos uma dependência linear com o tempo ($\langle R^2(t) \rangle \sim t$), isso significa que os átomos possuem liberdade de se movimentarem muito além das distâncias dos primeiros vizinhos, este regime é dominado por colisões entre os átomos por todo o material. É importante ressaltar que, para a correta observação do regime difusivo, é necessário que o DQM permaneça nesse regime por um período de tempo suficiente longo. Para sabermos se nossa análise está verdadeiramente no regime difusivo, todos os gráficos da Figura 5.13 estão plotados no Log-Log para melhor visualizarmos que temos mesmo um comportamento linear com o tempo. Nos líquidos super-resfriados os átomos apresentam um comportamento linear no regime difusivo, igual aos líquidos, porém com menor intensidade.

Ao estudarmos o DQM dos vidros observamos uma resposta semelhante a que ocorre no cristal, mas com algumas peculiaridades. Primeiro, o valor do DQM do vidro é maior do que no cristal, mostrando que neste estado os átomos no seu interior possuem mais flexibilidade de movimento que no sólido cristalino. Segundo, exeto no silício que permanece constante, o DQM do vidro apresenta uma pequena inclinação na curva para grandes tempos no zircônio (Figura 5.13(b)) e na sílica (Figura 5.13(c)).

Na liga de ZrCu (Figura 5.13(d)) a mudança na curva do vidro fica mais evidente, mostrando um pequeno salto no DQM. A explicação para isso é que nesses materiais existe uma facilidade maior de nucleação e, conseqüentemente, um crescimento de pequenos cristais ao deixar o sistema evoluir por muito tempo. Deste modo, os átomos se deslocam para formar cristais no interior do vidro, resultando em um pequeno crescimento no valor do DQM. Essa nucleação apareceu quando estudamos a estrutura do vidro usando o CNA na Figura 5.10, onde são mostradas estruturas icosaedrais nucleadas no interior do vidro. Isso não ocorre no silício devido a incapacidade do potencial de Stillinger-Weber em recriar a estrutura de diamante a partir de um *melt*.

Usando os dados do DQM, podemos calcular o coeficiente de autodifusão, D (Equação A.16), dos átomos no interior dos materiais. Na Figura 5.14 são mostrados os resultados da difusão em função da temperatura em gráficos do tipo Arrhenius.

Para altas temperaturas, as difusividades dos líquidos seguem como uma lei de Arrhenius do tipo $D(T) = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$, onde E_a é a energia de ativação e D_0 é uma constante pré-exponencial. A lei Arrhenius é identificada com uma linha reta quando o logaritmo de D é plotado versus $1/T$, temos assim $D(T) = b + aT$, sendo a é a energia de ativação relacionada com o coeficiente angular das retas nos líquidos mostradas na Table 5.4.

Tabela 5.4: Energias de ativação de autodifusão E_a obtidas por ajustes de mínimos quadrados dos resultados da simulação para a forma de Arrhenius nos líquidos e os valores experimentais.

	Si	Zr	SiO ₂	ZrCu
E_a (eV) (Nossas Sim.)	0,322	0,219	4,51 (Si) 3,06 (O)	0,282 (Zr) 0,527 (Cu)
E_a (eV) (Exp.)	0,447 [131]	0,351 [136]	6 (Si) [137] 4,7 (O) [138]	0,49 (Zr) [139] 0,61 (Cu) [140]

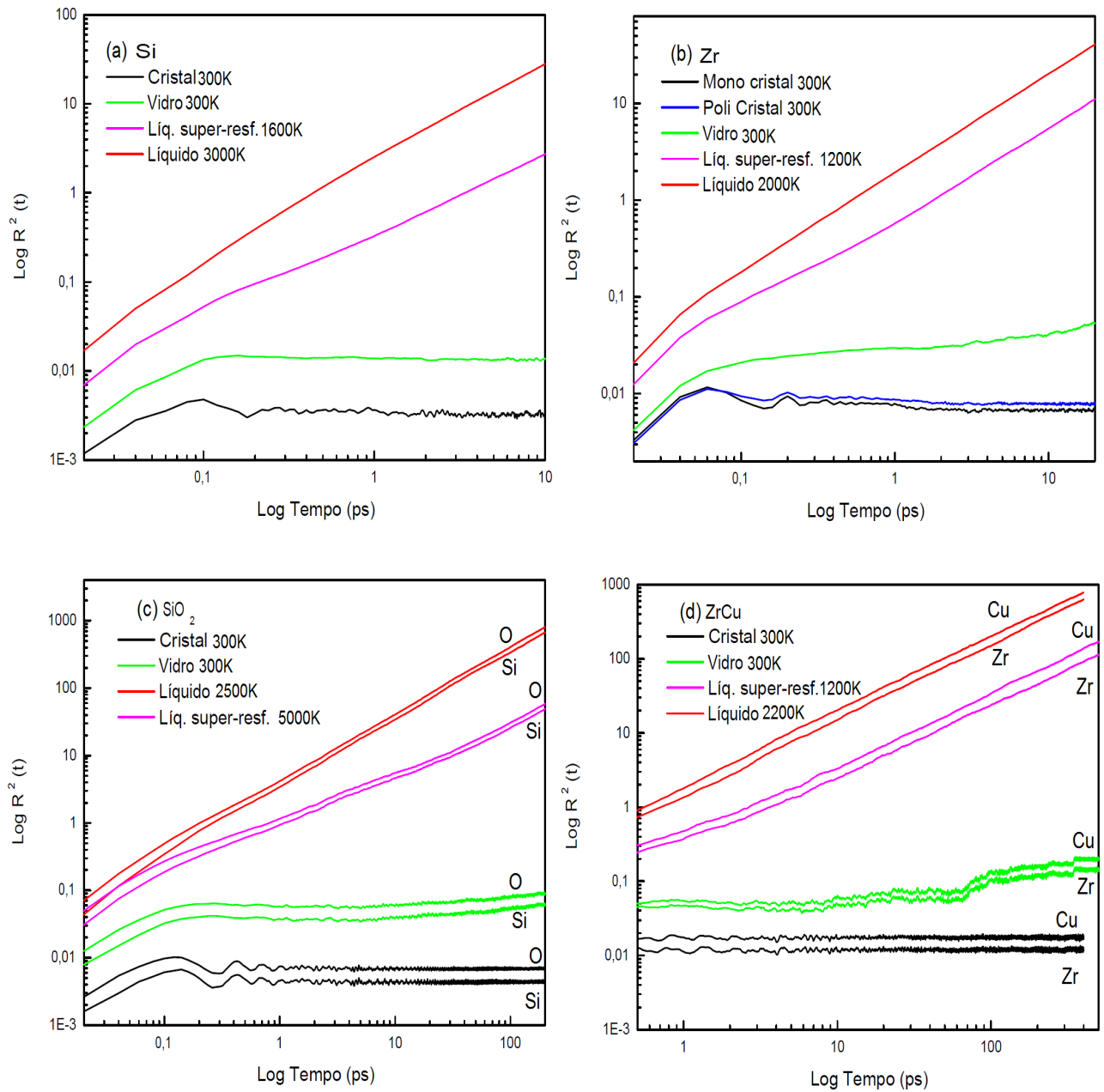


Figura 5.13: Deslocamento quadrático médio, $\langle R^2(t) \rangle$, para o cristal, líquido e líquido super-resfriado e o vidro para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu. Para longos períodos de tempo, os líquidos apresentam um regime difusivo representado por um crescimento linear nas curvas, enquanto que nos cristais temos um valor constante devido os átomos estarem presos na rede cristalina. Os vidros tem um DQM semelhante ao do cristal, revelando a falta de mobilidade atômica.

Pode-se observar a existência de regimes difusivos semelhantes para três dos quatro materiais, no qual as espécies atômicas possuem energias de ativação similares. A baixa energia de ativação do zircônio puro (Figura 5.14(b)) e da liga binária de ZrCu (Figura 5.14(d)) fazem com que os átomos desses materiais apresentem uma facilidade em formar novas estruturas, como núcleos cristalinos. Porém, para a sílica na Figura 5.14(c), temos um regime difusivo diferenciado, com um valor alto de energia de ativação. Isso significa que existe uma grande barreira energética que os átomos precisam vencer para formar um novo processo, o que dificulta a dinâmica da nucleação e, conseqüentemente, fazendo da sílica um ótimo formador de vidro por manter a estrutura amorfa. Quando olhamos os valores da difusão, entre os quatro tipos de sistemas estudados, vemos que o silício puro na Figura 5.14(a) é o que possui maior difusão entre todos.

Para temperaturas abaixo da temperatura de fusão, as difusividades exibem um comportamento não-arheniano à medida que a desaceleração dinâmica (causada pelo resfriamento do sistema) se instala. A sílica na Figura 5.14(c), no estado de líquido super-resfriado, mostra uma queda muito acentuada em sua difusão em comparação ao silício puro. Essa baixa mobilidade das partículas no interior da sílica se deve pela adição dos átomos de oxigênio, o que torna a sílica um ótimo formador de vidro. Pode-se notar claramente a baixa mobilidade dos átomos à medida que adicionamos resfriamento nos sistemas, além da energia de ativação ser completamente diferente para as diferentes fases. Em todos os casos, vemos que os vidros apresentam uma difusão maior que a dos sólidos cristalinos mesmo estando nas mesmas temperaturas.

Na difusão do zircônio puro da Figura 5.14(b) vemos que o policristal possui uma difusão maior que a do vidro e do monocristal. O policristal é uma rede cristalina cheia de defeitos, discordâncias, empilhamentos entre planos entre outros defeitos, e são justamente essas falhas que facilitam a movimentação dos átomos mais facilmente que na estrutura amorfa do vidro. Esse resultado no policristal de zircônio para a difusão está em perfeita concordância com o que também encontramos no deslocamento quadrático médio, pois uma é obtida da outra.

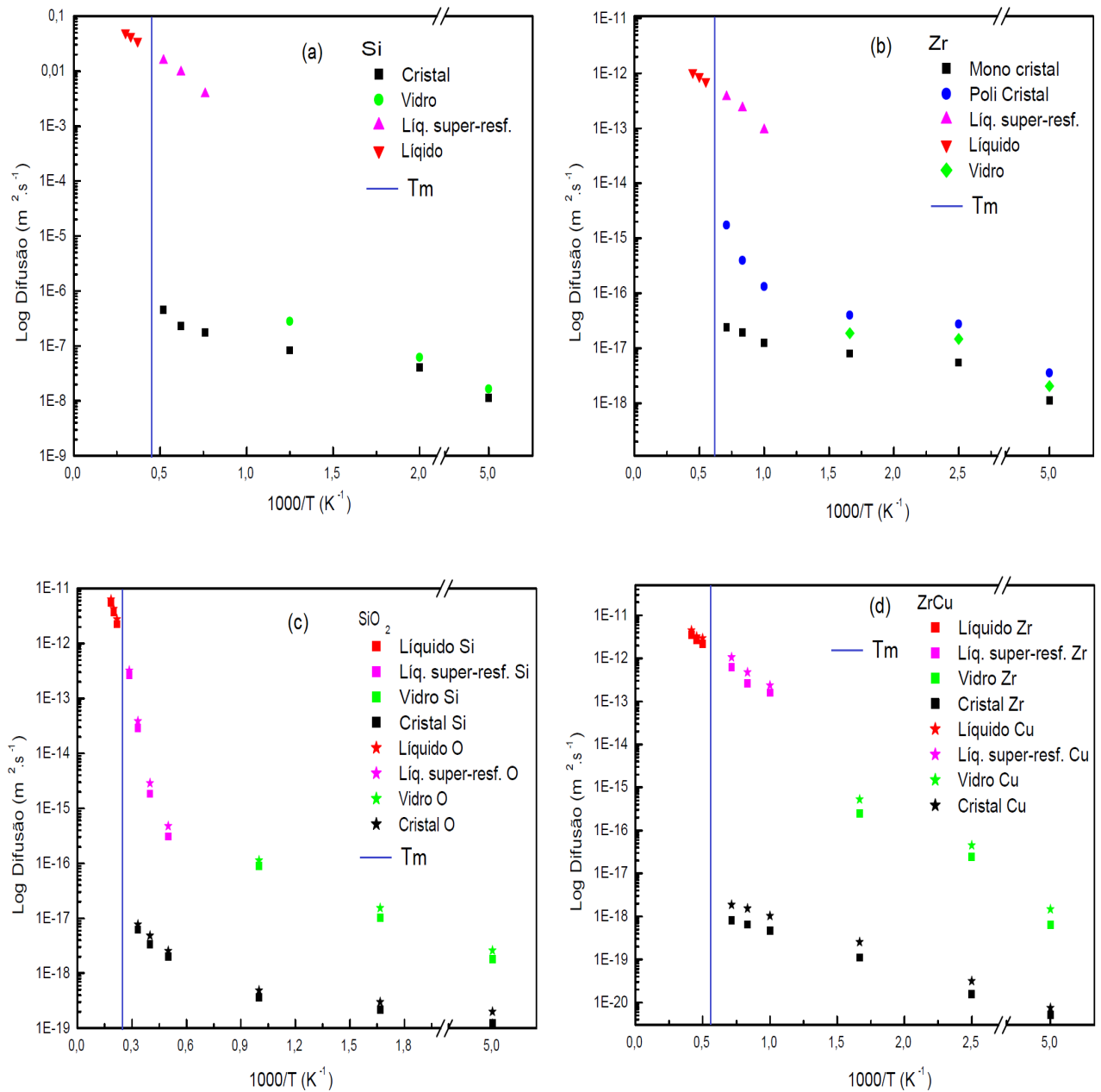


Figura 5.14: Coeficiente de autodifusão, D , em função da temperatura recíproca para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO_2 e (d) ZrCu. As retas azuis mostram as temperaturas de fusão.

Na Figura 5.15 temos as funções de autoespalhamento intermediário incoerentes, $F_s(t)$ (Equação A.23), para diferentes temperaturas. Esta função é importante, do ponto de vista dinâmico, porque ela fornece as autocorrelações das partículas e sua evolução temporal, dando uma direta visão da capacidade de movimento dos átomos no interior do material. Em qualquer momento da simulação há flutuações de equilíbrio na distribuição das partículas no sistema. A função $F_s(t)$ nos permite estudar como essas flutuações relaxam. Devido ao movimento balístico dos átomos, para curtos períodos de tempo, surge uma dependência quadrática em $F_s(t)$, correspondente ao pico inicial da função. Vemos que, em altas temperaturas, as estruturas relaxam relativamente rápidas, e as curvas são descritas muito bem pelo ajuste da Equação A.24 através de um decaimento exponencial. Em temperaturas mais baixas vemos a formação de um planalto, cujo seu comprimento aumenta rapidamente com a diminuição das temperaturas.

A razão para a existência deste planalto é a mesma que apresentamos na discussão do DQM na Figura 5.13, nomeado como efeito *cage*, isto é, o aprisionamento temporário das partículas pelos seus vizinhos, fazendo com que a função correlação mude lentamente. A primeira etapa de relaxamento, correspondente ao intervalo de tempo do primeiro decaimento da correlação antes do planalto, é conhecida como regime de relaxamento- β . Já o intervalo de tempo da queda da correlação após o planalto é chamado de regime de relaxamento- α , que é o relaxamento estrutural de todo o sistema. Observamos nos líquidos super-resfriados (líquidos em baixas temperaturas da Figura 5.15) que, a forma das curvas durante o regime de relaxação- α não mudam com a temperatura.

Como foi explicado na Seção 3.3, esses dois regimes de relaxamento estão ligados com o panorama configuracional da energia potencial do sistema. O que chamamos de relaxamento- β é o tempo que a partícula demora para escapar da influência (*cage*) dos seus vizinhos, esse é um processo rápido de relaxamento. O regime de relaxamento- α é o tempo que a partícula leva para alcançar um poço de energia mínima local, o qual representa um estado de menor energia configuracional do sistema (relaxamento estrutural), representado por um processo mais lento. Isso significa que todo o aumento do tempo de relaxação é devido a dinâmica no regime de relaxação- β , ou seja, é esse regime que fornece a dinâmica para a criação do vidro.

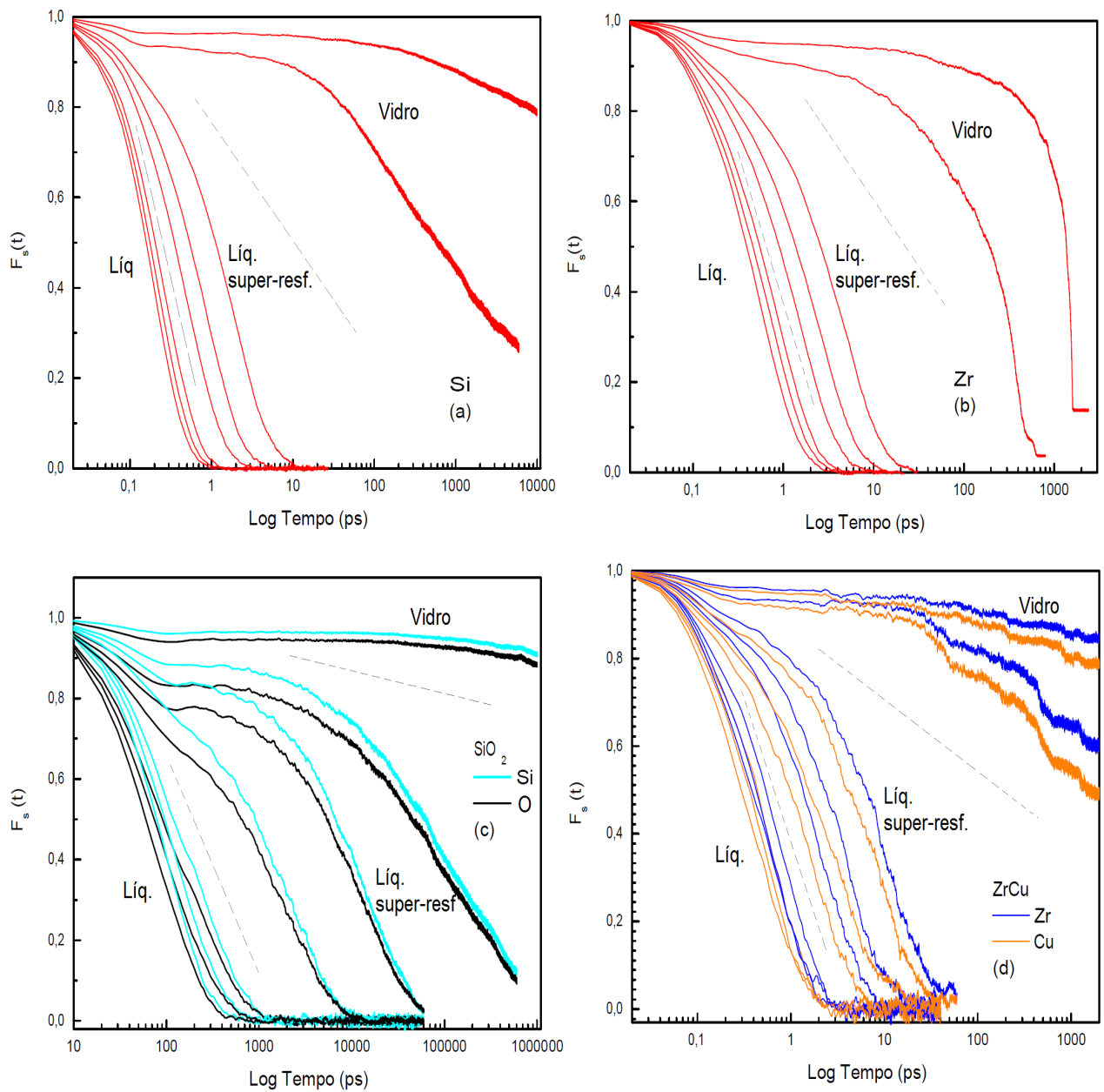


Figura 5.15: Função de autoespalhamento intermediário incoerente, F_s . (a) Si, da esquerda para a direita, para o líquido em 3300K, 3000K e 2700K, para o líquido super-resfriado em 1900K, 1600K e 1300K e para o vidro em 800K e 500K. (b) Zr, da esquerda para a direita, para o líquido em 2200K, 2000K e 1800K, para o líquido super-resfriado em 1400K, 1200K e 1000K e para o vidro em 600K e 400K. (c) SiO₂, para o líquido em 5400K, 5000K e 4600K, para o líquido super-resfriado em 3500K, 3000K e 2500K e para o vidro em 1000K. (d) ZrCu, para o líquido em 2400K, 2200K e 2000K, para o líquido super-resfriado em 1400K, 1200K e 1000K e para o vidro em 600K e 400K. As linhas tracejadas separam as funções em diferentes fases.

Todas as funções de autoespalhamento intermediário incoerentes estão na Figura 5.15. Em (a) estão as funções $F_s(t)$ do Si para o líquido, da esquerda para a direita, nas temperaturas de 3300K, 3000K e 2700K, para o líquido super-resfriado em 1900K, 1600K e 1300K e para o vidro em 800K e 500K. Em (b) são do Zr, da esquerda para a direita, para o líquido nas temperaturas de 2200K, 2000K e 1800K, para o líquido super-resfriado em 1400K, 1200K e 1000K e para o vidro em 600K e 400K. Já em (c) as do ZrCu para o líquido nas temperaturas de 5400K, 5000K e 4600K, para o líquido super-resfriado em 3500K, 3000K e 2500K e para o vidro em 1000K. Por último, em (d), temos as funções F_s da liga de ZrCu para o líquido nas temperaturas de 2400K, 2200K e 2000K, para o líquido super-resfriado em 1400K, 1200K e 1000K e para o vidro em 600K e 400K.

Nos líquido super-resfriados aparece um comportamento de relaxamento em duas etapas. No Si e Zr puros, não temos um grande planalto no processo de relaxação, mas um “ombro” (deflexão) na curva de F_s . Isso significa que esses materiais não são bons formadores de vidro, pois não apresentam uma dinâmica eficiente que aprisione os átomos na vizinhança por um tempo longo. Para os líquidos super-resfriados dos compostos, tanto do SiO₂ quanto do ZrCu, temos a formação de um ombro bem definido que, para temperaturas mais baixas, se desenvolve em um planalto (região sem decaimento na função correlação).

No SiO₂, a existência do planalto é bem proeminente, principalmente nas temperaturas de 3000K e 2500K, mostrando que os átomos estão fortemente ligados e presos, o que faz da sílica um excelente formador de vidro. No ZrCu, nas temperaturas de 1200K e 1000K, o planalto é bem menos evidente. Isso porque as ligações metálicas são fracas e os átomos não ficam muito tempo imobilizados na vizinhança, assim os metais possuem uma maior tendência em se deslocarem para criar núcleos cristalinos. A existência de um relaxamento em duas etapas é uma qualitativa informação da criação vítrea, pois ao realizarmos uma medida puramente no equilíbrio, temos uma maneira clara de dizer se a amostra está perto de T_g .

Quando os materiais já estão no estado vítreo, torna-se muito difícil o sistema relaxar por completo. Para isso acontecer seria necessário esperar um tempo absurdamente grande, cerca de várias ordens de grandeza maior do que a do líquido. No Si e Zr vítreos, vemos que é possível relaxar esses materiais puros em um tempo considerável, principalmente o Zr,

pois o sistema escapa do aprisionamento criado no final do primeiro relaxamento (β) e entra no segundo relaxamento (α) mostrado pelo decaimento da curva. Já para o SiO_2 , diferente dos dois casos anteriores, os átomos ficam presos um tempo imensamente grande dentro do aprisionamento primeiro relaxamento (β), mostrando que o sistema está completamente preso em uma configuração que não é a mais estável. As curvas vítreas do ZrCu mostram quedas com pequenos degraus, que também aparecem no DQM da Figura 5.13(d), resultantes de uma movimentação dos átomos em formar núcleos cristalinos no interior do vidro. As funções F_s dos vidros são justamente a melhor interpretação do que é um material vítreo, um estado metaestável que tende a relaxar (fluir) para uma configuração de mínima energia em um tempo infinitamente grande, onde a quantidade de tempo em cada etapa de relaxação depende de cada material e sua composição.

O fator de exponencialidade, que não deve ser confundido com o relaxamento- β , é o expoente na curva de ajuste do decaimento na Equação A.24, seus valores são mostrados na Figura 5.16. Na fase líquida, os valores de β tendem a 1, mostrando o comportamento de um rápido decaimento exponencial. Esse processo é fracamente influenciado pela temperatura, pois como podemos ver na Figura 5.15, o formato das curvas das funções F_s pouco muda na fase líquida. Ao diminuirmos a temperatura do líquido, passando para o estágio de líquido super-resfriado, os valores de β diminuem e, vemos na Figura 5.15, o surgimento do ombro nas funções F_s até a criação do planalto para valores mais baixos de β .

Poderíamos dizer que esse processo de diminuição do valor de β está relacionado com a criação do planalto, pois quanto mais o sistema se aproxima da temperatura de T_g , é cada vez menor o valor do expoente β e, conseqüentemente, mais se desenvolve o planalto nas funções (maior tempo de relaxação- β). Adicionar elementos para formar compostos e ligas (como exemplo o SiO_2 e ZrCu), aumenta a entropia configuracional e a barreira energética do sistema. Essa ação dificulta a cristalização, tornando os materiais de multicomponentes melhores formadores de vidro que os elementos puros, essa afirmação pode ser comprovada pela existência dos valores de β perto de 0,5.

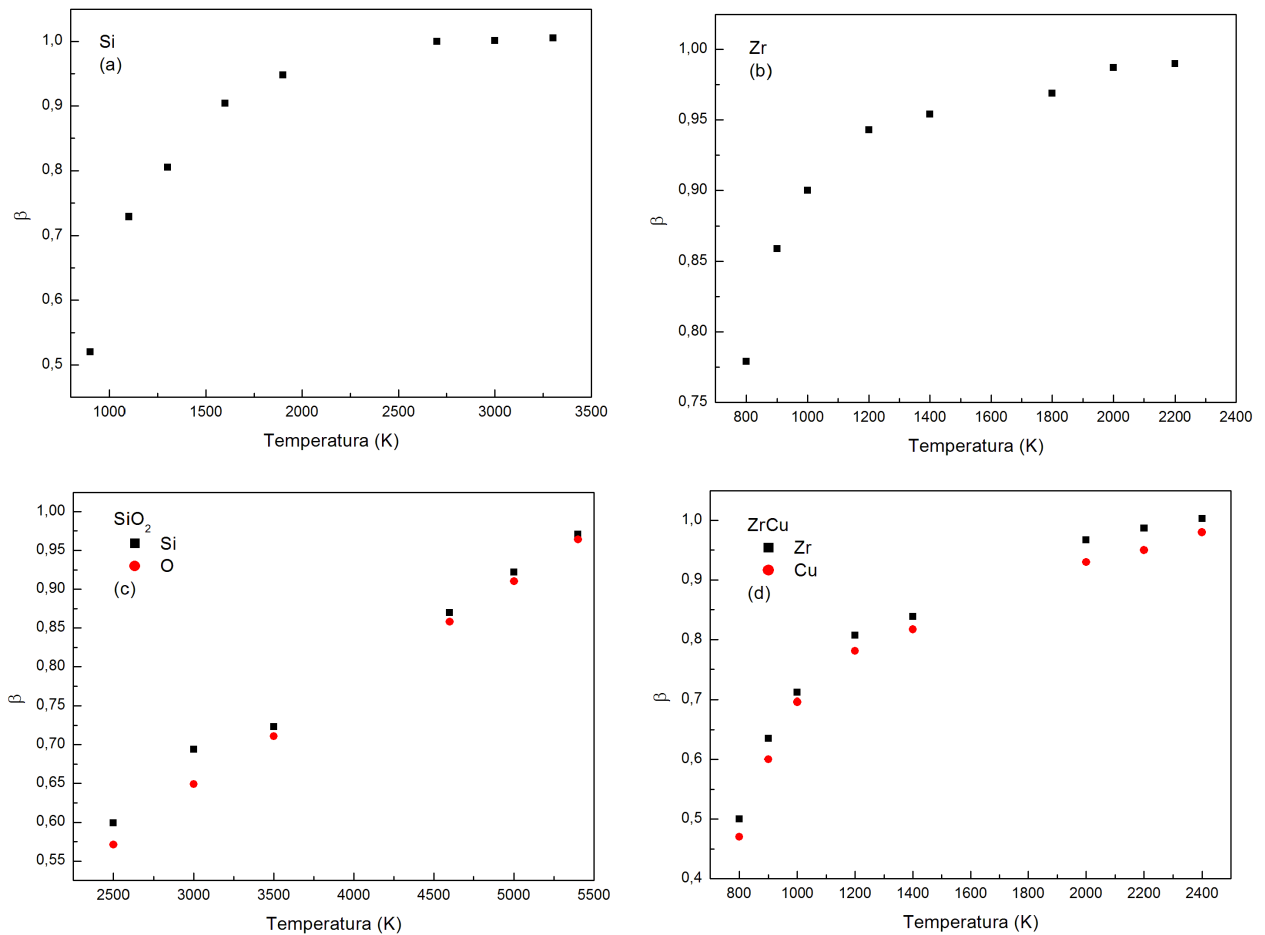


Figura 5.16: Fator de não exponencialidade para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu. O expoente β diminui quando a temperatura diminui, quanto mais frio o líquido super-resfriado, maior é o desvio de um relaxamento exponencial padrão. Em temperaturas mais altas o expoente se aproxima de 1, a estrutura de duas etapas da função de correlação desaparece e o relaxamento volta para uma exponencial simples.

As segundas etapas de relaxação, conhecidas como relaxação- α ou tempo de relaxação estrutural, t_r (Equação A.24), são mostrados na Figura 5.17. É nessa etapa que o vidro nasce. Um valor de t_r alto significa que a amostra demora muito tempo para relaxar, o que aumenta a capacidade de formação vítrea do sistema. Já foi dito anteriormente que a existência dos dois tempos de relaxação é separada pelo surgimento do planalto, e esse planalto é a representação do *cage*, ou gaiola, onde as partículas estão aprisionadas por seus vizinhos. Sob essa interpretação, o planalto corresponde às vibrações da partícula dentro de suas gaiolas locais. Se esperarmos bastante tempo, porém, a partícula encontra um caminho para fora da gaiola, e uma dinâmica difusiva se inicia.

O tempo necessário para sair da gaiola é maior quanto menor a temperatura, e isso corresponde ao processo de relaxamento- β , enquanto o relaxamento- α , como tínhamos dito anteriormente, é dado pelo tempo de relaxamento após a saída da partícula do *cage*. Para se formar núcleos cristalinos é necessário que exista um regime difusivo para que os átomos se organizem, ou seja, saiam da gaiola de seus vizinhos formada pela estrutura amorfizada do sistema. Isso significa que, para uma material ser um bom formador de vidro é necessário que o tempo de relaxação estrutural seja muito grande para evitar a cristalização.

O tempo de relaxação- α aumenta em baixas temperaturas, mas é somente a partir do relaxamento não exponencial de $F_s(t)$, e da formação do planalto, que podemos dizer que o sistema está se aproximando da transição vítrea [18]. De modo geral, o relaxamento não exponencial e o planalto da função $F_s(t)$ aparecem acima da transição vítrea T_g , como um precursor qualitativo da mesma. Portanto, **vemos que a transição vítrea tem algum significado físico, porque algo qualitativamente novo aparece nas propriedades de um líquido próximo a T_g . Isso incentiva a propor que o vidro é uma existência única, separada do sólido e do líquido.**

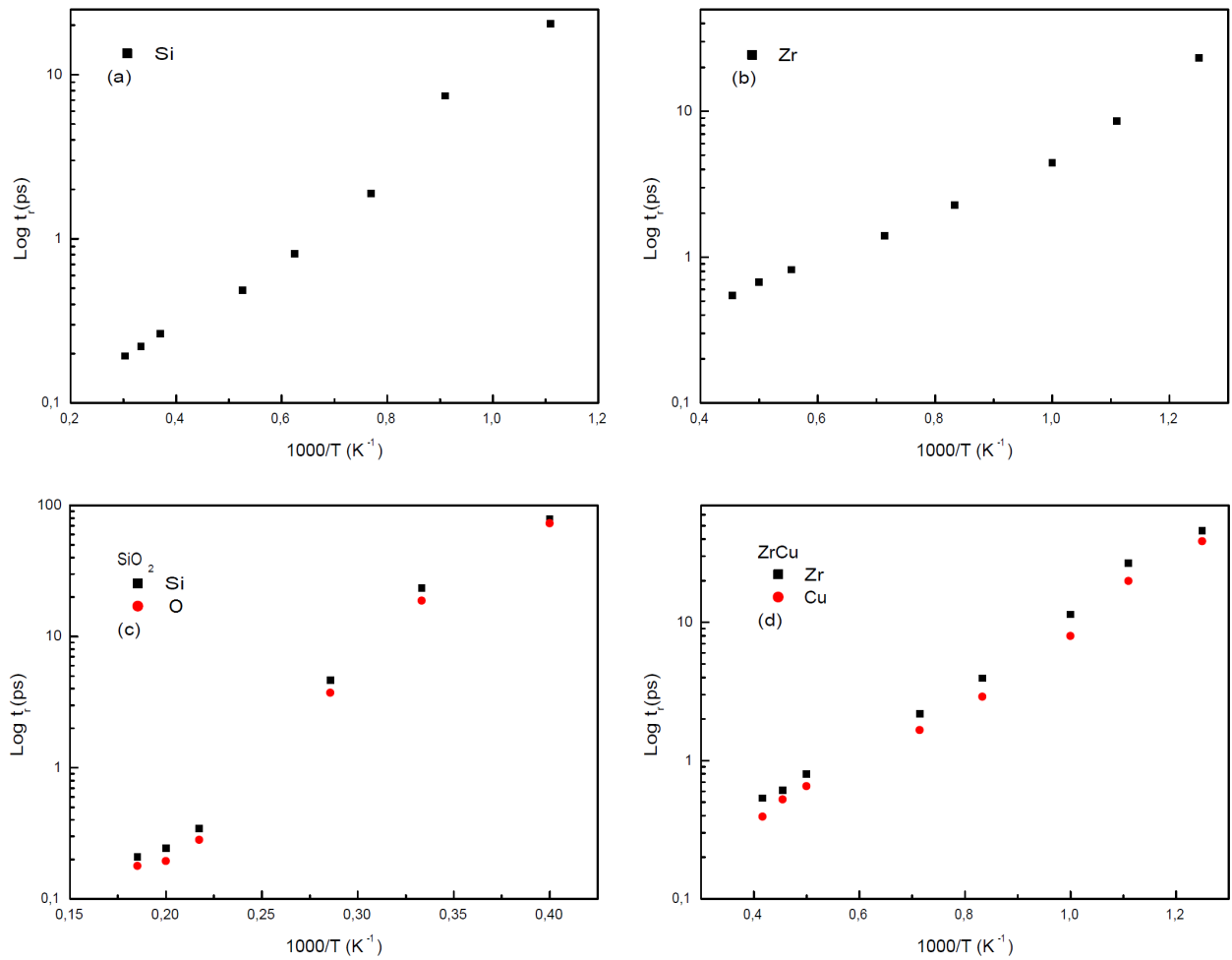


Figura 5.17: Tempo de relaxação- α estrutural, t_r , para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO_2 e (d) ZrCu. Quanto menor a temperatura dos líquidos, maior é o tempo de relaxação.

5.4 Resistência à Deformação

A Figura 5.18 mostra as curvas de tensão-deformação (*stress-strain*) para os cristais e vidros sob efeito de uma tração unidirecional, na direção \hat{x} (Equação A.25 e A.26). Quando falamos em deformação de corpos devido à ação de uma força aplicada, seja ela uma tração ou um compressão, estamos falando de alguma mudança nas dimensões do corpo. Líquidos não possuem uma forma definida, suas dimensões dependem do recipiente onde são colocados, por esta razão não faz sentido aplicar esse tipo de teste neles.

É justamente nessa propriedade mecânica que se originou a popular classificação dos vidros em serem sólidos, pois quando resfriados, os vidros possuem uma forma definida e apresentam uma rigidez ao serem submetidos a aplicação de uma força externa. Para podermos comparar as curvas sem que existam influências da temperatura, a qual pode deixar os materiais mais maleáveis em situações de maior aquecimento (por exemplo, veja a Figura 5.19), os testes de deformação das amostras dos sólidos cristalinos e dos vidros em todos os materiais estudados, foram realizados em temperatura constante de 300K.

Na Figura 5.18(a) temos as curvas de deformação para o Si. Este material, na fase cristalina, é quebradiço em temperatura ambiente [141], o motivo é que as ligações covalentes são ligações fortes e pouco flexíveis [142, 143]. O resultado da nossa simulação do cristal está em perfeita concordância com esse comportamento. A tensão cai abruptamente quando atinge um “tensão máxima” (picos das curvas) de 36GPa, apresentando uma fratura quebradiça após sofrer uma deformação de 0,42%. A inclinação que surge na curva, após uma deformação de 0,2%, marca o início do regime plástico antes da fratura.

Quando tracionamos o vidro de silício, observamos uma região plástica bem mais acentuada, representado por uma planície antes da ruptura, em uma deformação de 0,1%. Após uma tensão de 10GPa, o que é bem menor que no cristal, o vidro fratura. Isso quer dizer que, embora ele tenha uma estrutura semelhante a do líquido super-resfriado, ele apresenta um resistência a aplicação de uma força externa.

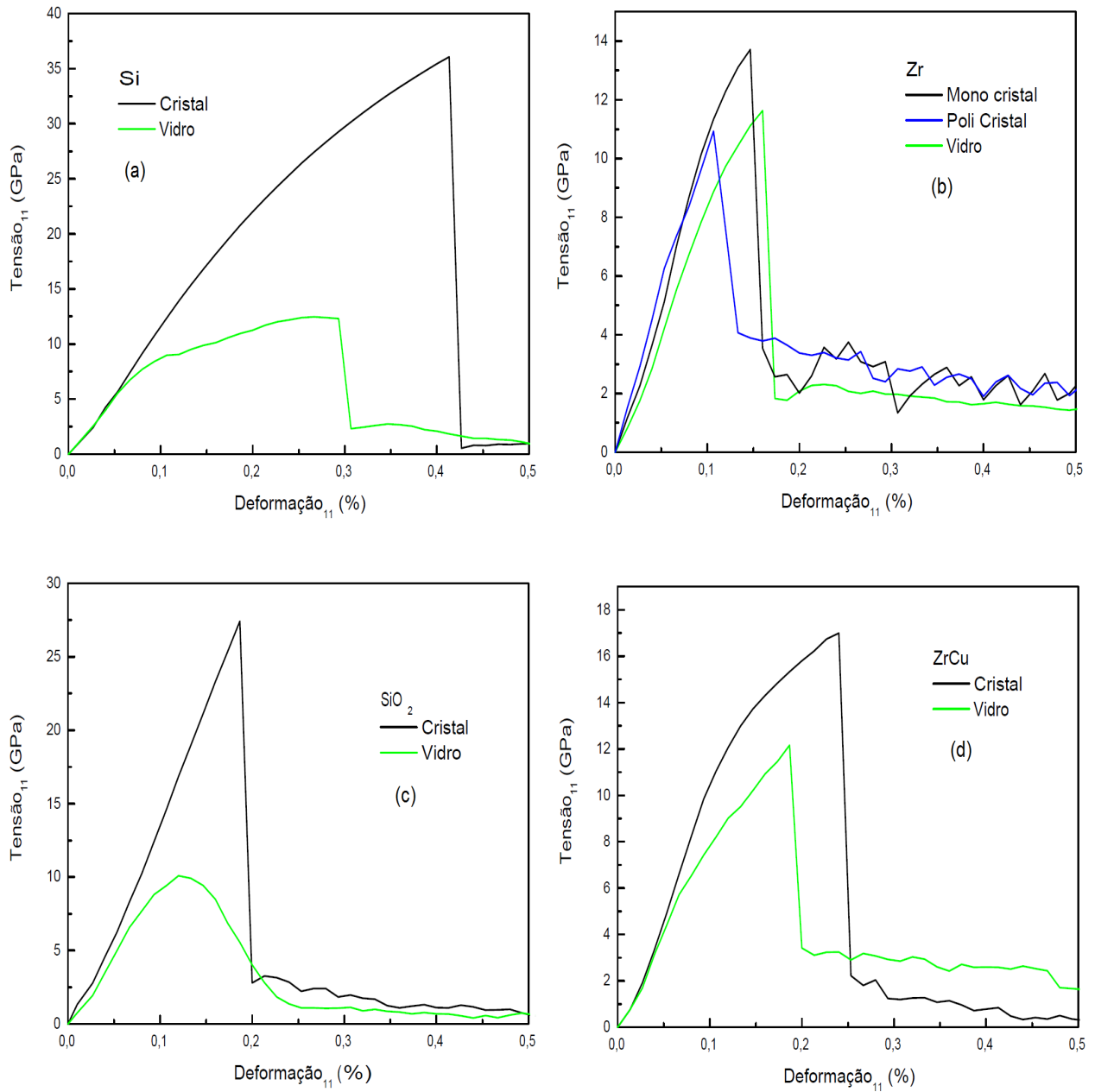


Figura 5.18: Curvas de tensão-deformação para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu sob tração nos sólidos cristalinos e vidros. Todos os testes foram realizados em temperatura constante de 300K. Os vidros apresentam uma regime plástico mais evidente que os cristais. A tensão necessária para quebrar os vidros é bem menor do que para os cristais.

Na Figura 5.18(b) temos as curvas de tensão-deformação para o Zr tracionado unidirecionalmente na direção \hat{x} . O monocristal tem um pico de tensão máxima em 13 GPa e uma deformação de 0,16%, comprovando que o Zr é um material frágil e quebradiço. No policristal, temos um pequeno pico que deriva em uma diferença de inclinação devido a uma maior plasticidade, indicando deslizamento entre os planos das diferentes orientações cristalinas. As tensões máxima de 11 GPa e a deformações de quebra em 0,14% são menores em comparação ao do monocristal, devido as diferentes orientações dos planos cristalinos que tornam o zircônio policristalino mais frágil. A fratura desse material não ocorre necessariamente em uma quebra total, mas com o surgimento de uma cavidade no material.

Para o vidro de zircônio, a tensão máxima é de 11,5 GPa, próxima do policristal, porém com uma deformação de fratura de 0,18%, um valor maior que os dois cristais. Após a quebra, a curva de tensão do vidro não apresenta pequenos picos como nos cristais. A causa desses picos são planos cristalinos de regiões onde ainda existem átomos ligados, que deslizam entre si como resposta de uma resistência à tensão.

O zircônio, devido à sua estrutura HCP, é um material anisotrópico, ou seja, certas propriedades físicas variam com a orientação analisada. A deformação mecânica é uma delas. Todos os nossos testes foram feitos unidirecionalmente aplicando uma tração sempre na direção \hat{x} , mas se a tração fosse em outra orientação teríamos respostas diferentes do material [144]. Para confirmar se isso realmente ocorre realizamos o teste de tração somente para o mono cristal na direção \hat{z} , o resultado é mostrado na Figura 5.19.

Comparando os resultados da tração no monocristal na direção \hat{x} (Figura 5.18(b)) com a na direção \hat{z} (Figura 5.19) notamos que nesta última ocorrem maiores ocorrências de quebras na curva (degraus). Isso porque a célula unitária HCP tem um tamanho diferente na direção \hat{z} comparado as direções \hat{x} e \hat{y} , assim temos um empacotamento dos átomos na direção \hat{z} . Como não estamos estudando unicamente o zircônio cristalino, mas estamos interessados em comparar os comportamento do sólido cristalino com o do vidro, estudar apenas uma direção em ambas as fases é o suficiente. Além disso o vidro, por ser um material amorfo, é isotrópico, ou seja, a orientação não interfere nos resultados. Portanto vamos continuar nossos estudos focados somente na tração unidirecional em \hat{x} .

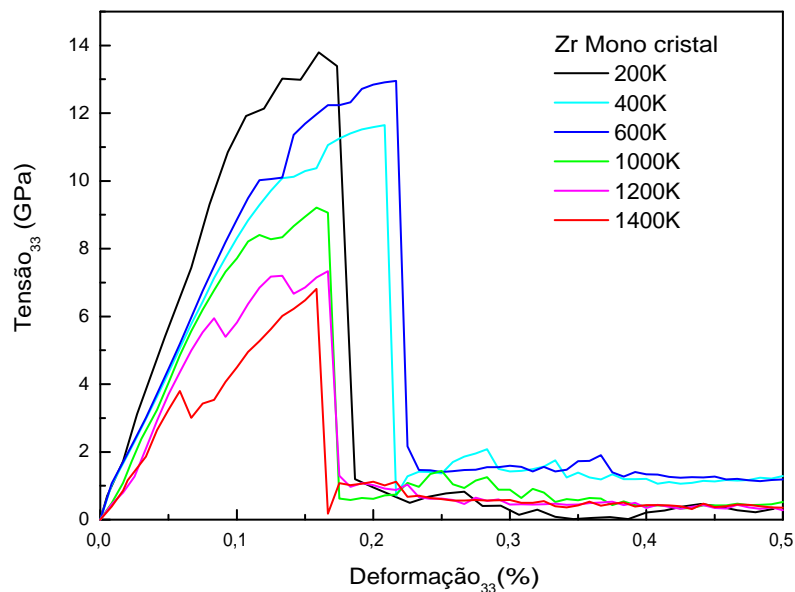


Figura 5.19: Curvas de tensão-deformação para o zircônio monocristal em diferentes temperaturas tracionado na direção \hat{z} .

Voltando para Figura 5.18(c), analisando agora o SiO_2 , vemos que as curvas do cristal e do vidro não começam juntas, revelando que a sílica amorfa apresenta uma resistência à deformação bem menor que o cristal de quartzo- α . A tensão máxima para o cristal de SiO_2 é de 27 GPa, muito menor que o cristal de Si puro, e a máxima deformação de fratura para a SiO_2 cristalina é de 0,2%, metade do valor de deformação máxima do cristal de Si. No vidro, a tensão máxima para o SiO_2 é de 10 GPa e igual ao do Si puro, porém a deformação máxima de fratura do SiO_2 vítrea é de 0,25%, menor que para o silício amorfo que é de 0,3%. Isso significa que o SiO_2 é mais quebradiço que o Si, tanto na forma cristalina quanto na amorfa. Outra curiosidade, é que a fratura do vidro de SiO_2 não ocorre de forma abrupta como nos casos anteriores, mas sua curva mostra um decréscimo suave com a deformação.

Na Figura 5.18(d), o cristal de ZrCu tem o pico de tensão máxima em 17 GPa e deformação máxima de 0,25%, ambas maiores que para o Zr puro. Temos também um regime plástico mais intenso, com um entortamento na região do pico da curva bem mais acentuado em comparação ao caso do Zr puro. Os pequenos picos que aparecem após a quebra no Zr aparecem na liga de ZrCu com menor intensidade, isso significa que ainda temos deslizamento de planos nesta liga

cristalina. No vidro de ZrCu, a tensão e deformação máximas são de 12 GPa e 0,2%.

Nas Figuras 5.20 e 5.21 temos os snapshots do CNA e CNP do processo de tração dos materiais para os cristais e vidros, respectivamente, correspondentes a diferentes momentos de deformações (*strain*) da simulação discutidos anteriormente. Apesar da tensão de deformação ser uniformemente aplicada na direção \hat{x} , as forças nas partículas não são distribuídas uniformemente devido a flutuações térmicas que ocorrem mesmo em temperatura constante durante toda a simulação. Nos cristais, uma pequena cavidade surge após o material ser esticado perto do ponto de ruptura e, com a contínua deformação, a cavidade aumenta. Isso significa que os locais onde se iniciam essas cavidades são pontos de acúmulo de tensão, ocasionando uma possível quebra direta das ligações nesse ponto.

Observamos que a aplicação de uma deformação tem o mesmo efeito de criar desordem estrutural (amorfização) que o aumento da temperatura, isso aconteceu nos quatro materiais estudados. O modo como a amorfização se desenvolve varia para cada material, por exemplo, no Si, Zr e na liga de ZrCu surgem vários pontos de desordem (cor cinza no CNA e cores mais esverdeadas e amareladas no CNP) na rede cristalina espalhados por todo o interior do sistema. No SiO₂, uma parte da caixa de simulação se amorfiza, enquanto que a região central da imagem permanece cristalina. Isso porque o quartzo é um cristal com estrutura assimétrica (veja a Figura 4.2), e essa geometria dificulta ainda mais a dissipação da tração aplicada, além é claro das ligações covalentes serem muito fortes e mais difíceis de serem quebradas. Após o material ter perdido a ordem cristalina (seja em algumas regiões ou em todo o sistema), inicia-se um processo de rearranjo configuracional dos átomos que foram deslocados.

No Si cristalino da Figura 5.20, conforme tensionamos o material, o sistema começa a aglutinar as partículas em um ordenamento de distâncias intermediárias e médias, mostrando pequenos núcleos cristalinos após uma deformação de 0,42%. Isso ajuda a dissipar melhor a força aplicada sem fraturar totalmente o material. No Zr puro e na sua liga de ZrCu, a fenda que surge possui uma borda de átomos amorfizados rodeados por átomos de ordem cristalina. Como especulado anteriormente, o motivo das resistências que as curvas de tensão-deformação que o Zr apresenta pós cavidade, é porque os materiais não se fraturam totalmente, mostrando regiões onde existem átomos muito próximos interagindo entre si (Figura 5.20).

Nos vidros, mostrados na Figura 5.21, notamos que com o decorrer da aplicação da tração, o CNP mostra um aumento de estruturas com cores azuis, refletindo uma reorganização na estrutura. Isso significa que o vidro é uma fase de não equilíbrio e que basta a aplicação de uma pequena tensão para organizar sua estrutura. O vidro se quebra semelhante ao sólido cristalino, criando uma cavidade que aumenta com a contínua aplicação da força. Mas como não existe um arranjo organizado para os átomos, estes são empurrados, se aglomeram e se unem em qualquer posição. O tipo de estrutura do sistema influencia muito no tipo de fratura que o material irá experimentar, como exemplo, a cavidade do Si vítreo possui uma abertura bem maior em relação a sua forma cristalina.

Em todas as curvas de tensão-deformação da Figura 5.18, vemos claramente que a tensão média aumenta aproximadamente linearmente com a deformação para pequenas deformações, indicando um suposto regime elástico. Em deformações um pouco maiores, a tensão de resposta suaviza e se torna anelástica, mas continua a aumentar com a deformação. Aproximadamente em deformações de 0,03%, a curva da tensão apresenta uma concavidade e, em seguida, começa um rápido regime de fluxo plástico até se estabilizar e então a tensão volta a um regime elástico com a deformação. Nos metais, o regime elástico (ao cessar a aplicação da carga, volta-se de imediato ao comprimento original) é pequeno, conseqüentemente sua anelasticidade (intervalo de tempo transcorrido desde o fim da aplicação da carga até o retorno ao comprimento original) é mínima, temos então um domínio maior da plasticidade (deformação permanente).

Nos cristais, defeitos topológicos na rede cristalina governam a resposta à deformação [12, 14]. Nos não-cristalinos, por não terem ordem posicional de longo alcance, é mais difícil detectar e prever mudanças do regime elástico para um comportamento anelástico. Nossos resultados estão de acordo com estudos recentes que sugerem que os materiais amorfos não possuem um regime elástico verdadeiro [145]. Sem um regime propriamente elástico, a anelasticidade governa os processos microscópicos dependentes do tempo que acompanham o início da deformação. A solidez que os não-cristalinos, mais especificamente os vidros, apresentam é uma consequência direta do empilhamento dos átomos e a formação de ligações com outros átomos vizinhos em uma configuração que não representa uma minimização global da energia potencial.

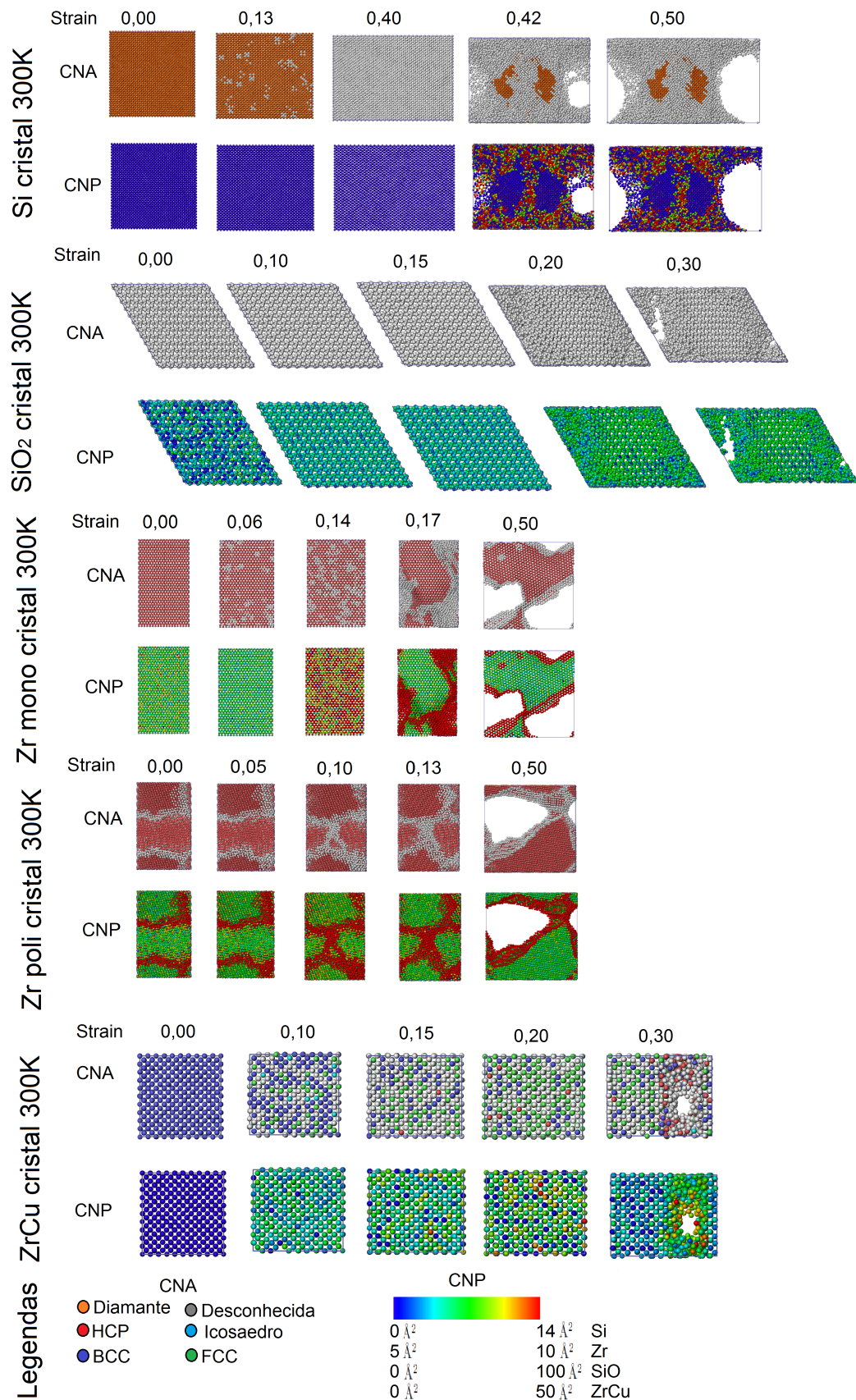


Figura 5.20: Snapshots do CNA e CNP para os cristais, em 300K, de Si, Zr mono e poli cristal, SiO₂ e ZrCu sob o efeito de uma tensão de tração unidirecional em \hat{x} .

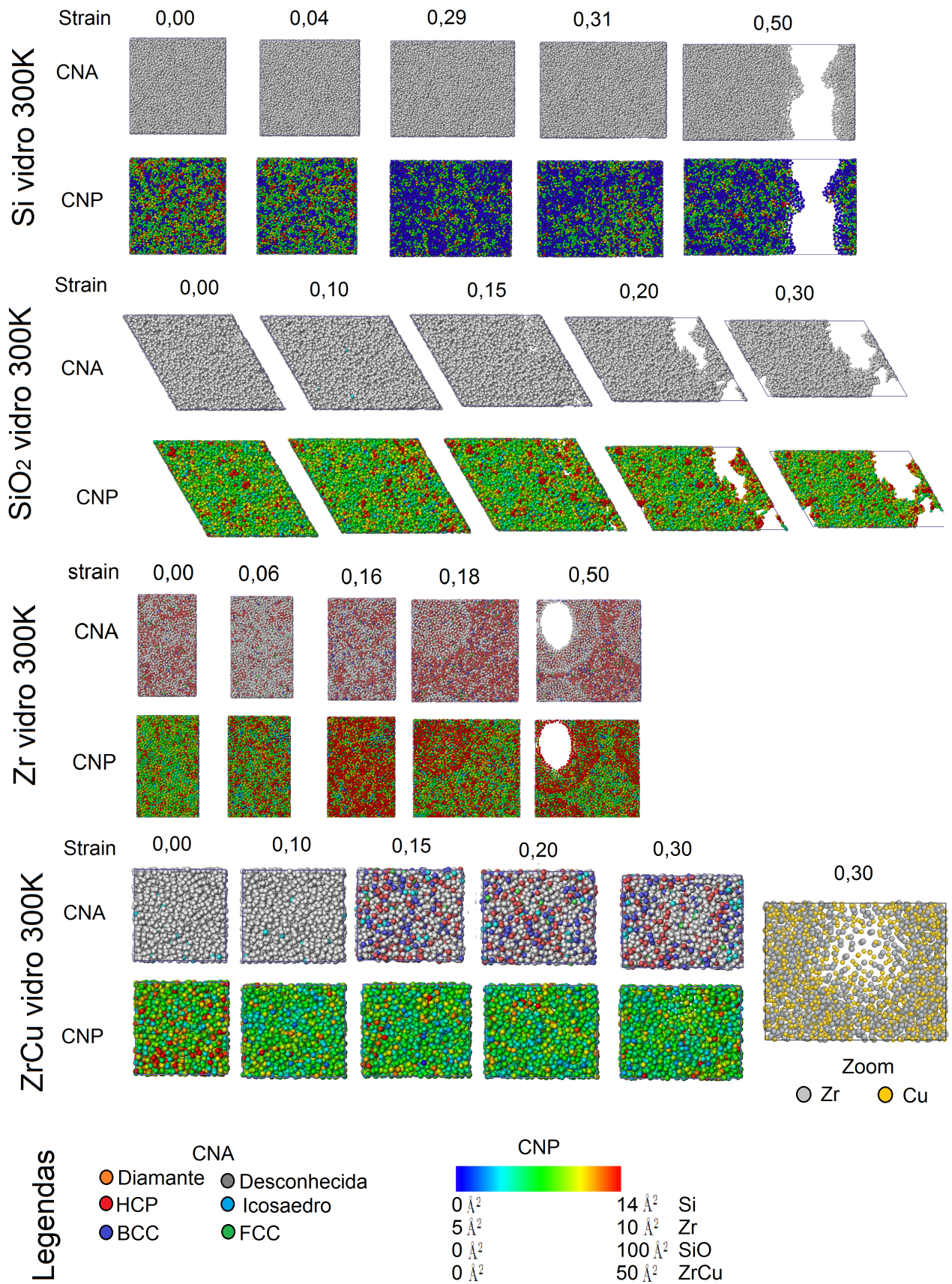


Figura 5.21: Snapshots do CNA e CNP para os vidros, em 300K, de Si, Zr, SiO₂ e ZrCu sob o efeito de uma tensão de tração unidirecional em \hat{x} .

Podemos obter mais informações sobre as diferenças entre sólidos e líquidos com a ajuda do módulo de compressibilidade volumétrico (*bulk*), B (Equação A.27), mostrado na Figura 5.22. O módulo de *bulk* é uma propriedade que descreve o comportamento volumétrico do material ao sofrer uma pressão isotrópica. Em um regime elástico, ao aplicarmos uma pressão, o volume do material é reduzido e, em seguida, retorna ao seu volume original quando a pressão é removida. Para obtermos essa propriedade foram aplicadas pressões de contração e de tração em todas as direções da caixa de simulação. Em seguida, foram plotados as curvas de pressão vs volume, o módulo de *bulk* foi obtido do coeficiente linear dessas retas.

Os módulos de *bulk* para os cristais decrescem linearmente com o aumento da temperatura, isso significa que quanto mais aquecemos o material, mais mole ele fica. Os valores de B para o líquidos super-resfriados são bem inferiores aos dos cristais, mesmo quando ambos estão na mesma temperatura. Isso caracteriza que temos estados físicos diferentes da matéria mesmo em temperaturas iguais. Os resultados de B para os vidros mostram valores menores que os dos sólidos cristalinos e bem maiores que os dos líquidos, isso revela a grande resistência a compressão que os vidros possuem.

No Si puro, os módulos de *bulk* do vidro possuem valores muito pertos do cristal, mostrando que mesmo sem ter ordem posicional de longo alcance, as ligações e os pequenos arranjos de curto e médio alcance espalhados no interior do silício, são fortes para dar resistência mecânica ao material. Isso também acontece no ZrCu na forma vítrea, conhecidos como vidros metálicos (*metallic glasses*, MG), a estrutura local influencia diretamente nas propriedades mecânicas, vibracionais e dinâmicas dos materiais [146, 147, 148]. Existem vários trabalhos que sugerem que as taxas de resfriamentos e métodos de processos de criação dos vidros metálicos podem influenciar grandemente a estrutura local e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas dos vidros metálicos [149, 150, 151]. Sutis diferenças ocorrem na estrutura atômica que, embora sejam difíceis de detectar, atuam de forma determinante nas propriedades dos vidros metálicos. A solidez concedida aos vidros pelos altos valores dos módulos de *bulk* não pode ser o único fator para sentenciá-lo a ser classificado como um sólido, pois como vimos anteriormente, existem várias características únicas na fase vítrea.

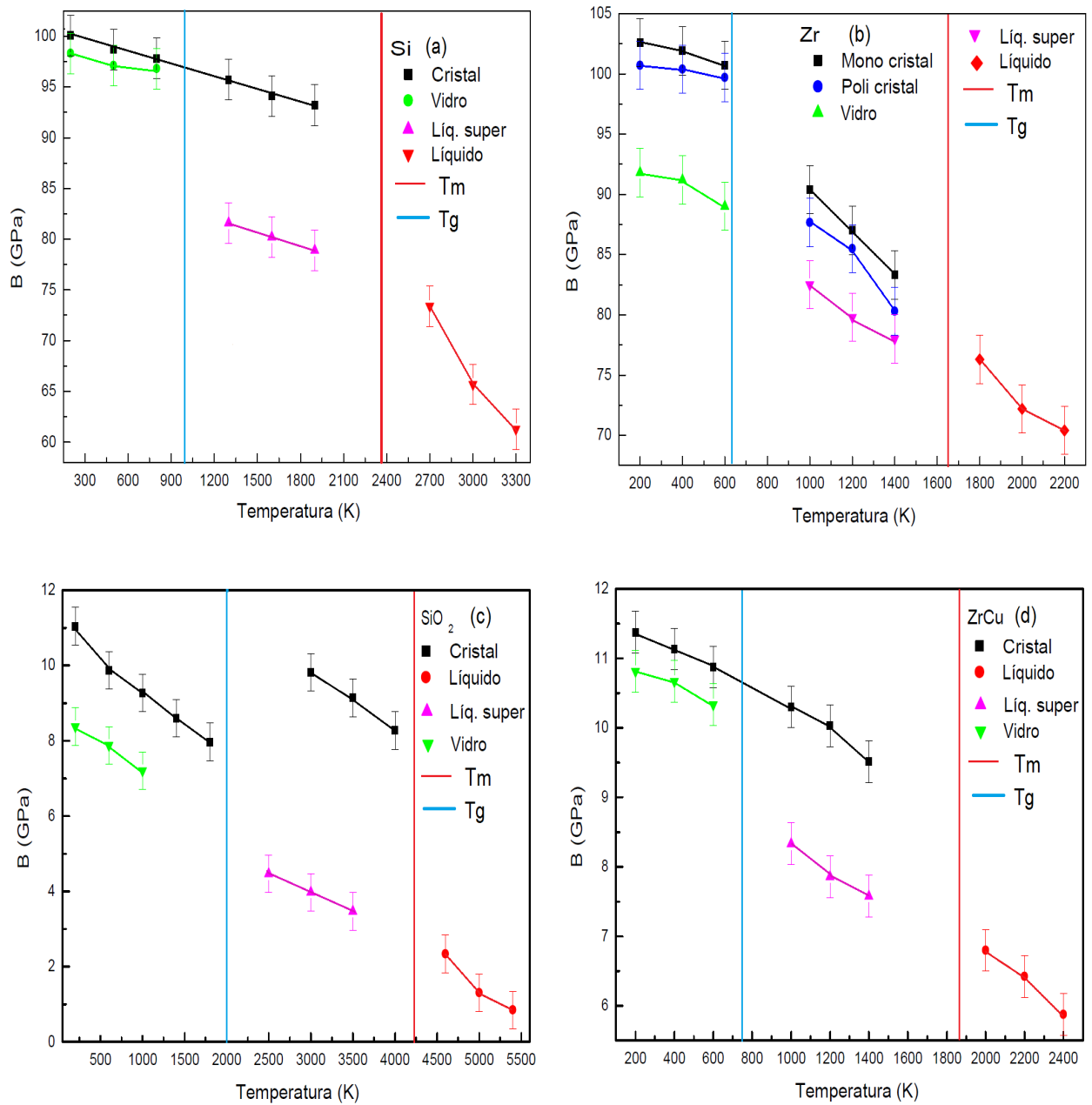


Figura 5.22: Módulo de compressibilidade volumétrica (módulo de *bulk*), B , para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu. Os vidros apresentam altos valores de resistência elástica em comparação aos líquidos, porém, menores que os sólidos cristalinos.

Já para a fase líquida, temos uma acentuada inclinação entre cada ponto do módulo de *bulk*, esse comportamento está intimamente ligado com as mudanças na estrutura e ao aumento da energia interna com o ganho de temperatura. Isso quer dizer que, ao aumentarmos a temperatura do sistema, o fluido fica cada vez menos denso, exceto para o Si puro onde o líquido é mais denso que o cristal (Figura 5.4), mostrando que os líquidos são pouco elásticos.

No policristal de Zr (Figura 5.22(b)), para temperaturas menores 600K, B apresenta valores próximos e inferiores ao do mono cristal, a razão para isso se deve ao fato de termos a mesma rede HCP mas com diferentes planos de orientações de crescimento da rede cristalina. Vemos uma mudança na inclinação na reta de B no Zr cristalino (Figura 5.22(b)) e outra bem mais acentuada e evidente na SiO₂ cristalino (Figura 5.22(c)). Essas mudanças de inclinação estão associadas com uma alteração das estruturas internas pela ação da pressão externa que cria estruturas diferentes no interior do material. No Zr, a diminuição abrupta de B cria um degrau na temperatura de 1000K, esse fenômeno está associado a estruturas BCC, e algumas FCC mas em menor quantidade, que nucleiam no interior do cristal oriundas de antigas estruturas HCP, as diferentes estruturas são mostradas na Figura 5.23(a).

Para entendermos o que acontece internamente no zircônio podemos olhar a Figura 4.3, onde temos a célula cristalográfica HCP. A estrutura hexagonal é formada por células de face retangulares destacadas pela linha azul. Conforme o Zr ganha energia através de algum agente externo, seja uma força e/ou aumento da temperatura, tanto os tamanhos das arestas (*a* e *c*) quanto os ângulos e posições dos átomos se alteram. Esse fenômeno dá origem à nucleação de estruturas BCC e FCC. Já no SiO₂, o módulo de *bulk* aumenta de forma muito íngreme devido a uma transição estrutural de um cristal de quartzo- α para um cristal de quartzo- β , onde é mantido o mesmo número de átomos vizinhos mas se alteram as posições dos átomos de silício das ligações Si-O-Si, isso é visto no segundo pico do $g(r)$ do Si na Figura 5.23(b) que se divide em dois sub picos. As mudanças nas inclinações das retas, tanto da densidade (Figura 5.4) quanto do módulo de *bulk* cristalinos de Zr e SiO₂, são causadas justamente por essas mudanças estruturais que ocorrem ou com o aumento da temperatura do sistema ou com a aplicação de uma pressão externa.

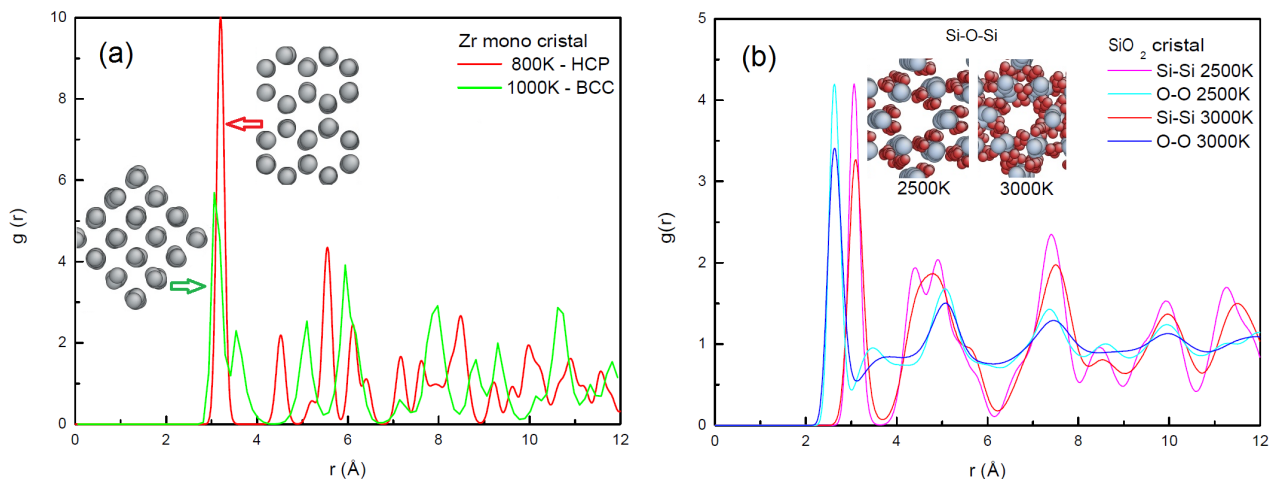


Figura 5.23: Funções de distribuições radiais, $g(r)$, para o (a) Zr e (b) SiO_2 com diferentes estruturas cristalinas em diferentes temperaturas.

A pergunta que surge é: **como um material, que partindo de um líquido e sem sofrer uma transição de fase termodinâmica, torna-se tão rígido mesmo mantendo a sua estrutura desorganizada?** A resposta vem de uma análise mais profunda do líquido super-resfriado. Vamos começar com a viscosidade (Equação A.28) dos materiais mostrada na Figura 5.24. A sílica líquida possui interações fortes, que mantém os átomos juntos e não deixam que elas se afastem facilmente, gerando um líquido muito viscoso. Os líquidos de Zr puro e a liga ZrCu possuem valores semelhantes de viscosidade e maiores que o silício líquido, pois este é menos viscoso que a água ($\approx 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$).

Quando um líquido é resfriado, sua viscosidade aumenta e, conseqüentemente, sua recíproca a fluidibilidade decresce. Assim, abaixo de uma certa temperatura de resfriamento, conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g), a viscosidade torna-se tão grande que a sua fluidibilidade tende a se aproximar de zero [18]. Temos então uma mudança na sua propriedade física, o líquido “torna-se rígido”. Aqui foi mantida a denominação de líquido por não ocorrer uma transição de fase de primeira ordem, além do fato da estrutura geral, do ponto de vista de longo alcance, permanecer a mesma. Sabemos dos nossos resultados anteriores que a estrutura de médio alcance muda muito após passar da temperatura de T_g . Isso porque ocorre a quebra da dinâmica da ergodicidade e os átomos ficam confinados em uma única posição, não podendo mais se movimentar por todo o espaço de fase do sistema.

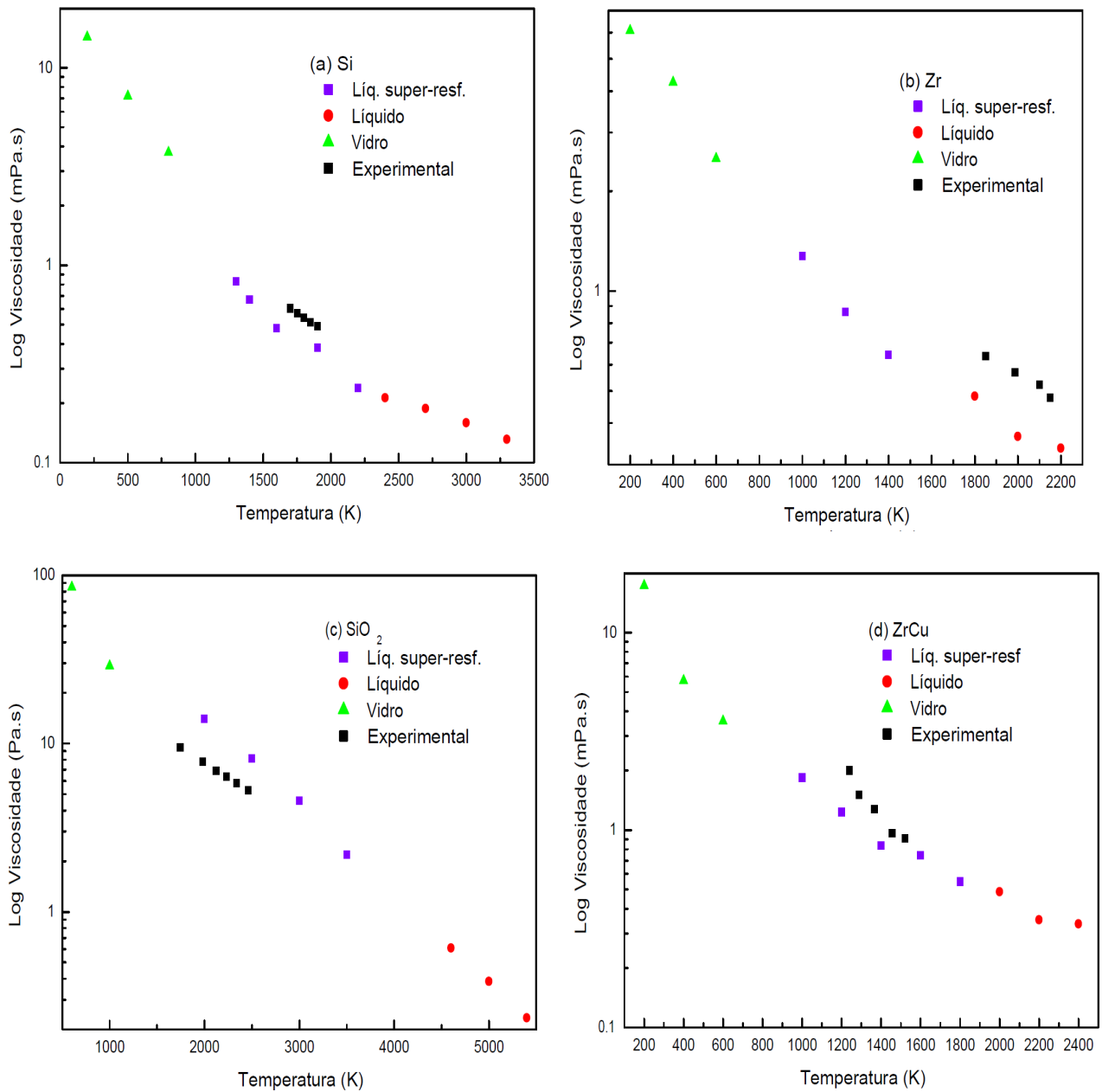


Figura 5.24: Viscosidades de Green-Kubo e experimentais do (a) Si [152], (b) Zr [153], (c) SiO₂ [154] e (d) ZrCu [155]. Conforme as temperaturas diminuem, os líquidos se tornam mais viscosos. Nos vidros, a viscosidade varia de uma a duas ordens de grandeza maior que no líquido em altas temperaturas. A incerteza associada a avaliação da contribuição dos erros nos cálculos numéricos e do tempo limite na integração da simulação podem ser a razão para as discrepâncias com os dados experimentais.

Agora vamos investigar e entender qual a relação entre a mudança da viscosidade e a relaxação estrutural do sistema. Conforme a relação de Maxwell, nas simulações computacionais de líquidos super-resfriados, o tempo de relaxação estrutural (t_r) pode ser adotado como uma aproximação da viscosidade. Porém essa proporcionalidade não é óbvia, assim queremos verificar na prática essa relação. Os gráficos da Figura 5.25 mostram a relação entre as viscosidades (η) obtidas via relação de Maxwell (Equação 2.7) e a calculada através da relação de Green-Kubo (Equação A.28). Os resultados nos gráficos sugerem que, para todos os sistemas, η e t_r possuem a mesma dependência com a temperatura, com uma constante de proporcionalidade G_∞ conforme a Equação 2.7. As diferenças entre as grandezas para baixas temperaturas deve-se à limitação numérica do método de integração, o que pode gerar erros. Portanto, o comportamento cinético dos átomos estão associados com a viscosidade do sistema.

Vamos descrever com mais detalhes o que significa e a relação η e t_r . Primeiro temos que ter em mente que a viscosidade está relacionada com a maior ou menor facilidade de escoamento de um fluido, quanto menor a viscosidade, maior é seu escoamento, e vice-versa. A relação de Green-Kubo justamente calcula isso, ou seja, ela integra os tensores tensão no tempo. O tempo de relaxação estrutural, calculado via função de espalhamento intermediário incoerente, é o tempo que o sistema demora para atingir o equilíbrio, ou seja, que todas as forças nos átomos estejam minimizadas. Quando usamos o termo escoamento estamos nos referindo ao movimento dos átomos do sistema, se um líquido flui facilmente então seus átomos não estão presos pela vizinhança e sua dinâmica é facilitada. Se os átomos se movimentam facilmente, menor será o tempo que o sistema precisa para alcançar um mínimo local no panorama da energia potencial, ou seja, menor o tempo de relaxação, e vice-versa.

Queremos apontar para uma visão diferente do senso comum de classificação de um material, não apenas nos baseando na estrutura topológica ou em sua rigidez mecânica, mas em suas peculiaridades. Nesse ponto temos uma relação entre a cinética dos átomos no interior do material e a viscosidade vista macroscopicamente. A resposta para a pergunta que fizemos anteriormente é: **Mesmo o vidro mantendo uma estrutura semelhante ao líquido, sua viscosidade é muito alta, e isso está relacionado com o grande tempo de relaxação em baixas temperaturas. A consequência é o surgimento de uma rigidez mecânica.**

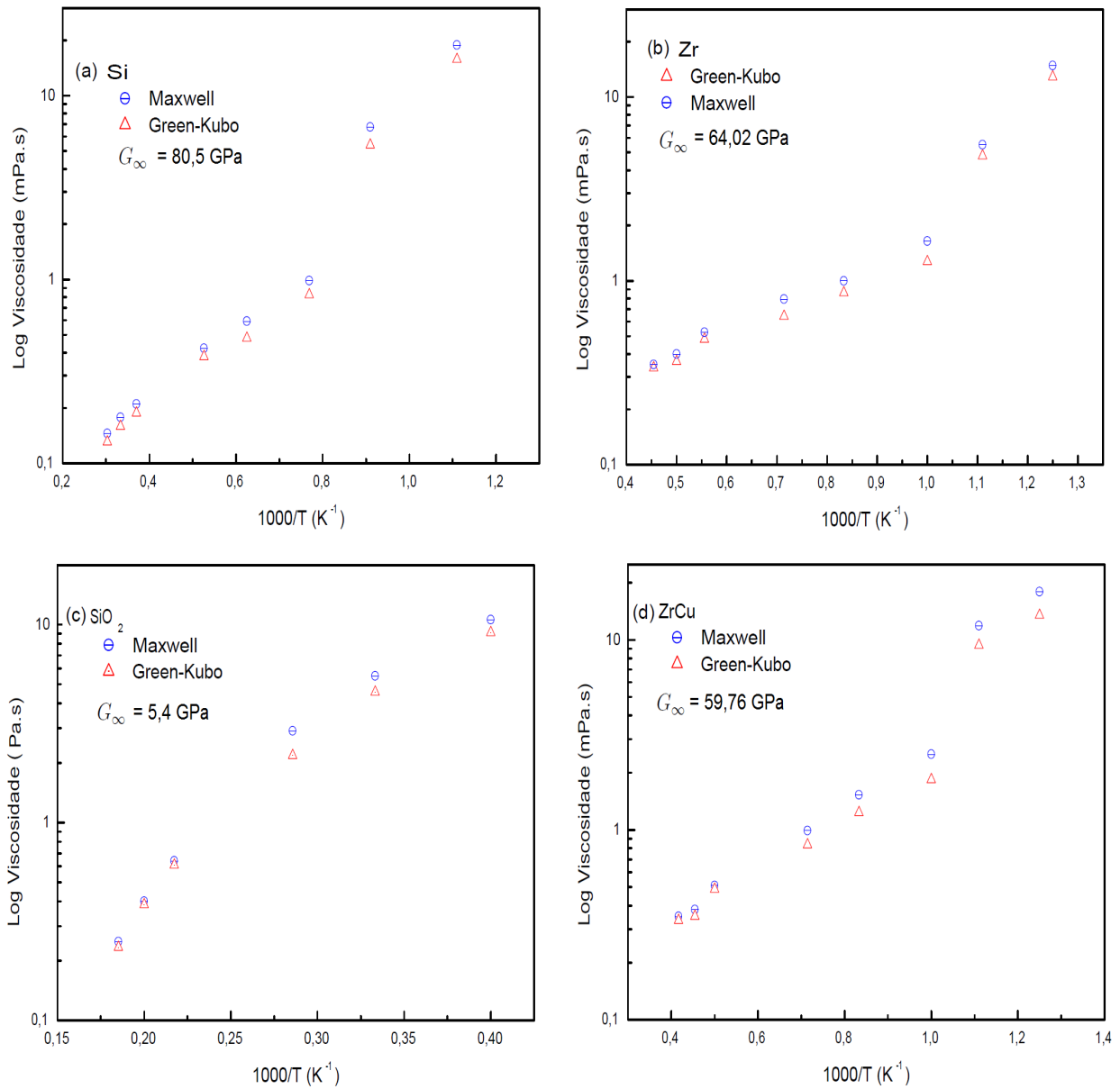


Figura 5.25: Comparação entre a viscosidade calculada pela relação de Green-Kubo e a calculada através da relação de Maxwell usando a relaxação estrutural para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu. O gráfico sugere que, para os quatro sistemas, η e t_r possuem a mesma dependência com a temperatura. As diferenças entre as grandezas na região de baixas temperaturas deve-se à limitação numérica de integração, o que pode gerar erros.

Sabendo que a relaxação estrutural é uma aproximação adequada para a viscosidade, é possível definir $t_r \propto \eta$ para todas as faixas de temperatura. Dessa maneira, podemos analisar a relação de Stokes-Einstein (Equação 2.14) para todos os sistemas, a fim de saber o comportamento desta relação em altas e baixas temperaturas.

Analisando a Figura 5.26, é possível notar uma mudança no expoente ξ na relação $D \propto (\eta/T)^\xi$, com um erro de $\pm 0,1$. O expoente possui um valor próximo a 1 para altas temperaturas, descrevendo muito bem a relação de Stokes-Einstein (SE) para os líquidos. Quando diminuimos mais as temperaturas e o sistema se aproxima de uma temperatura por volta de $T \simeq 1,1 - 1,4T_g$, a difusão e o tempo de relaxação se relacionam por meio da chamada relação fracionária de Stokes-Einstein (FSE), onde o expoente apresenta valores que variam entre 0,74 a 0,86.

Uma explicação proposta para a quebra da relação SE é a presença de uma dinâmica heterogênea dentro do líquido [156, 157]. Conforme a temperatura diminui e a viscosidade aumenta, surgem as planícies nas funções F_s , devido aos átomos presos no *cage*. Assim, começam a existir diferentes *cages* com átomos de alta mobilidade, chamados de rápidos, e outros com muito baixa mobilidade, chamados de sedentários. Os átomos rápidos na verdade “pulam” distâncias que são múltiplos inteiros do espaçamento entre as partículas [158]. Associado à existência desses átomos “pulantes”, ocorre também um tempo de troca entre essas partículas rápidas e as sedentárias, que persistem por uma vida útil finita no líquido, e que crescem à medida que a temperatura diminui [159]. Isso significa que o relaxamento em líquidos que irão formar vidros só pode ocorrer através de rearranjos correlacionados de átomos, levando a dinâmicas que são heterogêneas tanto no tempo quanto no espaço. Se a dinâmica é heterogênea, a difusão é dominada pelos átomos mais rápidos, enquanto o relaxamento estrutural é dominado pelos mais sedentários. Assim, a difusão e o relaxamento se dissociam e a relação SE é violada.

A quebra da relação de SE, entre a difusividade e a viscosidade em baixas temperaturas, pode ser considerada uma das marcas da dinâmica de formação de vidros. Podemos resumir o processo de nascimento do vidro do seguinte modo: a diminuição muito rápida da temperatura do material diminui a mobilidade atômica sem que a energia potencial atinja seu mínimo. Isso provoca um acidente na ergodicidade do sistema, levando a uma prolongação extremamente grande do tempo de relaxação e a uma quebra da relação de SE.

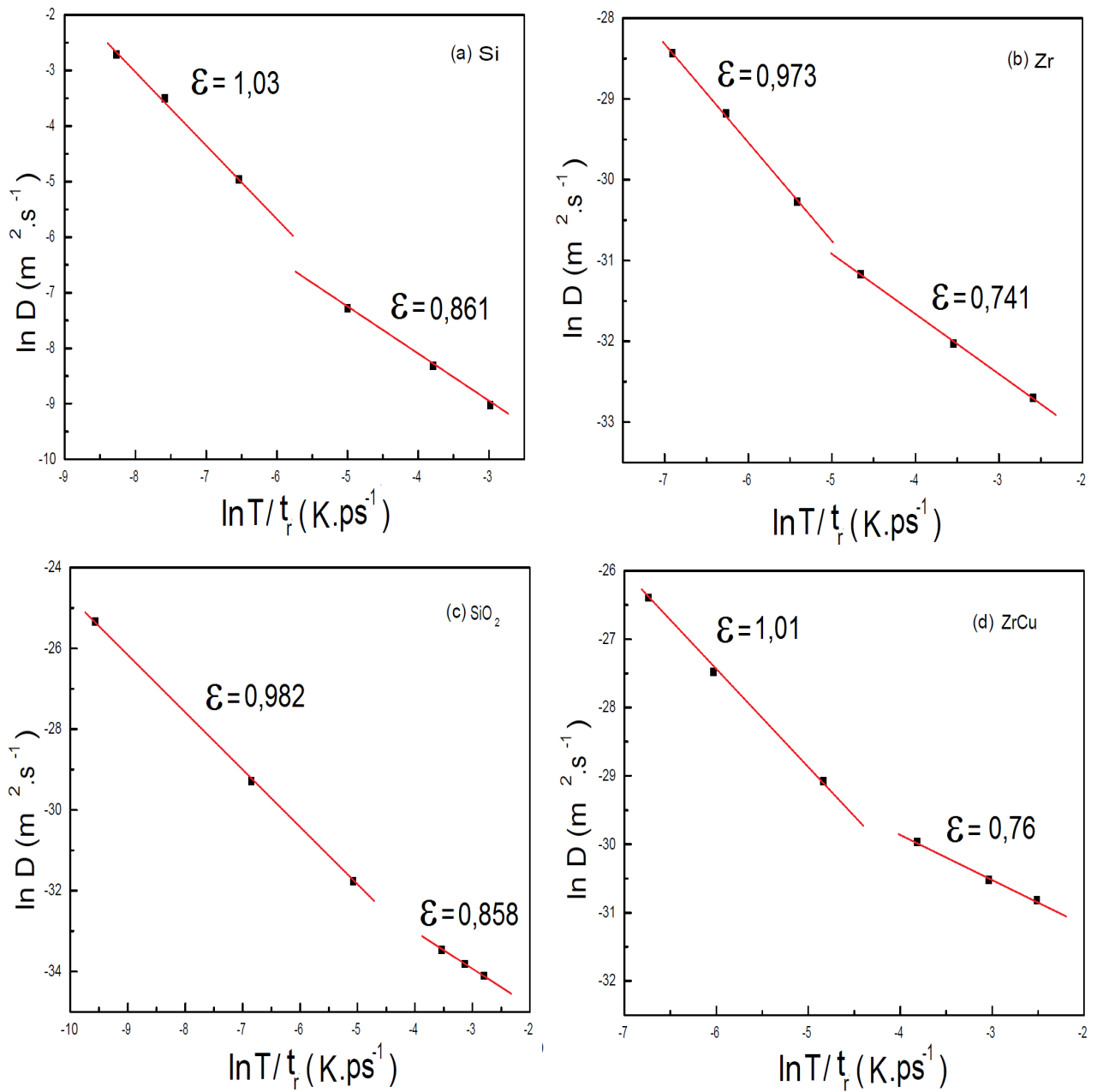


Figura 5.26: Relação entre difusividade e tempo de relaxação, relação de Stokes-Einstein (SE), para o (a) Si, (b) Zr, (c) SiO₂ e (d) ZrCu. Conforme a temperatura do líquido super-resfriado diminui e se aproxima de T_g , surge uma dinâmica heterogênea que dissocia a difusão e a relaxação.

5.5 Nucleação e Crescimento do Zircônio

Vários dos nossos resultados, além da vasta literatura, apontam o vidro como um material metaestável, ou seja, fora do equilíbrio. Queremos aqui comprovar de fato se essa informação é verdadeira. Iniciamos nossa simulação com um sistema de zircônio vítreo na temperatura de 300K e, então, deixamos a simulação evoluir por um tempo de 10ns (5.000.000 passos) no ensemble NPT. Como variações de temperatura e a ação de uma pressão externa podem influenciar na estrutura do sistema, esse ensemble é a melhor escolha.

O que queremos saber é se o sistema relaxa isoladamente para uma configuração mais estável, ou seja, se ocorre uma mudança na sua configuração topológica de uma estrutura amorfa para um cristal sem qualquer ação externa. Calculamos o $g(r)$ para observar a configuração estrutural do material a cada 2ns (1.000.000 passos). Com essa análise, podemos observar diretamente qualquer alterações na estrutura interna que seja consequência apenas de uma relaxação com o decorrer do tempo, o resultado está na Figura 5.27.

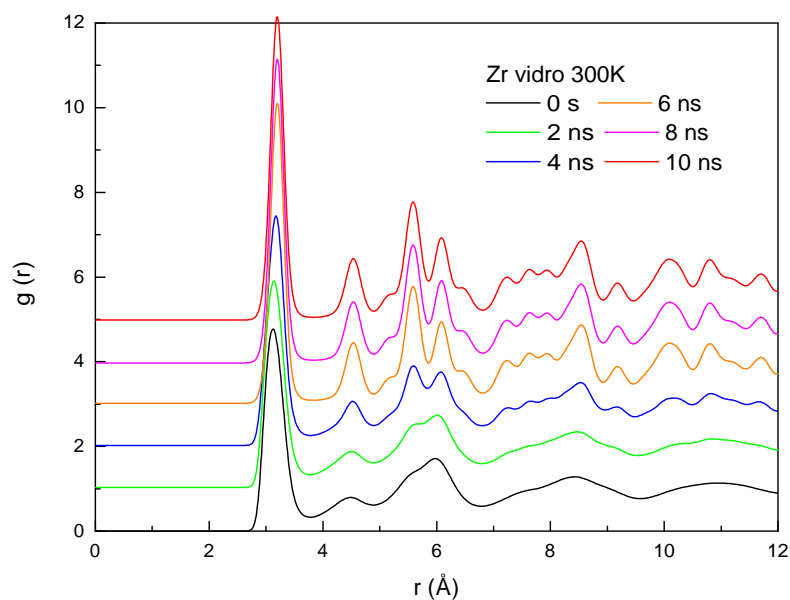


Figura 5.27: Função de distribuição radial, $g(r)$, para o vidro de zircônio com o passar do tempo. O surgimento dos picos mostram que o sistema mudou de uma estrutura amorfa para uma configuração cristalina.

Inicialmente (0s), temos uma clássica curva de um material amorfo, ou seja, sem ordenamento para grandes distâncias atômicas. Passados 2ns, o terceiro pico começa a apresentar uma divisão. Esse comportamento, como já foi abordado várias vezes neste trabalho, é um sinal claro de uma nucleação e, conseqüentemente, um ordenamento em médias distâncias. Após 4ns, observamos o surgimento de vários pequenos picos na curva para grandes distâncias. Além disso, a divisão do terceiro pico fica mais evidente. O que temos até esse ponto é que, o vidro começa com um pequeno ordenamento de curtas distância (nucleação) e que depois vai se propagando (crescimento do cristal) para médias e longas distâncias ao passar do tempo.

Em 6ns e 8ns, os segundos, terceiros e quartos picos (resultante da divisão do terceiro pico no tempo anterior) estão mais definidos, e o ordenamento para grande distâncias se tornou mais evidente. Nesse ponto não podemos dizer mais que temos um vidro, pois a amorfização se desfez e deu lugar a uma estrutura organizada. Por fim, no processo final (10ns), temos um sólido cristalino criado após decorrer um tempo igual ao tempo de relaxação do sistema. Em outras palavras, o vidro relaxou (fluiu) para um sólido cristalino.

Todas essas conclusões que afirmamos podem ser verificadas com clareza ao olharmos os snapshots do CNA e do CNP na Figura 5.28. Em 0s, temos um vidro com uma configuração completamente amorfa. Em 2ns, o CNA apresenta pequenos grupos de nucleação em estruturas HCP (esferas vermelhas) e, nessa mesma região, o CNP também mostra estruturas HCP (azuis claras). Esse é o ordenamento de médio alcance que o $g(r)$ mostra como a divisão de picos.

Em 4ns, o CNA e o CNP mostram um crescimento, tanto em volume quanto em quantidade, desses cristais nucleados citados anteriormente. Isso corresponde ao surgimento de ordem de longas distâncias mostradas com pequenos picos por toda a curva do $g(r)$. Em 6ns e 8ns, os vários núcleos de cristalização em HCP estão bem desenvolvidos e, além deles, vemos um nucleação de uma estrutura FCC (esferas verdes no CNA e esferas azuis escuras no CNP). Neste ponto não temos mais um material amorfo. No processo final em 10ns, temos um policristal crescido de uma amostra de vidro que fluiu (relaxou), onde a estrutura interna foi rearranjada sem a ação de qualquer agente externo (pressão, variação de temperatura ou gravidade).

A transformação de uma fase para outra pode ser vista também quando olhamos a evolução da energia potencial do sistema com a evolução do tempo mostrada na Figura 5.29. O vidro é um

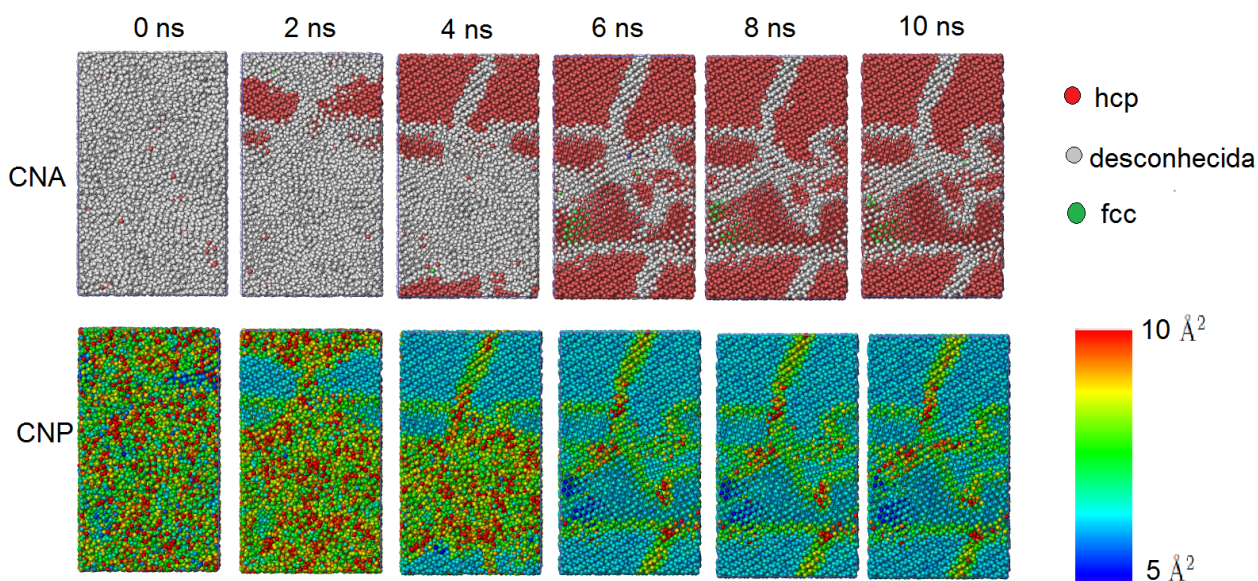


Figura 5.28: Snapshot do CNA e CNP para o vidro de zircônio com o passar do tempo.

sistema metaestável com energia interna maior que o cristal, assim, quando um vidro relaxa para a fase cristalina, ocorre uma redução na energia do sistema. Observamos o início da nucleação homogênea da fase vítrea no ensemble NPT em 2ns com uma mudança de inclinação na curva da energia potencial. Em 4ns a curva cai mais abruptamente até que em 6ns temos a cristalização de todo o sistema terminada. Em todo o processo, a energia diminui significadamente de -6,523 para -6,595 eV/átomo.

Portanto, algumas fatos estão evidentes:

- As estruturas atômicas dos vidros são muito semelhantes às de seus líquidos super-resfriados de origem;
- Em qualquer temperatura, os vidros relaxam, fluem e deformam espontaneamente;
- Finalmente, para tempos muito longos, e em Temperatura maior que zero, eles se cristalizam.

Embora em nossas simulações do silício usando o potencial de Sitillinger-Weber não encontramos sinais de nucleação, Beaucage and Mousseau [160] mostraram que ocorre a cristalização total do silício amorfo em 1250K após um tempo de 1,73ns. Experimentalmente, por exemplo, estima-se que o tempo que a sílica vítrea demora para relaxar seja em torno de $\sim 10^{10}$ anos

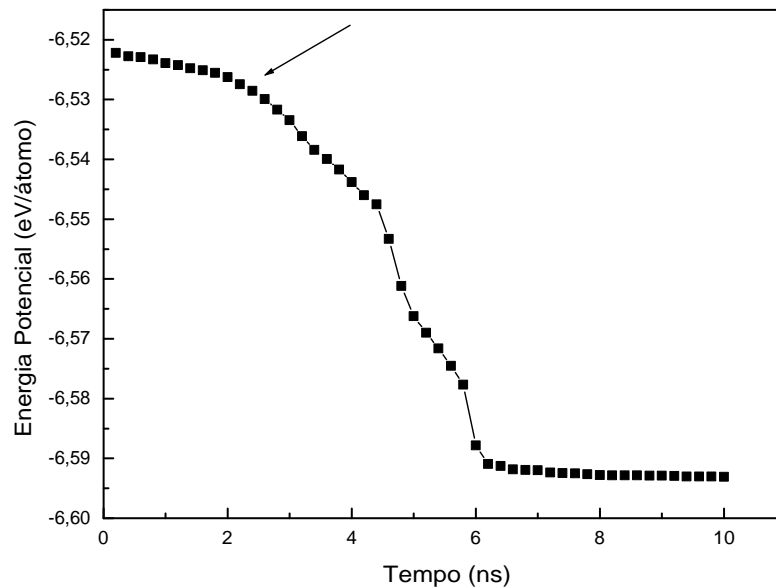


Figura 5.29: Evolução da energia potencial durante a transição vidro-cristal do Zr com as condições NPT. A flecha aponta o início da cristalização.

[6]. Portanto, para realizar esse mesmo teste na sílica vítrea seria necessário uma escala de tempo absurdamente grande para observarmos qualquer cristalização, mesmo em simulações seria inviável. Isso quer dizer que muitos vidros não podem fluir, em temperatura ambiente, na escala de tempo humana.

Poderia ser proposta a ideia de que o vidro seja um líquido (pois além de estruturalmente semelhante, ele também flui) mas que se **congelou (estagnou) no tempo** ao ser resfriado abaixo de uma temperatura chamada de temperatura de transição vítrea. Porém temos no vidro aglomerações atômicas desordenadas paralisadas em posições fixas, fazendo com que este material possua, dentro de uma escala de tempo, um comportamento de sólido mesmo sem ter cristalizado. Além disso, o motivo de tanto o vidro quanto o líquido super-resfriado fluírem até atingirem a cristalização se deve ao fato de que essas são fases de não equilíbrio, diferente do líquido que é um estado de equilíbrio (Figura 5.29). Por isso, adjetivar o vidro como um líquido também não seria uma classificação correta. Juntando todas essas informações, resultados e conclusões podemos dizer que o vidro é um estado único, nem sólido nem líquido, ele é um estado da matéria diferenciado com características próprias.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FINAIS

No início deste trabalho, listamos as principais definições sobre o que é um vidro dadas por vários autores. Vimos que as definições usadas na literatura científica mudavam ao longo dos anos, em alguns momentos o vidro é chamado de líquido devido a sua estrutura, em outro momento ele é designado como um sólido por apresentar uma resistência mecânica. A definição moderna e melhorada, dada por Zanotto [54], classifica os vidros como *frozens liquids* - materiais com a estrutura de um líquido super-resfriado que foram congelados sem cristalizarem ao serem resfriados abaixo de uma determinada temperatura, chamada de transição vítrea. Todas essas características usadas como suporte para as definições anteriores foram encontradas em nossas simulações.

Estudamos quatro materiais, Si, Zr, SiO₂ e Zr₅₀Cu₅₀ em suas propriedades térmicas, estruturais, cinéticas e de resistência mecânica. Cada um deles apresentou características únicas durante nosso estudo, por exemplo, o Si encolhe ao ser fundido e o Zr e o SiO₂ apresentam novas estrutura cristalinas sob efeito do aumento ou da pressão ou da diminuição da temperatura.

Sumarizando os principais resultados encontrados temos:

1. O calor específico a volume constante dos vidros é maior que os dos sólidos cristalinos.
2. As densidades dos vidros, exceto para o silício puro, são menores do que as dos sólidos

cristalinos, porém maiores do que as do líquido.

3. Ao analisarmos os $g(r)$, a distribuição do número de coordenação e as imagens de CNA e CNP, observamos que os vidros apresentaram estruturas diferentes dos sólidos cristalinos, mas também não iguais ao dos líquidos. Os vidros mostraram ter uma estrutura geral mais próxima da dos líquidos super-resfriados, com pequenas nucleações espalhadas pelo material mas mantendo uma amorfização para longas distâncias.
4. O $Z(t)$ e o $G(\omega)$ dos vidros reafirmam que este possui uma distribuição atômica muito semelhante a do líquido super-resfriado.
5. O DQM e a difusão apontam um comportamento do movimento atômico semelhante ao que ocorre nos sólidos cristalinos, mas quantitativamente maior.
6. A função F_s talvez seja o teste mais importante realizado, nele vemos que algo de novo acontece tanto nas proximidades quanto após T_g . O tempo de relaxação t_r cresce absurdamente na transição do líquido super-resfriado para o vidro, fornecendo uma prova quantitativa de que a transição vítrea representa uma mudança fundamental de uma propriedade física que separa o líquido super-resfriado do vidro.
7. Semelhante ao que ocorre nos sólidos cristalinos, os vidros respondem com um comportamento elástico ao sofrerem uma deformação, e possuem um regime plástico mais acentuado que nos cristais. O vidro se deformou de forma semelhante ao sólido cristalino em todos os casos, criando cavidades em seu interior e fraturando-se com a aplicação de uma tensão de menor valor menor.
8. O módulo de *bulk* para os vidros apresentaram valores inferiores ao dos sólidos cristalinos, ambos na mesma temperatura. Temos então uma rigidez no estado vítreo.
9. Comprovamos que existe uma relação entre viscosidade e tempo de relaxação. O elevado valor dessas propriedades no vidro criam a rigidez mecânica obtida nos testes anteriores, embora sua estrutura continue sendo globalmente amorfa.

10. A relação entre difusão e viscosidade, conhecida com relação entre Stokes-Einstein, é violada próxima a transição vítrea, devido a uma dinâmica heterogênea dos átomos tanto no espaço quanto no tempo.
11. Comprovamos que o vidro flui espontaneamente, igual a um líquido, com o passar do tempo. Uma acentuada nucleação e crescimento de estruturas organizadas ocorrem em todo o material, tendo como destino final o nascimento de um sólido policristalino. O tempo para ocorrer essa mudança varia para cada tipo de composição, em geral, demora alguns milhares (ou milhões) de anos, o que pode ser considerado um tempo infinito para a escala de tempo humana.

Dos nossos resultados, podemos concluir que o vidro possui uma estrutura semelhante a do líquido super-resfriado. Porém, aparenta ser um sólido pois apresenta uma resistência mecânica, elasticidade e até mesmo se fratura como um cristal. Na verdade, o vidro é um material formado de um líquido super-resfriado, o qual perdeu sua energia interna muito rapidamente e sem atingir o equilíbrio termodinâmico.

A partir do líquido super-resfriado, notamos o surgimento de uma ordem local, que se torna mais evidente após a transição vítrea. Embora tenha uma estrutura global amorfa semelhante a do líquido super-resfriado, o vidro possui suas partículas estagnadas, as quais podem até nuclear em pequenos cristais, criando ordens de médias distâncias espalhadas aleatoriamente por todo o material. Sua dureza é devida então à aglomeração dessas estruturas em posições fixas, uma vez que o sistema tem sua ergodicidade quebrada dinamicamente.

Nossos resultados não nos permitem caracterizar o vidro nem como um sólido nem como um líquido. Entretanto, por ter uma estrutura semelhante ao líquido super-resfriado (o qual é um estado metaestável, ou seja de não equilíbrio termodinâmico), apresenta um comportamento de fluxo viscoso semelhante ao de um líquido. O vidro mostrou ser um material amorfo que pode fluir e cristalizar (pois este é um estado de maior equilíbrio termodinâmico) apenas via difusão atômica em uma escala de tempo próprio para cada tipo de material.

Todos os nossos resultados e informações levantadas apontam para uma conclusão de que o vidro, dentro de uma escala de tempo humano, é um estado único, nem sólido nem líquido.

Ele **era** um líquido que se **congelou (estagnou) no tempo** ao ser resfriado abaixo de uma temperatura chamada de temperatura de transição vítrea, onde abaixo dessa temperatura o tempo de relaxação cresce infinitamente, fazendo com que este material possua um aspecto de sólido mesmo sem ter cristalizado. Temos um comportamento quase que dualístico na fase vítrea, dependendo do ponto de vista ou teste aplicado, o vidro pode aparentar ser como um sólido ou como um líquido. Para ser mais preciso, o vidro mostrou estar em um meio caminho, uma região entre líquido e sólido. Ele não é nem um nem outro, mas uma fase localizada no meio desses extremos, algo diferente e novo. Esse comportamento foi semelhante para todos os materiais estudados.

As definições de vidro encontradas na literatura dizem que o “vidro é um sólido amorfo” ou “vidro é um líquido congelado”, estas ideias podem ser falaciosas. O vidro não é um sólido porque está em um fase metaestável, enquanto que um sólido mantém sua configuração interna e externa mesmo em uma escala de tempo infinitamente longa. Ele também não é um líquido, **foi** um líquido, se origina de um líquido mas, após a transição vítrea, ele deixa de ser um líquido, afinal, por definição, líquidos não possuem forma definida. O vidro não é nem um sólido nem um líquido, é um estado da matéria único e particular. **Vidro é vidro.**

Canonicamente, são quatro os estados ou fases da matéria: sólido, líquido, gasoso e plasma. O estado físico tem relação com a velocidade do movimento e arranjo estrutural das partículas de uma determinada substância. Nossos resultados mostram que o vidro possui característica diferenciadas, pois é uma fase única.

Como conclusão final deste trabalho, sugerimos uma definição: **Vidro, dentro de uma escala de tempo humano, é um estado físico da matéria com estrutura globalmente amorfa, contento núcleos organizados em médias distâncias atômicas espalhados em seu interior. Ele possui uma temperatura chamada de transição vítrea, onde a ergodicidade é quebrada cineticamente. Abaixo dessa temperatura, o tempo de relaxação e a viscosidade crescem infinitamente, dando ao material uma rigidez mecânica. Esse estado da matéria não é estável termodinamicamente, o que faz com que ele relaxe espontaneamente com o passar do tempo, tendo o cristal como seu destino final em um limite de tempo muito grande.**

APÊNDICE A

MODELAGEM COMPUTACIONAL

Em um sistema finito, como é o caso de simulações computacionais em que o interesse são as propriedades volumétricas, devemos ter o cuidado para que as fronteiras do recipiente que contém as partículas influenciem o mínimo possível as grandezas medidas. Para essa finalidade, usamos as Condições Periódicas de Contorno (CPC), que consiste em considerar o sistema como um hiper-toro, possibilitando obtermos as propriedades físicas do *bulk* de um sistema, eliminando os efeitos de borda e superfície. CPC podem ser aplicadas pela construção de uma rede de replicas da caixa de simulação em todo o espaço. As partículas em qualquer caixa dessa rede tem sua imagem espelhada duplicada em todas as outras caixas. Se uma partícula sai da caixa então ela é duplicada em uma caixa vizinha entrando através da face oposta.

Para evitar o custo computacional de calcular cada distância a partir de um partícula i com todas as outras partículas na caixa de simulação, três aproximações são empregadas. A primeira delas é a inclusão de um raio de corte (r_c), de modo que somente as interações onde $r_{ij} < r_c$ são consideradas. O raio de corte fará com que o panorama energético seja descontínuo, afetando a precisão da energia potencial e produzindo um “salto” nas forças atômicas para $r_{ij}=r_c$, como mostra a Figura A.1. Esta descontinuidade pode e deve ser eliminada fazendo-se um deslocamento do potencial de interação [19, 20], reescrevendo-o como:

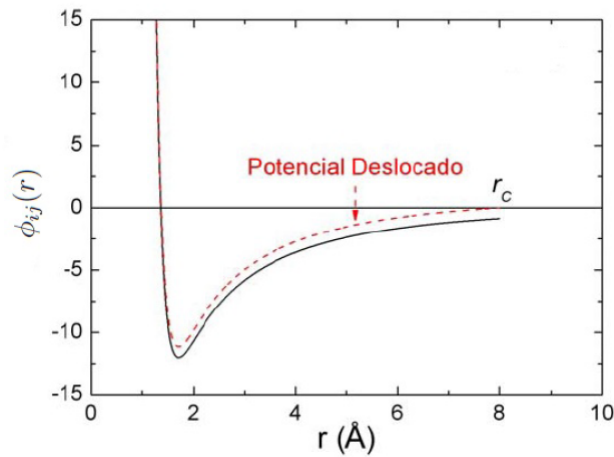


Figura A.1: Potencial deslocado para supressão da descontinuidade apresentada no raio de corte.

$$\phi_{ij}^{\text{deslocado}} = \begin{cases} \phi_{ij}(r) - \phi_{ij}(r_c) - (r - r_c) \left(\frac{d\phi_{ij}(r)}{dr} \right)_{r=r_c}, & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c, \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

desta forma tanto a força quanto o potencial de interação são nulos em $r = r_c$.

A segunda aproximação é a construção de listas de vizinhos. Como o passo de tempo é pequeno, as vizinhanças de cada partícula não mudam frequentemente. A cada passo de tempo, ao olhar para a lista de vizinhos de um átomo i , é possível conhecer antecipadamente qual dos átomos j estão dentro de uma distância r_c , sem a necessidade de verificar cada par todo o tempo. Isto pode diminuir o custo computacional por algumas ordens de grandeza para sistemas suficientemente grandes (milhares de átomos), quando comparado com sistemas simples. Ao invés de se calcular desnecessárias distâncias entre pares o que se computa são as listas de vizinhos, as quais devem ser atualizadas periodicamente. Isso pode ser feito em intervalos, não necessariamente em todos os passos. Cada átomo na caixa de simulação “leva consigo” a sua própria lista de vizinhos, que é atualizada em intervalos, calculando os vizinhos que saem e entram na esfera de corte do átomo. Esse método é chamado lista de Verlet [20, 179].

A terceira é a convenção da mínima imagem. Uma partícula deveria interagir com todas as outras partículas do sistema, porém isso torna o cálculo muito trabalhoso. Para contornar isso, seja L o comprimento da caixa de simulação, as interações a uma distância $r > L/2$ são negligenciadas.

A.1 Medidas de Observáveis

A mecânica estatística é um formalismo que visa explicar as propriedades físicas da matéria em função do comportamento dinâmico dos seus constituintes microscópicos. Iremos tratar de sistemas em equilíbrio, ou seja, seus parâmetros macroscópicos como a temperatura e pressão não variam com o tempo, embora ocorram flutuações microscópicas como mostrado na Figura A.2.

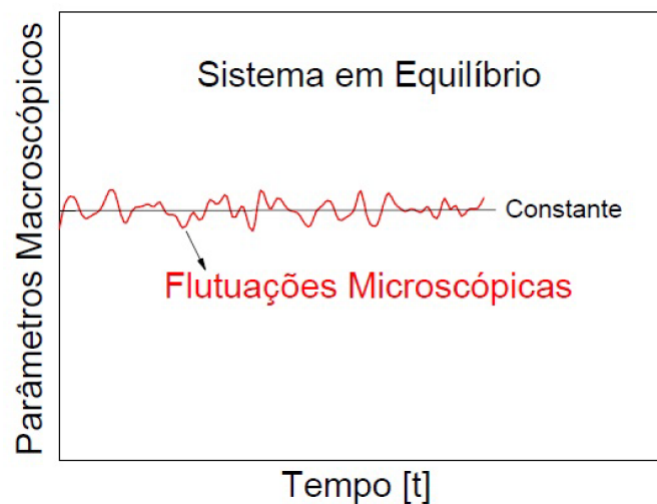


Figura A.2: Sistema em equilíbrio mostrando que apesar de existirem flutuações microscópicas, os parâmetros macroscópicos se mantêm constantes.

Em física e mecânica estatística, a hipótese de ergodicidade estabelece que, sobre um período prolongado de tempo, o tempo de permanência em uma dada região do espaço de fase de microestados com a mesma energia é proporcional ao volume da região, ou seja, todos os microestados acessíveis são igualmente prováveis ao longo de um período de tempo prolongado. Para estudar o comportamento médio de um sistema devemos observá-lo durante um longo período de tempo e calcular as médias no tempo dos valores que as quantidade físicas de interesse tomam nos diversos microestados acessíveis [161].

Quase sempre a execução de um modelo realista de átomos corresponde a uma formulação matemática intratável pelos métodos de análise disponíveis. A introdução de aproximações, às vezes arbitrárias, levanta dúvidas sobre a legitimidade dos resultados finais. Fica claro a importância que os métodos computacionais trouxeram da mecânica estatística, permitindo

simular experiências controladas e reproduzíveis.

Dois conceitos são de fundamental importância na Mecânica Estatística: a noção de espaço de fases e o conceito de *ensemble* estatístico. Classicamente, a mecânica estatística se desenvolve em um espaço de fases contínuo representado por variáveis de coordenada e de momento. É neste espaço que se define a função hamiltoniana [162].

Josiah Willard Gibbs foi o grande responsável pela formulação da mecânica estatística tal como a conhecemos hoje, apresentada no seu livro publicado em 1902 [163]. O método de Gibbs é baseado no conceito de *ensembles*, ou seja, coleções que contêm todos os microestados distintos para o mesmo macroestado. Este conceito torna possível a definição da ocupação de macroestados em função do número de microestados a ele correspondente.

Podemos usar distribuições de probabilidades para descrever sistemas físicos do ponto de vista estatístico. Uma das principais grandezas nesse contexto é o valor esperado, ou valor médio. O valor esperado, como indica o nome, é o que se espera obter como resultado de uma experiência, quando a mesma for repetida um número infinito de vezes. Sendo assim, realizando a experiência uma vez, ou um número finito de vezes, certamente obteremos valores diferentes do esperado. Por definição de valor esperado, temos que:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_N(n), \quad (\text{A.2})$$

onde n representa o número de eventos e $P(n)$ a probabilidade de ocorrência do evento n .

Outra grandeza importante é a variância, que nos permite quantificar essa dispersão de valores obtidos, com relação ao valor esperado. Quanto maior o número de repetições da experiência, menor será a dispersão relativa, fazendo com que o valor esperado seja uma grandeza bem definida para a quantidade que está sendo medida. Ela é definida como:

$$\sigma^2 = \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle \quad (\text{A.3})$$

A base de toda a mecânica estatística é a chamada hipótese fundamental ou hipótese de ergodicidade, segundo a qual, num sistema que está isolado do resto do universo, mantendo energia e número de partículas constante, todos os $g(E,N)$ microestados são igualmente prováveis. Numa

visão temporal, na qual o sistema está constantemente visitando todos os microestados compatíveis com os valores de E e N impostos, essa hipótese significa que o sistema passa a mesma quantidade de tempo em cada um dos microestados. Os microestados compatíveis com E e N são chamados estados acessíveis.

A técnica de DM possui diversas vantagens para se obter propriedades físicas de um dado material em escala atômica. Ao realizarmos uma simulação de DM, obtemos as trajetórias do espaço de fase das partículas que compõem o sistema. A ergodicidade é uma condição necessária para obtermos propriedades físicas de um determinado conjunto de configurações conhecido, pois essa hipótese afirma que a média de ensemble de uma grandeza termodinâmica é igual a média temporal desta mesma grandeza [164]. As médias temporais são realizadas quando o sistema alcança o equilíbrio termodinâmico. Um sistema atinge o equilíbrio após um período de termalização, que pode variar bastante de um sistema para outro. Sabemos se um sistema está termalizado quando a temperatura, por exemplo, oscila em torno de uma média durante um longo período de simulação.

Em simulações convencionais de DM o número de partículas (N), e o volume (V) são fixados. Estritamente falando, o momento linear total é outra quantidade conservada. O momento linear total é fixado em zero para evitar movimento do sistema como um todo. Das equações de movimento, dado a posição inicial $\mathbf{r}^N(0)$ e o momento inicial $\mathbf{p}^N(0)$, um algoritmo de DM gera as trajetórias ($\mathbf{r}^N(t)$, $\mathbf{p}^N(t)$). Supondo que a trajetória é conservada e que elas gastam tempos iguais em todos os volumes com mesma energia, a *trajetória média*, definida como [78, 20, 165, 166]:

$$\bar{A} = \lim_{t' \rightarrow \infty} (t' - t_0)^{-1} \int_{t_0}^{t'} dt A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t); V(t)), \quad (\text{A.4})$$

é a média do ensemble microcanônico $\bar{A} = \langle A \rangle_{NVE}$. Da mecânica estatística, podemos derivar as propriedades de equilíbrio de um sistema macroscópico diretamente de suas propriedades microscópicas. Deduções mais elaboradas de algumas das expressões que serão abordadas podem ser obtidas em vários textos sobre mecânica estatística ou sobre simulação computacional, p.ex., Rino e Vaz da Costa [19], Allen e Tildesley [20], Frenkel e Smit [165] e Haile [166].

A.2 Propriedades Termodinâmicas

Desejamos controlar a temperatura inicial do sistema. Sabemos, do teorema da Equipartição da Energia, que para cada grau de liberdade existente no sistema temos $k_B T/2$ de energia associada, onde k_B é a constante de Boltzmann. Assim, a temperatura é dada por:

$$\frac{3}{2} N k_B T = \left\langle \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^2 \right\rangle = \langle K \rangle. \quad (\text{A.5})$$

sendo $\langle K \rangle$ a energia cinética do sistema.

A entalpia do sistema do sistema é dada por:

$$H = U + PV \quad (\text{A.6})$$

sendo U a energia total (potencial + cinética) do sistema.

A pressão total é calculada usando o teorema do Virial [20], dada pela relação:

$$PV = N k_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle \quad (\text{A.7})$$

com $\langle \dots \rangle$ indicando uma média temporal.

Da definição formal de pressão da teoria de mecânica dos fluídos, quando temos viscosidade ou considerando a deformação de um corpo rígido, a distribuição de tensões que pode surgir em um material é dada em termos do tensor pressão [167]:

$$P = \begin{pmatrix} p_{xx} & p_{xy} & p_{xz} \\ p_{yx} & p_{yy} & p_{yz} \\ p_{zx} & p_{zy} & p_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

Portanto, devemos reescrever a pressão hidrostática tensorial:

$$p = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}'_i + \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}'_i \right) \quad (\text{A.9})$$

sendo

$$\sum m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}'_i = \begin{pmatrix} \sum m_i \mathbf{v}_{ix} \mathbf{v}_{ix} & \sum m_i \mathbf{v}_{ix} \mathbf{v}_{iy} & \sum m_i \mathbf{v}_{ix} \mathbf{v}_{iz} \\ \sum m_i \mathbf{v}_{iy} \mathbf{v}_{ix} & \sum m_i \mathbf{v}_{iy} \mathbf{v}_{iy} & \sum m_i \mathbf{v}_{iy} \mathbf{v}_{iz} \\ \sum m_i \mathbf{v}_{iz} \mathbf{v}_{ix} & \sum m_i \mathbf{v}_{iz} \mathbf{v}_{iy} & \sum m_i \mathbf{v}_{iz} \mathbf{v}_{iz} \end{pmatrix} \quad (\text{A.10})$$

$$\sum \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}'_i = \begin{pmatrix} \sum \mathbf{r}_{ix} \cdot \mathbf{F}_{ix} & \sum \mathbf{r}_{ix} \cdot \mathbf{F}_{iy} & \sum \mathbf{r}_{ix} \cdot \mathbf{F}_{iz} \\ \sum \mathbf{r}_{iy} \cdot \mathbf{F}_{ix} & \sum \mathbf{r}_{iy} \cdot \mathbf{F}_{iy} & \sum \mathbf{r}_{iy} \cdot \mathbf{F}_{iz} \\ \sum \mathbf{r}_{iz} \cdot \mathbf{F}_{ix} & \sum \mathbf{r}_{iz} \cdot \mathbf{F}_{iy} & \sum \mathbf{r}_{iz} \cdot \mathbf{F}_{iz} \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

O calor específico devido aos fônons está relacionado à densidade de estados vibracionais de acordo com a transformada integral [167]:

$$C_v = 3R \int_0^\infty d\omega G(\omega) \frac{\hbar\omega^2 e^{\hbar\omega/k_B T}}{(k_B T)^2 (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}, \quad (\text{A.12})$$

sendo $G(\omega)$ a densidade de estados vibracionais, R a constante dos gases e \hbar a constante de Planck.

A.3 Propriedades Estruturais

Propriedades estruturais são, em qualquer instante do tempo, definidas como funções dependentes somente das coordenada atômicas. O valor de equilíbrio dessas propriedades são computados como médias sobre muitos instantes de tempos. A função de distribuição radial, $g(r)$, é a mais utilizada para estudar a estrutura interna dos materiais. Ela representa a densidade de probabilidade de encontrar uma partícula j vizinha a uma partícula i a uma distância r em relação a uma distribuição aleatória uniforme [20], definida por:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (\text{A.13})$$

Em um sólido cristalido, as partículas estão restritas às posições de sua rede cristalina, dessa forma seu $g(r)$ apresenta picos para distâncias características de uma rede cristalina. Em um líquido, as partículas estão livres para se mover e assim seu $g(r)$ apresenta perda de ordem para distâncias maiores do que alguns diâmetros atômicos. Isso significa que $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$ indica

que o sistema possui uma estrutura de longo alcance completamente descorrelacionada.

Na Figura A.3 podemos ter um idéia intuitiva do significado de $g(r)$, onde as cores das partículas estão relacionadas com as cores abaixo da curva $g(r)$. A partícula central na cor preta é a partícula de referência. A partir dela, temos a distribuição das camadas dos primeiros (violeta e azul escuro), segundos (azul claro), terceiros (verde) e quartos (amarelo) vizinhos representando as distâncias de curto (primeiros e segundos vizinhos) e médio (terceiros e quartos vizinhos) alcance. Temos depois as camadas mais distantes, as de longo alcance, representadas pelas partículas na cor laranja e vermelha.

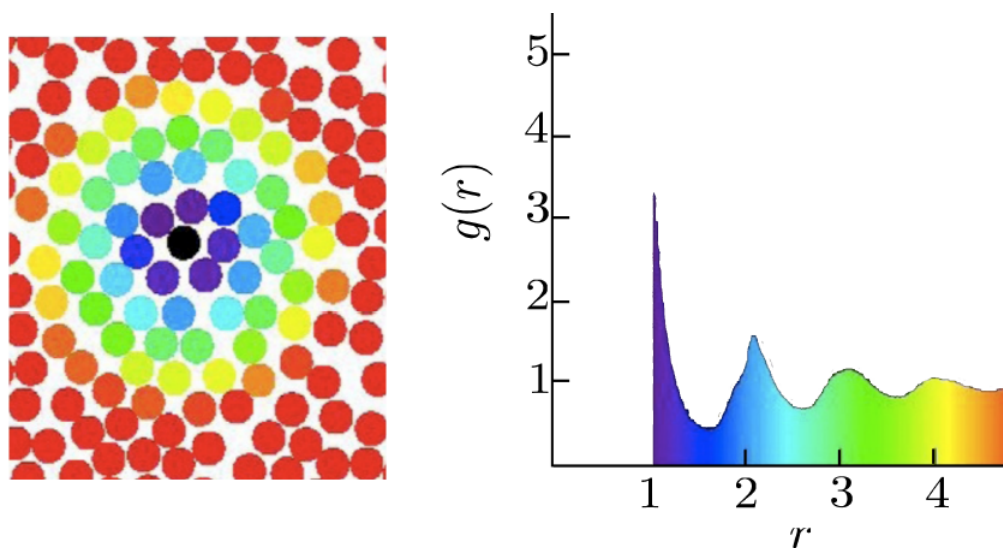


Figura A.3: Informação estrutural fornecido pelo $g(r)$. As cores representam as diferentes camadas de vizinhos e distâncias do átomo central.

Podemos estudar o arranjo estrutural através da análise dos vizinhos em comum, elaborada originalmente por Honeycutt e Andersen [168] sob a sigla CNA (*Common-Neighbor Analysis*), que é um algoritmo para calcular uma impressão digital para pares de átomos. Mais tarde aperfeiçoada por Faken *et al.* [169] como um método de filtragem para identificar explicitamente o tipo de simetria localmente observada. A distância de corte é um critério de distância limite usado para determinar se um par de átomos está ligado ou não, e deve ser escolhida de acordo com a estrutura cristalina disponível. O CNA detecta particularmente as estruturas de FCC (*face centered cubic*), BCC (*body center cubic*), HCP (*hexagonal close packed*) e icosaedral. Para estruturas cúbicas de face centrada (FCC) e hexagonais de empacotamento fechado (HCP), o

raio de corte deve situar-se a meio caminho entre a primeira e a segunda casca de vizinhos. Para estruturas cúbicas de corpo centrada (BCC), o raio de corte deve ser posicionado entre a segunda e a terceira casca de vizinhos. No CNA, dois átomos são vizinhos mais próximos se a distância entre eles é menor ou igual a uma distância de corte, que é em geral definido como o primeiro mínimo na função de distribuição de pares [20]. O CNA é o método mais ideal para reconhecer estruturas de cristais perfeitos.

No método CNA proposto por Honeycutt e Andersen [168] a estrutura é representada por diagramas. Começando com um par de átomos, i e j , o diagrama é classificado por um conjunto de quatro índices: (i), (ii), (iii) e (iv), onde:

- (i) valores 1 ou 2 indicam que os átomos i e j são vizinhos (1) ou não (2);
- (ii) indica o número de vizinhos mais próximos compartilhados pelo par (i, j) em comum;
- (iii) indica o número de ligações entre os vizinhos comuns;
- (iv) diferencia diagramas com o mesmos índices (i), (ii), (iii) e diferentes ligações entre vizinhos comuns.

Outro método de caracterização estrutural é o CNP (*Common Neighborhood Parameter*) desenvolvido por Tsuzuki *et. al* [170]. Em sistemas de estado sólido, o CNP é uma medida útil da estrutura cristalina local em torno de um átomo e pode ser usado para caracterizar se o átomo é parte ou não de uma rede perfeita. Este parâmetro é calculado usando a seguinte fórmula:

$$Q_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} \left| \sum_{k=1}^{n_{ij}} (\mathbf{R}_{ik} + \mathbf{R}_{jk}) \right|^2. \quad (\text{A.14})$$

sendo que o índice j revisa os n_i vizinhos mais próximos do átomo i , e o índice k repassa os n_{ij} vizinhos comuns mais próximos entre o átomo i e o átomo j , \mathbf{R}_{ik} e \mathbf{R}_{jk} são os vetores que conectam o átomo k aos átomos i e j . A quantidade na soma dupla é computada para cada átomo.

Na Figura A.4 ilustramos os diagramas dos vizinhos comum usado no cálculo do parâmetro Q_i para a estrutura HCP, que tem $n_i = 12$ vizinhos mais próximos para qualquer átomo i .

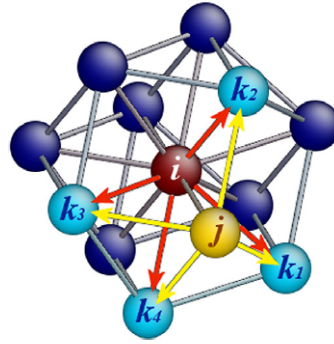


Figura A.4: Ilustração dos vizinhos comum usado no cálculo do parâmetro Q_i para a estrutura hcp. Figura retirada da referência [170].

O átomo i , em marrom, e seu vizinho mais próximo j , em amarelo, tem $n_{ij} = 4$ vizinhos mais próximos comuns (k_1, k_2, k_3 e k_4), mostrados em azul claro. No cálculo do parâmetro Q_i as ligações indicadas pelas setas em vermelho e amarelo são somadas e o resultado é elevado ao quadrado. O procedimento é repetido para todos vizinhos mais próximos do átomo i . Finalmente, a soma total dos quadrados é dividida por $n_i = 12$ para obter $Q_i = 4.4 \text{ \AA}$. Em uma estrutura perfeita BCC e FCC temos $Q_i = 0 \text{ \AA}$, para ambos os casos.

O CNP pode ser aplicado em um cristal com estrutura arbitrária. Ele é sensível a deformações estruturais e pode ser usado para caracterizar em tempo real estruturas locais de cristais indeformados e deformados elasticamente, bem como para distinguir defeitos como falhas de empilhamento, discordâncias, regiões desordenadas, superfícies, etc.

A.4 Propriedades Cinéticas

As propriedades cinéticas são funções do tempo. O deslocamento quadrático médio (DQM), $\langle R^2(t) \rangle$, é um conceito muito importante no estudo da dinâmica de líquidos. Ele pode ser calculado por:

$$\langle R^2(t) \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle. \quad (\text{A.15})$$

sendo $\langle \dots \rangle$ um média temporal sobre as origens. Para tempos muito curtos (menor que o tempo de relaxação), $\langle R^2(t) \rangle \sim t^2$, esse comportamento é chamado de regime balístico, onde temos um

movimento da partícula sem sofrer colisões no caminho. Para limites de tempo muito grandes, em um fluido, $\langle R^2(t) \rangle \sim t$ é chamado de regime linear, pois não há posições de equilíbrio e os átomos simplesmente afastam-se entre as colisões. Já em um sólido ideal, para tempos grandes, $\langle R^2(t) \rangle$ é um número finito constante que caracteriza as partículas somente poderem vibrar em torno de suas posições de equilíbrio.

Em relação à mobilidade dos átomos, uma grandeza útil que podemos obter é a difusão das partículas, também chamada de coeficiente de autodifusão. Ela é convenientemente calculada a partir da relação de Einstein [20, 166]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle R^2(t) \rangle. \quad (\text{A.16})$$

As funções de correlação temporal medem essencialmente como o valor de alguma variável dinâmica, $A(t)$, está relacionada ao valor de alguma outra variável, $B(t)$. A função de correlação temporal, $Z(t)$, é definida como:

$$Z(t) = \langle A(t_0)B(t_0 + t) \rangle \quad (\text{A.17})$$

Quando A e B são as mesmas quantidades físicas, $Z(t)$ é chamado de autocorrelação. Estamos particularmente interessados em correlacionar as velocidades das partículas. Imagine um átomo movendo com um componente de velocidade $v_i(t)$ ao longo de uma direção em um tempo t . Depois de um intervalo de tempo $(t_1 - t)$ sua velocidade irá mudar para $v_i(t_1)$ devido as interações com o sistema. A função $Z(t)$ é de grande interesse em simulações de DM porque ela fornece informações explícitas sobre a dinâmica das partículas do sistema. Assim, a função autocorrelação de velocidades (normalizada) pode ser definida com [20, 165, 166, 171]:

$$Z(t) = \sum_{i=1}^N \frac{\langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle} \quad (\text{A.18})$$

No equilíbrio, o termo $\langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle = (3NK_B T)/m$, assim a Equação A.18 pode ser escrita

sendo:

$$Z(t) = \frac{m}{3Nk_B T} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle \quad (\text{A.19})$$

Em redes cristalinas, as vibrações dos átomos são quantizadas em quase-partículas, os fônons [58]. Fônons também podem ser encontrados em materiais amorfos, apesar da falta de existência de uma rede [172]. Podemos calcular a densidade de estados vibracionais (*vibrational density of states* - VDOS) através de uma transformada de Fourier da função de autocorrelação de velocidades [173]:

$$G(\omega) = \frac{1}{3Nk_B T} \int_0^{+\infty} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (\text{A.20})$$

Para entender o comportamento dinâmico microscópico é necessário a introdução de uma generalização temporal da distribuição de pares. A principal função de correlação que dá origem a diversos observáveis dinâmicos é a função de Van Hove [174], definida por [69]:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)] \right\rangle. \quad (\text{A.21})$$

A função $G(\mathbf{r}, t)$ descreve como transcorre as separações moleculares entre dois instantes de tempo dados. Experimentalmente não é possível medir, para sistemas atômicos, funções de correlação de tempo e espaço como $G(\mathbf{r}, t)$. Entretanto, em medições de espalhamento de neutros, é possível estudar sua transformada de Fourier no espaço, a chamada função de espalhamento intermediário incoerente, $F_S(\mathbf{k}, t)$, dada por [69]:

$$F_S(\mathbf{k}, t) = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} G(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} = \langle \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))] \rangle \quad (\text{A.22})$$

sendo \mathbf{k} o vetor do espaço recíproco.

Devido ao fato dos sistemas não cristalinos serem isotrópicos, é possível utilizar apenas o comprimento de \mathbf{k} e realizar uma média estatística nas três direções ortogonais. A expressão para a implementação numérica de $F_S(k, t)$ torna-se:

$$F_S(k, t) = \langle \cos[k(x(t) - x(0))] \rangle, \quad (\text{A.23})$$

sendo $x(t)$ a coordenada de uma partícula em uma das direções ortogonais e utiliza-se o número de onda k correspondente a posição do primeiro pico do fator de estrutura $S(k)$. O $S(k)$ representa a estrutura da amostra e pode ser medido experimentalmente por espalhamento de raio-X ou de neutrons, o $S(k)$ está relacionado com o $g(r)$ através de uma transformada de Fourier tri-dimensional.

O tempo de relação t_r é obtido através de um ajuste de $F_S(k, t)$ por uma função exponencial do tipo [175]:

$$F_S(k, t) = F_S(k, t_0) \exp \left[- \left(\frac{t - t_0}{t_r} \right)^\beta \right]. \quad (\text{A.24})$$

sendo o expoente β possui valores entre 1, no caso de líquidos ordinários acima da temperatura de fusão, e cerca de 0,5 quando o líquido está se aproximando de T_g .

A Figura A.5 mostra a forma típica de uma função de espalhamento para um líquido com o surgimento dos efeitos da dinâmica vítrea. À medida em que o líquido é resfriado, há a formação de um “ombro” em $F_S(k, t)$ evidenciando a separação das escalas de tempo entre o processo de relaxação- β , onde as partículas estão presas em uma cela formada pelas partículas da vizinhança, e a relaxação- α , onde é possível fazer o ajuste da equação A.24 e é justamente o que denominados tempo de relaxação estrutural t_r .

A.5 Deformação de Corpos

Quando uma força de estiramento (força de tração) é aplicada a um objeto, ele se estende. A tração, σ , é definida como a força por unidade de área de um material e a deformação, ε , é definida como extensão por unidade de comprimento. Temos então:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{A.25})$$

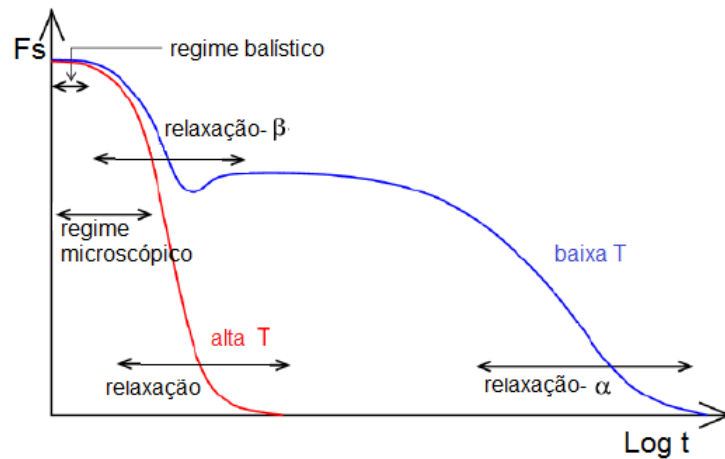


Figura A.5: Ilustração da função de espalhamento intermediário incoerente.

$$\varepsilon = \frac{(l - l_0)}{l_0} \tag{A.26}$$

sendo F a força aplicada, A é a área transversal do objeto, l_0 o comprimento original e l o comprimento esticado. Na Figura A.6 temos um exemplo de um gráfico de tração-deformação, onde A é o limite elástico e B é o ponto de ruptura do material. Podemos usar as definições acima de tensão e deformação para forças que causam tanto uma tração quanto para uma compressão, com diferença apenas no sinal.

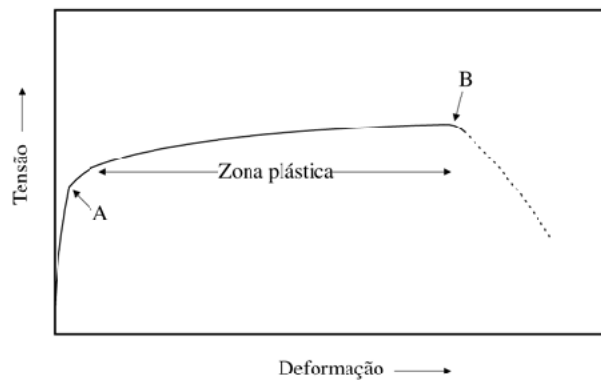


Figura A.6: Curva teórica da tensão-deformação. O ponto A é o limite da região elástica e B o ponto de ruptura do material.

Outra propriedade que podemos calcular é o módulo volumétrico ou módulo de *bulk*, B . O módulo de bulk descreve a elasticidade volumétrica do material, é uma medida da resistência

a deformação carregada em todas as direções:

$$B = -V \frac{\Delta P}{\Delta V} \quad (\text{A.27})$$

Desta forma, podemos obter B através do coeficiente linear entre as curvas de uma pressão de compressão e de tração em todo o volume do sistema.

Sabemos que a tensão é a mudança na forma ou nas dimensões de um corpo. No caso de fluídos, quando uma força de cisalhamento é aplicada, não há mudança permanente na forma. Em vez disso, continua deformando-se continuamente ao longo da direção da força aplicada. Portanto, um termo mais correto no estudo de fluídos é a taxa de deformação ou taxa de deformação de cisalhamento, que é numericamente igual ao gradiente de velocidade. As camadas internas do fluído resistem a esta deformação contínua, dando origem a tensões de cisalhamento. A relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento é uma constante, para uma dada temperatura e pressão, e é definida como viscosidade ou coeficiente de viscosidade.

Assim, a viscosidade η de um fluído é basicamente uma medida de quanto ele “gruda”, em outras palavras, é uma medida da resistência de movimento do fluído. Através de uma teoria estatística de processos irreversíveis, Green [176, 177] e Kubo [178] foram capazes de obter η pela integração de tensões sobre o tempo. A viscosidade pode então ser calculada numericamente usando a equação de Green-Kubo:

$$\eta = \frac{V}{K_B T} \int_0^\infty \langle p_{\alpha\beta}(t) p_{\alpha\beta}(0) \rangle dt \quad (\text{A.28})$$

sendo $p_{\alpha\beta}$ são os elementos fora da diagonal do tensor tensão da Equação A.8.

APÊNDICE B

DINÂMICA MOLECULAR

Nas simulações de Dinâmica Molecular (DM) de equilíbrio, preparamos uma amostra, a qual consiste de um sistema modelo contendo N partículas, e então resolvemos as equações de movimento de Newton para o sistema até que os valores médios das propriedades que queremos estudar não mudem com o tempo (sistema alcança o equilíbrio).

No primeiro passo, a inicialização, consiste em saber como as partículas interagem, ou seja, qual é o tipo de potencial de interação entre elas. Feito isso, são escolhidas as posições para as partículas do sistema e um intervalo de tempo δt pequeno para que o método de integração escolhido conserve a energia do sistema.

No segundo passo são calculadas as forças de interação e as acelerações de cada partícula. O terceiro passo consiste na resolução das equações de movimento, determinando as novas posições e velocidades. As condições de contorno escolhidas e a termalização devem ser verificadas nesse ponto.

O quarto passo é incrementar o tempo: $t = t + \delta t$. O quinto passo é a verificação da condição de parada da simulação. A partir desse passo são repetidas os quatro últimos passos até que a condição de parada seja alcançada. O cálculo das propriedades do sistema é feito antes do quarto passo de simulação. Toda essa rotina está esquematizada na Figura B.1

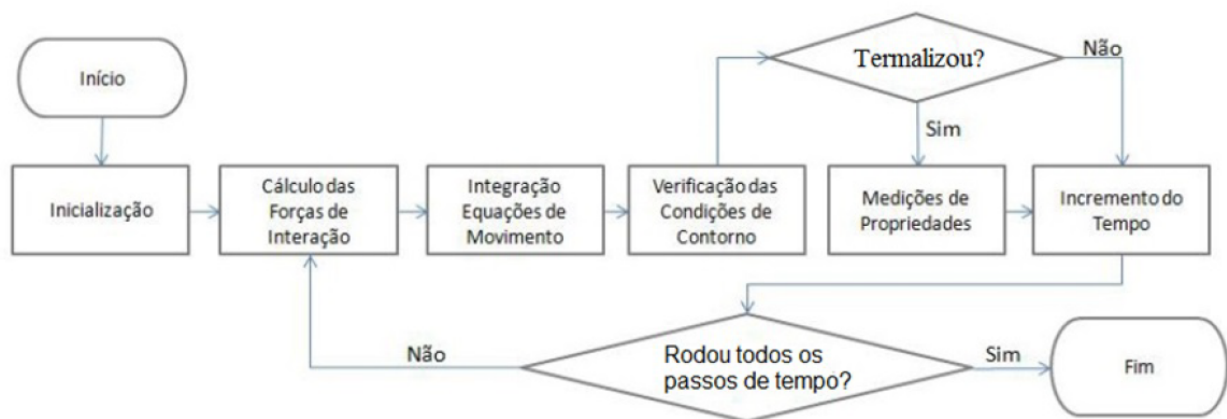


Figura B.1: Fluxograma da Dinâmica Molecular.

B.1 Integrador Numérico de Velocity-Verlet

Desempenho e estabilidade a longo prazo são as qualidades exigidas do integrador no tempo. Uma variante da integração de Verlet [179] é o integrador Velocity-Verlet [180, 181]. Esse algoritmo usa as velocidades v_i além das forças e posições. Como todos os esquemas de integração numérica similares, o Velocity-Verlet divide o tempo em etapas discretas de comprimento δt . Em cada passo de tempo, novas posições e velocidades são atualizados:

1. atualiza posição $\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \delta t^2$;
2. calcula as forças $\mathbf{F}_i(t + \delta t)$ a partir do potencial;
3. atualiza as velocidades $\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \delta t)}{m_i} \delta t$

As posições e velocidades são avaliadas ao mesmo instante. Isso significa que as quantidades termodinâmicas, tais como as energia cinética e potencial, também podem ser computadas no mesmo ponto do programa. No início, as velocidades são inicializadas ou em zero, definidas pelo usuário, ou de acordo com uma distribuição Maxwell-Boltzmann apropriada para a temperatura desejada. A escolha do passo de tempo controla a precisão (menor é melhor) e o desempenho (maior é mais rápido). Esse algoritmo é reversível no tempo, conserva a energia total do sistema e a área do espaço de fase para longos períodos de simulação, e sua precisão é de $\mathcal{O}(t^4)$. Todas as simulações foram realizadas no programa de simulação desenvolvido pelo Laboratório SANDIA

denominado LAMMPS [182, 183]. Os snapshots das configurações atômica foram visualizadas através do programa ATOMEYE [184] e OVITO [185].

B.2 Ensembles NVT e NPT

A Dinâmica Molecular foi criada para funcionar em um *ensemble* microcanônico NVE, ou seja, com partículas (N), o volume (V) e a energia (E) conservadas. Porém, muitas são as situações onde se deseja controlar a temperatura do sistema, para isso o *ensemble* canônico é necessário, onde são mantidos constantes o número de partículas (N), o volume (V) e a temperatura (T) do sistema. Nosé [186, 187] mostrou que o *ensemble* NVT pode ser obtido através de uma única estratégia. Na aproximação de Nosé, um reservatório térmico é adicionado como uma parte integral do sistema, manifestando-se como um grau de liberdade adicional (s). A Hamiltoniana do sistema estendido é:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + E_{pot}(q) + \frac{p_s^2}{2Q} + gKT_D \ln s. \quad (\text{B.1})$$

Os primeiros dois termos na Equação B.1 são a energia cinética do sistema e a energia potencial respectivamente. O terceiro termo é a energia cinética do reservatório, onde Q é um parâmetro o qual acopla o reservatório com o sistema. Ele tem dimensão de energia \times tempo², mas pode ser considerado como uma massa imaginária de grau de liberdade extra. Tipicamente Q é proporcional a gKT_D , se Q é muito grande, não ocorre fluxo de energia entre o sistema e o reservatório, enquanto que se Q é muito pequeno, ocorrem oscilações de energia inibindo o equilíbrio. O último termo da equação é a energia potencial do reservatório, onde g é o número de graus de liberdade do sistema físico. As equações de movimento obtidas de B.1 são:

$$\dot{q} = p/ms^2 \quad (\text{B.2})$$

$$\dot{p} = F(q) \quad (\text{B.3})$$

$$\dot{s} = p_s/Q \quad (\text{B.4})$$

$$\dot{p}_s = \sum_i p_i^2 / (2m_i s^3) - gKT_D/s \quad (\text{B.5})$$

As equações de Nosé possuem um inconveniente que é a variável s . Hoover [188] reformulou as equações de Nosé e retirou a variável s . As equações de Nosé-Hoover para o *ensemble* NVT são:

$$\dot{q} = p/m \quad (\text{B.6})$$

$$\dot{p} = F(q) - \zeta(p) \quad (\text{B.7})$$

$$\dot{\zeta} = \frac{\sum_i p_i^2 / (m_i) - gKT_D}{Q} \quad (\text{B.8})$$

sendo ζ um coeficiente de "atrito" o qual evolue com o tempo, precisando ser recalculado para cada passo de tempo.

Existem casos, como em simulações de mudança de fase, em que é conveniente se manter constante a pressão do sistema enquanto o volume é deixado livre para variar, esse é o caso do NPT. O *ensemble* NPT pode ser obtido modificando as equações de Nosé-Hoover do NVT. Em termos de coordenadas reduzidas ($x \equiv q/V^{1/d}$), onde d é a dimensão do sistema), Hoover [188] definiu:

$$\dot{x} = p / (mV^{1/d}) \quad (\text{B.9})$$

$$\dot{p} = F(q) - (\dot{\varepsilon} + \zeta)(p) \quad (\text{B.10})$$

$$\dot{\zeta} = \frac{\sum_i p_i^2 / (m_i) - gKT_D}{Q} \quad (\text{B.11})$$

$$\dot{\varepsilon} = \dot{V} / (Vd) \quad (\text{B.12})$$

$$\ddot{\varepsilon} = (P_A - P_D) / (\tau^2 KT) \quad (\text{B.13})$$

sendo P_A e P_D as pressões reais e a desejada, respectivamente, τ é o tempo de relaxação e $\dot{\varepsilon}$ é o coeficiente de atrito adicional, o qual é determinado usando $\ddot{\varepsilon}$ como uma equação de *feedback*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Greer, A.L. *Metallic glasses*, **Science**, v. 267, p. 1947-1953, (1995).
- [2] Zallen, R. **The physics of amorphous solids**, Wiley VCH, Weinheim (1983).
- [3] Gutzow, S. and Schmelzer, J.W.P. **The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization.**, 2ed., Springer-Verlag, Berlin, (2013).
- [4] Wigginton, M. **Glass in architecture**. 1 Ed., Phaidon Press, London (1996).
- [5] <https://www.cmog.org/article/making-window-glass-hand-crown-cylinder-glass>
- [6] Zanutto, E. D. *Do cathedral glasses flow?* **Am. J. Phys.**, v. 66, n. 5, p.392-395 (1998).
- [7] Debenedetti, P.G., **Metastable Liquids**, Princeton, NJ: Princeton University Press (1997).
- [8] Glarum, S.H., *Dielectric Relaxation of Isoamyl Bromide*, **J.Chem. Phys.**, v. 33, p. 630, (1960).
- [9] Navarro, J.M.F., **El Vidrio - Constitución, Fabricación, Propiedades**. 3ed., Cons. Superio de Invest. Científicas, Soc. Española de Cerámica y Vidro, Madrid (2003)
- [10] Halliday, D.; Renick, R. and Walker, J., **Fundamentos de Física**, v. 1 e 2, 6ed., Editora LTC (2002).

-
- [11] Zarzycki, J., **Glasses and the vitreous state**. Cambridge University Press, Cambridge (1991).
- [12] Callister Jr, W.D. and Rethwisch, D.G. **Ciência e Engenharia dos Materiais - Uma Introdução**, Ltc, 9ed. (2016).
- [13] Popov, E. P., **Introdução à Mecânica dos Sólidos**, Blucher (1978).
- [14] Craig Jr, R.R., **Mecânica dos Materiais**, LTC, 2Ed. (2003).
- [15] Cates, M.E. in: J.-L. Barrat, M. Feigelman, J. Kurchan, J. Dalibard (Eds.), **Structural Relaxation and Rheology of Soft Condensed Matter**, EDP Sciences, Les Ulis, v. 75, Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- [16] Roylance, D., **Engineering Viscoelasticity**, Cambridge, MA 02139: Massachusetts Institute of Technology (2001).
- [17] Angell, C.A.; Ngai, K.L.; McKenna, G.B; McMillan, P.F.; Martin, S.W., *Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids*. **J. Appl. Phys.**, v. 88, p. 3113 (2000).
- [18] Cavagna, A., *Supercooled liquids for pedestrians*. **Physics Reports**, v. 476, p. 51–124 (2009).
- [19] Rino, J. P. e Vaz da Costa, B., **ABC da Simulação Computacional**. São Paulo: Editora Livraria da Física (2013).
- [20] Allen, M. P. and Tildesley, D. J., **Computer Simulation of Liquids**. Oxford: Clarendon Press, 1989.
- [21] Zwanzig, R., **Nonequilibrium Statistical Mechanics**, Oxford University Press, Oxford (2001).
- [22] Nyquist, H., *Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors*. **Phys. Rev.**, v. 32, p. 110 (1928).

- [23] Callen, H.B. and Welton, T.A., *Irreversibility and Generalized Noise*. **Phys. Rev.**, v. 83, p. 34 (1951).
- [24] Tyrrel, H.J.V. and Harris, K.R., **Diffusion in Liquids**, Butterworths, London (1984).
- [25] Einstein, A., **Investigations on the Theory of Brownian Motion**, Dover, New York (1956).
- [26] Dyre, J.C., *Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids*. **Rev. Modern Phys.**, v. 78, p. 953 (2006).
- [27] Vogel, H., *Das Temperaturabhaengigkeitsgesetz der Viskositaet von Fluessigkeiten*, **Phys. Z**, v. 22, p. 645 (1921).
- [28] Fulcher, G.S., *Analysis o recent measurements of the viscosity of glasses*, **J. Amer. Cerm. Soc.**, v. 8, p. 339 (1925).
- [29] Tamman G. and Hesse, W.Z., *Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bie unterkühlten Flüssigkeiten*, **Anorg. Allg. Chem**, v. 156, p. 245 (1926).
- [30] Angell, C.A., **Relaxation in Complex Systems**, editado Ngai,K.L. and Wright, G.B. Springfield, DC: US Department of Commerce, (1985).
- [31] Angell, C.A., *Perspective on the glass transition*. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 49, p. 863 (1988).
- [32] Binder, K. Kob, W., **Glassy Materials and Disordered Solids**, World Scientific, Singapore (2005).
- [33] Middleton, T. F. and Wales, D. J., *Energy landscapes of some model glass formers*. **Phys. Rev. B**, v. 64, p. 024205 (2001)
- [34] Saika-Voivod, I.; Bowles, R.K. and Poole, P.H., *Crystal Nucleation in a Supercooled Liquid with Glassy Dynamics*. **Phys. Rev. Lett.**, v. 103, n. 22, p. 225701 (2009).

- [35] Sheng, H.W.; Lu, K. and Ma, E., *Melting and freezing behavior of embedded nanoparticles in ball-milled Al-10 wt% M (M=In, Sn, Bi, Cd, Pb) mixtures*. **Acta Mater.**, v. 46, p. 5195 (1998).
- [36] Yang, B.; Abyzov, A.S., Zhuravlev, E.; Gao, Y.; Schmelzer, J.W.P. and Schick, C., *Size and rate dependence of crystal nucleation in single tin drops by fast scanning calorimetry*. **J. Chem. Phys.**, v. 138, p. 054501 (2013).
- [37] Cheng, Y.Q.; Ma, E. and Sheng, H.W., *Alloying strongly influences the structure, dynamics, and glass forming ability of metallic supercooled liquids*. **App. Phys. Lett.** , v. 93, n. 11, p. 111913 (2008).
- [38] Fujita, T. et al., *Coupling between chemical and dynamic heterogeneities in a multicomponent bulk metallic glass*. **Phys. Rev. B**, v. 81, n. 14, p. 1-4 (2010).
- [39] Faraday, M., *The Bakerian Lecture - On the manufacture of glass for optical purposes*. **The Royal Society**, January 1830.
- [40] Alves, O.L, Gimenez, I.F. e Mazali, I.O, **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escol**, Edição especial, Fevereiro 2001.
- [41] Zachariasen, W.H., *The atomic arrangement in glass*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 54, p. 3841-3851 (1932).
- [42] Tammann, G., **Der Glaszustand**. Edit. L. Voss. Leipzig (1933).
- [43] Morrey, G.W., **The properties of Glass**. Edit. reinhold publishing Corporation, New York (1945).
- [44] Dietzal, A., (citado por Jessen-Mardwedel em *Neuzeitliche Aufgaben der Glaschemie*) **Glastech. Ber** v. 22 p. 35-36 (1948-49).
- [45] Kitaigorodskii, I.I., **Technologie des Glasses**. Edit. VEB Verlag Technik. Berlin (1957).
- [46] Doremus, R.H. **Glass Science**. Wiley-Interscience, Inc., New York (1973).

- [47] Wong, J. and Angell, C.A., **Glass: Structure by Spectroscopy**. University Microfilms (1991).
- [48] Elliott, S. R., **Physics of Amorphous Materials**. 2 Ed., Longman, London (1990).
- [49] Varhneya, A.K., **Fundamentals of Inorganic Glasses**, London: Academic Press (1994).
- [50] Pfaender, H.G., **Schott Guide to Glass**. 2 Ed. Chapman & Hall, London (1996).
- [51] Shelby, J.E., **Introduction to Glass Science and Technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry (1997).
- [52] Rao, J.K., **Structural chemistry of glasses** 1ed., Edit. Elsevier (2002).
- [53] Gutzow, S. and Schmelzer, J.W.P., **The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization**. 2ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2013).
- [54] Zanutto, E.D. and Mauro, J.C., *The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate*. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 471, p. 490 (2017).
- [55] GUPTA, P.K., *Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids*. **J. NonCryst. Solids**, v. 195, p. 158-164 (1996).
- [56] Rawson, H., **Inorganic Glass-Forming System**. Academic Press, London (1967).
- [57] Turnbull, D., *Under what conditions can a glass be formed?* **Contemp. Phys.**, v. 10, p. 473 (1969).
- [58] Kittel, C., **Introduction to solid state physics**, 8th ed., John Wiley & Sons (2005).
- [59] Goldstein, M., *Viscous liquids and the glass transition: A potential energy barrier picture*, **J. Chem. Phys.**, v. 51, p. 3728–3739 (1969).
- [60] Raza, Z.; Alling, B. and Abrikosov, I.A., *Computer simulations of glasses: the potential energy landscape*. **J. Phys.: Condens. Matter.**, v. 27, p. 293201 (2015).

- [61] Debenedetti, P.G. and Stillinger, F.H., *Supercooled liquids and the glass transition*, **Nature**, v. 410, p. 259–267 (2001).
- [62] Johari, G.P. and Goldstein, M., *Viscous liquids and the glass transition. II. Secondary relaxations in glasses of rigid molecules*, **J. Chem. Phys.**, v. 53, p. 2372–2388 (1970).
- [63] Ediger, M.D.; Angell, C.A. and Nagel, S.R., *Supercooled liquids and glasses*, **J. Phys. Chem.**, v. 100, p. 13200–13212 (1996).
- [64] Stillinger, F.H., *A topographic view of supercooled liquids and glass formation*, **Science**, v. 267, p. 1935–1939 (1995).
- [65] Iwashita, T. and Egami, T., *Local energy landscape in a simple liquid*, **Phys. Rev. E**, v. 90, p. 052307 (2014).
- [66] Angell, C.A.; Poole, H.H and Shao, J., *Glass-forming liquids, anomalous liquids, and polyamorphism in liquids and biopolymers* **Nuovo Cimento D**, v. 16, p. 993 (1996).
- [67] Cugliandolo, L.F. in: Barrat, J.-L.; Feigelman, M.; Kurchan, J.; Dalibard, J. (Eds.), **Dynamics of Glassy Systems** in: EDP Sciences, Les Ulis, v. 367, Springer-Verlag, Berlin (2003)
- [68] Espinosa, J.R.; Vega, C.; Valeriani, C. and Sanz, E., *Seeding approach to crystal nucleation*. **J. Chem. Phys.**, v. 144, p. 034501 (2016).
- [69] Hansen, J.P. and McDonald, I.R., **Theory of Simple Liquids**. Academic Press, London (1986).
- [70] Bernal, J.D., *Geometry of the Structure of Monatomic Liquids*. **Nature**, v. 185, p. 68-70 (1960).
- [71] Bernal, J.D., and Mason, J. *Packing of Spheres: Co-ordination of Randomly Packed Spheres*. **Nature**, v. 188, issue 4754, p. 910-911 (1960).
- [72] Finney, J.L., *Bernal's road to random packing and the structure of liquids*. **Phil. Mag.**, v. 93, Nos. 31-33, p. 3940-3969 (2013)

- [73] Finney, J.L., *Random packings and the structure of simple liquids. I. The geometry of random close packing.* **Proc. Roy. Soc.**, v. 319A, p. 479 (1970).
- [74] Bennett, C.H., *Serially Deposited Amorphous Aggregates of Hard Spheres.* **J. Appl. Phys.**, v. 43, p. 2727 (1972).
- [75] Bell, R.F. and Dean, P., *The structure of vitreous silica: Validity of the random network theory.* **Phil. Mag.**, v. 25, p. 1381-1398 (1972).
- [76] Polk, D.E., *Structural model for amorphous silicon and germanium.* **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 5, p. 365-376 (1971).
- [77] Hoare, M.R., *Packing models and structural specificity.* **Am. NY Acad. Sci.**, v. 279, p. 186 (1976).
- [78] Heermann, D.W., **Computer Simulation Methods in Theoretical Physics.** 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1990).
- [79] Sadus, R. J., **Molecular Simulations of Fluids - Theory, Algorithms and Object-Orientation**, Elsevier, Amsterdam (1999).
- [80] Kohn, W. and Sham, L. J., *Self-consistent equations including exchange and correlation effects.* **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. 1133 (1965).
- [81] Griebel, M. ; Knapek, S. and Zumbusch, G., **Numerical Simulation in Molecular Dynamics - Numerics, algorithms, Parallelization, Applications**, Springer, Berlin (2007).
- [82] Satoh, A., **Introduction to Practice of Molecular Simulation - Molecular Dynamics, Monte Carlo, Brownian Dynamics, Lattice Boltzmann, Dissipative Particle Dynamics**, Elsevier, London (2011).
- [83] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D., **Solid State Physics** W. B. Saunders, Philadelphia (1976).

- [84] Stillinger F. H. and Weber T. A., *Computer simulation of local order in condensed phases of silicon*. **Phys. Rev. B**, v. 31, 5262 (1985).
- [85] Adler, D.; Fritzsche, H. and Ovshinsky, S.R., **Physics of Disordered Materials**. Plenum, New York (1985).
- [86] Petzold A., *Physikalische Chemie der Silicate und nichtoxidischen Siliciumverbindungen*. **Physical Chemistry of Silicates and Nonoxide Silicon Compounds**, p. 91-99. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1991).
- [87] Salmang H. and Scholze H., **Keramik – Volume I**, 6th ed. Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [88] Liebau, F., **The Physics and Technology of Amorphous SiO₂**. edited by R. A. B.Devine, Plenum, New York (1988).
- [89] Wyckoff, R.W.G., **Crystal Structures** v. 1, Wiley, New York (1965).
- [90] Pluth, J.J.; Smith, J.V.; and Faber, J., *Crystal structure of low cristobalite at 10, 293, and 473 K: Variation of framework geometry with temperature*. **J. Appl. Phys.**, v. 57, p. 1045 (1985).
- [91] Levien, L.; Prewitt, C.T; and Weidner, D.J., **Am. Miner.**, v. 65, p. 920 (1980).
- [92] Tsunneyuki, S.; Tsukada, M.; Aoki, H. and Matsui, Y., *First-Principles Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics*. **Phys. Rev. Lett.**, v. 61, p. 869 (1988).
- [93] Heaney, P.J.; Veblen, D.R and Post, J.E., *Structural disparities between chalcedony and macrocrystalline quartz*. **American Mineralogist**, v..79, p. 452-460 (1994).
- [94] Sosman R.B., **The Phases of Silica**. Rutgers University Press, New Brunswick (1965).
- [95] Fanderlík I., **Silica Glass and its Applications. (Glass Science and Technology.)** v. 11, Elsevier, Amsterdam (1991).

- [96] Vashishta P., Kalia R.K., Rino, J.P., *Interaction potential for SiO₂: A molecular-dynamics study of structural correlation* **Phys. Rev. B**, v. 41, n. 17, p. 12197 (1990).
- [97] Vashishta P., Kalia R.K., Nakano, A. and Rino, J.P., *Interaction potential for silicon carbide: A molecular dynamics study of elastic constants and vibrational density of states for crystalline and amorphous silicon carbide.* **J. Appl. Phys.**, v. 101, p. 103515 (2007).
- [98] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 62nd ed., edited by R.C. Weast and M.J. Astle, CRC, Boca Raton, FL.(1981).
- [99] Akahama Y., Kawamura H. and Bihan T.L., *A new distorted body-centred cubic phase of titanium (δ -Ti) at pressures up to 220 GPa.* **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 14, p. 10583 (2002).
- [100] Jency G. and Sutha Kumari S., *Ab Initio Study on the Electronic Band Structure, Density of States, Structural Phase Transition and Superconductivity of Zirconium.* **Univ. J. of Chem.**, v. 1(2), p. 64, (2013).
- [101] Fisher E.S. and Renken C.J., *Single-Crystal Elastic Moduli and the hcp \rightarrow bcc Transformation in Ti, Zr and Hf.* **Phys. Rev.**, v. 135, n. 2A, p. 482 (1964).
- [102] Daw, M. S. and Baskes, M. I., *Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals,* **Phys. Rev. Lett.**, v. 50, n. 17, p. 1285-1288 (1983).
- [103] Daw, M. S. and Baskes, M. I., *Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals.* **Phys. Rev. B**, v. 29, n. 12, p. 6443-6453 (1984).
- [104] Mendeleev, M.I. and Ackland, G.J., *Development of an interatomic potential for the simulation of phase transformations in zirconium.* **Phil. Mag. Lett.**, v. 87, n. 5, p. 349-359 (2007).
- [105] Turnbull, D., **Trans. AIME**, v. 221, p. 422 (1961).

- [106] Chen, H.S. and Turnbull, D., *Evidence of a Glass-Liquid Transition in a Gold-Germanium-Silicon Alloy*, **J. Chem. Phys.**, v. 48, p. 2560 (1968).
- [107] Ashby, M. and Greer, A., *Metallic glasses as structural materials*. **Scr. Mater.**, v. 54, p. 321-326 (2006).
- [108] Schuh, C.A.; Hufnagel, T.C. and Ramamurty, U., *Mechanical behavior of amorphous alloys*. **Acta Mater.**, v. 55, p. 4067-4109 (2007).
- [109] Cheng, Y. and Ma, E., *Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses*. **Prog. Mater. Sci.**, v. 56, p. 379-473 (2011).
- [110] Axinte, E., *Metallic glasses from "alchemy" to pure science: present and future of design, processing, and applications of glassy metals*. **Mater. Des.**, v. 35, p. 518-556 (2012).
- [111] Sheng, H.W.; Kramer, M.J.; Cadien, A.; Fujita, T. and Chen, M.W., *Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen fcc metals*, **Phys. Rev. B**, v. 83, p. 134118 (2011).
- [112] Hafner, J.; Wolverton, C. and Ceder, G., *Toward Computational Materials Design: The Impact of Density Functional Theory on Materials Research*. **MRS Bull.**, v. 31, p. 659 (2006).
- [113] Leach, A.R., **Molecular Modeling: Principles and Applications**. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (2001).
- [114] Cheng, Y.Q.; Sheng, H.W. and Ma, E., *Relationship between structure, dynamics, and mechanical properties in metallic glass-forming alloys*. **Phys. Rev. B**, v. 78, p. 014207 (2008).
- [115] <https://sites.google.com/site/eampotentials/Home>
- [116] Deb, S.K.; Wilding, M.; Somayazulu, M. and McMillan, P.F., *Pressure-induced amorphization and an amorphous-amorphous transition in densified porous silicon*. **Nature**, v. 414(6863), p. 528 (2001).

- [117] Hedler, A.; Klaumünzer, S.L. and Wesch, W., *Amorphous silicon exhibits a glass transition*. **Nat. Mater.** vol 3(11), p.804(2004).
- [118] Jianzhong Zhang and Yusheng Zhao, *Formation of zirconium metallic glass*. **Nature**, v. 430, p. 332 (2004).
- [119] **TECHNICAL GLASS PRODUCTS, INC** 881 Callendar Blvd., Painesville Twp., Ohio 44077 (2018).
- [120] Bucaro, J. A. and Dardy, D.A., *High-temperature Brillouin scattering in fused quartz*. **J. of Appl. Phys.**, v. 45, p. 5324–5329 (2005).
- [121] Fan, G.J.; Freels, M.; Choo, H. and Liaw, P.K., *Thermophysical and elastic properties of Cu_50Zr_50 and $(Cu_50Zr_50)_95Al_5$ bulk-metallic-glass-forming alloys*. **App. Phys. Lett.**, v. 89, p. 241917 (2006).
- [122] Das, J.; Tang, M.B.; Kim, K.B.; Theissmann, R.; Baier, F.; Wang, W.H. and Eckert, J., *“Work-Hardenabl” Ductile Bulk Metallic Glass* **Phys. Rev. Lett.**, v. 94, p. 205501 (2005).
- [123] Frenkel, J., **Kinetic Theory of Liquids**, 2ed., Oxford Clarendon Press, London (1946).
- [124] Sang, L.V.; Hoang, V.V. and Hang, N.T.T., *Molecular dynamics simulation of melting of fcc Lennard-Jones nanoparticles*, **Eur. Phys. J. D**, v. 67, n. 3, p.64-72 (2013).
- [125] Hakkinen, H and Landman, U., *Superheating, melting, and annealing of copper surfaces*, **Phys. Rev. Lett.**, v. 71, n. 1, p.1023-1026 (1993).
- [126] Lu, K. and Jin, Z.H., *Melting and Superheating of low-dimensional materials*, **Curr. Opin. Sol. State Mater. Sci.**, v. 5, p. 39-44 (2001).
- [127] Justo J.F, Bazant M. Z., Kaxiras E., Bulatov V. V. and Yip S., *Interatomic potencial for silicon defects and disordered phases*. **Phys. Rev. B**, v. 58, 2539 (1998).
- [128] Wang, W.H.; Dong, C. and Shek, C.H., *Bulk metallic glasses*. **Mater. Sci. and Engin. R**, v. 44, p. 45-89 (2004).

- [129] Croxton, C.A., **Introduction to liquid state physics** John Wiley & Sons, Bristol, England (1975)
- [130] Anderson, L. O., *Debye Temperature of Vitreous Silica* **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 30, p. 671 (1958).
- [131] Glazov, V.M.; Chizhevskaya, S.N. and Glagoleva, N.N., **Liquid Semiconductors**, Plenum, New York (1969).
- [132] Jakse, N.; Hennet, L.; Price, D.L; Krishnan, S.; Key, T.; Artacho, E.; Glorieux, B.; Pasturel, A. and Saboungi, M.L., *Structural changes on super-cooling liquid silicon*. **Appl. Phys. Lett.**, v. 83 (23), p. 4734-4736 (2003).
- [133] Ansell, S.; Krishnan, S.; Felten, J.J. and Price, D.L., *Structure of supercooled liquid silicon*. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 10(3), p. L73-78 (1998).
- [134] Voronoi, G., *Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Premier mémoire. Sur quelques propriétés des formes quadratiques positives parfaites*, **J. Reine Angew. Math.**, v. 133, p. 97-102 (1908).
- [135] Voronoi, G., *Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Deuxième mémoire. Recherches sur les paralléloèdres primitifs*, **J. Reine Angew. Math.**, v. 134, p. 198-287 (1908).
- [136] Wang, N.; Jiang, T.; Yang, Y.; Tian, J.; Hu, S.; Peng, S. and Yanb, L., *Embedded atom model for the liquid U-10Zr alloy based on density functional theory calculations*. **Royal Soc. Chem. Adv.**, v. 5, p. 61495 (2005).
- [137] Brébec, G.; Seguin, R.; Sella, C.; Bevenot, J.; Martin, J.C., *Diffusion du silicium dans la silice amorphe*. **Acta Metall.**, v. 28, p. 327 (1980).
- [138] Mikkelsen, J. C., *Self-diffusivity of network oxygen in vitreous SiO₂*. **J. Appl. Phys. Lett.** v. 45, p. 1187 (1984)

- [139] Gaukel, C. and Schober, H.R., *Diffusion mechanisms in under-cooled binary metal liquids of Zr_6Cu_3* . **Solid State Communications**, v. 107, p. 1-5 (1998).
- [140] Yang, F.; Holland-Moritz, D.; Gegner, J.; Heintzmann, P.; Kargl, F.; Yuan, C.C.; Simoneoni, G.G. and Meyer, A., *Atomic dynamics in binary Zr-Cu liquids*. **EPL**, v. 107, p. 46001 (2014).
- [141] Hull R., **Properties of Crystalline Silicon**. University of Virginia, USA (1999).
- [142] Guoying Liang, Jie Shen, Jie Zhang, Haowen Zhong, Xiaojun Cui, Sha Yan, Xiaofu Zhang, Xiao Yu and Xiaoyun Le, *The tensile effect on crack formation in single crystal silicon irradiated by intense pulsed ion beam*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 409, p. 277 (2017).
- [143] Qing-Xiang Pei, Zhen-Dong Sha, Ying-Yan Zhang, and Yong-Wei Zhang, *Effects of temperature and strain rate on the mechanical properties of silicene*. **J. of Appl. Phys.**, v. 115, p. 023519 (2014).
- [144] Islam Z. and Aman Haque A., *Strain induced phase transformation in zirconium thin films*. **Comp. Mat. Sci.**, v. 143, p. 425 (2018).
- [145] Ju, J.; Jang, D.; Nwankpa, A. and Atzmon, M., *An atomically quantized hierarchy of shear transformation zones in a metallic glass*. **J. Appl. Phys.**, v. 109, p. 053522 (2011).
- [146] Cheng, Y.Q.; Sheng, H.W. and Ma, E., *Relationship between structure, dynamics and mechanical properties in metallic glass-forming alloys*. **Phys. Rev. B**, v. 78, p. 014207 (2008).
- [147] Li, M.Z., *Correlation between local atomic symmetry and mechanical properties in metallic glasses*. **J. Mater. Sci. Technol.**, v. 30, p. 551-559 (2014).
- [148] Qi An; Samwer, K.; Demetriou, M.D; Floyd, M.C; Duggins, D.O.; Jhonson, W.L and Goddard III, W.A., *How the toughness in metallic glasses depends on topological and chemical heterogeneity*. **PNAS**, v. 113, p. 7053-7058, n. 26 (2016).

- [149] Yan-jun Hu; Da-dong Wen; Yuan-qi Jiang; Young-he Deng; Ping Peng, *Effect of cooling rates on clustering towards icosahedra in rapidly solidified Cu₅₆Zr₄₄ alloy*. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 25, p. 533-543 (2015).
- [150] Qi Zhang; Qi-Kai Li and Mo Li, *Processing dependence of mechanical properties of metallic glass nanowires*. **Appl. Phys. Lett.**, v. 106 p. 071905 (2015)
- [151] Fan, M.; Wang, M.; Zhang, K.; Liu, Y.; Schroers, J.; Shattuck, M.D and O'Hern, C.S., *Effects of cooling rate on particle rearrangement statistics: Rapidly cooled glasses are more ductile and less reversible*. **Phys. Rev. E** v. 95, p. 022611 (2017)
- [152] Assael M. J., Armyra I. J., Brillo J., Stankus S. V., Wu J. and Wakeham W. A., *Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Cadmium, Cobalt, Gallium, Indium, Mercury, Silicon, Thallium, and Zinc*. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, vol. 41, n.3 (2012).
- [153] Paradis P. F. and Rhim W. K., *Thermophysical properties of zirconium measured using electrostatic levitation*. **Materials Research in Low Gravity II**, v. 3792 (1999)
- [154] Doremus, R.H., *Viscosity of silica*, **Journal of Applied Physics**, v. 92, p. 7619 (2002).
- [155] Mauro, N.A.; Blodgett, M.; Johnson, M>L; Vogt, A.J. and Kelton, K.F., *A structural signature of liquid fragility*, **Nature Communications**, v. 5, n. 4616 (2014).
- [156] Stillinger, F.H and Hodgson, J.A., *Translation-rotation paradox for diffusion in fragile glass-forming liquids*. **Phys. Rev. E**, v. 50, p. 2064 (1994).
- [157] Tarjus, G. and Kivelson, D. *Breakdown of the Stokes–Einstein relation in supercooled liquids*. **J.Chem. Phys.**, v. 103, p. 3071 (1995).
- [158] Kumar, S.K.; Szamel, G. and Douglas, J.F., *Nature of the breakdown in the Stokes–Einstein relationship in a hard sphere fluid*, **J. Chem. Phys.**, v. 124, p. 214501 (2006).
- [159] Ediger, M.D., *Spatially Heterogeneous Dynamics in Supercooled Liquids*, **Annu. Rev. Phys. Chem.**, v 51, p. 99-128 (2000).

- [160] Beaucage, P. and Mousseau, N., *Nucleation and crystallization process of silicon using the Stillinger-Weber potential*, **Phys. Rev. B**, v. 71, p. 094102 (2005).
- [161] Oliveira, C.R. and Werlang, T., *Hipótese ergódica em mecânica estatística clássica*. **Rev. Bras. Ensino Fís.**, v. 29, n.2, p.189-201 (2007).
- [162] Salinas., S., **Introdução à Física Estatística**. São Paulo: Edusp (1997).
- [163] Gibbs, J.W., **Elementary Principles of Statistical Mechanics**. NewYork: Yale University Press (1902).
- [164] Balescu, R., **Equilibrium and non-equilibrium statistical mechanics**, New York, Wiley (1978).
- [165] Frenkel, D. and Smit, B., **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**, San Diego, Academic Press (2002).
- [166] Haile, J.M., **Molecular dynamics simulation: elementary methods**, New York, Wiley (1992).
- [167] McQuarrie, D., **Statistical Mechanics**, New York, HARper Colins (1976).
- [168] Honeycutt, J.D.; Andersen, H.C., *Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters*. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 19, p. 4950-4963 (1987).
- [169] Faken, D. and Jónsson, H., *Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics*. **Computational Materials Science.**, v. 2, n. 2, p. 279-286 (1994).
- [170] Tsuzuki, H.; Branicio, P.S. and Rino, J.P., *Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood*. **Comput. Phys. Comm.**, v. 177, p. 518-523 (2007).
- [171] Egelstaff, P.A., **An introduction to the liquid state**, 2th ed., Clarendon Press, Oxford (1994).

- [172] Hunklinger, S., **Festkörperphysik**, Oldenbourg (2007).
- [173] Dickey, J.M. and Paskin, A., *Computer simulation of the lattice dynamics of solids*. **Phys. Rev.**, v. 188, p. 1407-1418 (1969).
- [174] van Hove, L., *Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles*, **Physical Review**, v. 95, p. 249 (1954).
- [175] Sastry, S.; Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H., *Signatures of distinct dynamical regimes in the energy landscape of a glass-forming liquid*. **Nature**, v. 393, n. 554, p. 554-557 (1998).
- [176] Green, M.S., *Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena*, **J. Chem. Phys.**, v. 20, p. 1281 (1952)
- [177] Green, M.S., *Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids*, **J. Chem. Phys.**, v. 22, p. 398 (1954).
- [178] Kubo, R., *Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems*, **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 12, p. 570 (1957).
- [179] Verlet, L., *Computer 'experiments' on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*. **Phys. Rev.**, v. 159, p. 98103 (1967).
- [180] Gould H., **An Introduction to Computer Simulation Methods: Applications to Physical Systems**. Boston: Addison-Wesley Longman Publishing Co. (2006).
- [181] Swope, W.; Andersen, H.; Berens, P.; Wilson, K., *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters*. **J. Chem. Phys.**, v. 76, p. 637-649 (1982).
- [182] Plimpton, S., *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*. **J. of Comp. Phys.**, v. 117, p.1-19 (1995).
- [183] <http://lammps.sandia.gov>.

-
- [184] Li, J., *AtomEye: an efficient atomistic configuration viewer*, **Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.**, v. 11, p. 173177 (2003).
- [185] Stukowski, A., *Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the Open Visualization Tool* *Modelling Simul.*, **Mater. Sci. Eng.**, v. 18, p. 015012 (2010).
- [186] Nose, S., *A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods*, **J. Chem. Phys.**, v. 81, p. 511518 (1984).
- [187] Nose, S., *A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble*, **Mol. Phys.**, v. 52, p. 255268 (1984).
- [188] Hoover, W.G., *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*, **Phys. Rev. A**, v. 31, p. 16951697 (1985).