

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**SIMULAÇÃO POR DINÂMICA MOLECULAR DE ÓXIDOS
ALCALINO-TERROSOS**

Rita de Cássia Mota Teixeira de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Rino

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos básicos para obtenção do título de Doutor em Física

São Carlos - SP

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

O48sd

Oliveira, Rita de Cássia Mota Teixeira de.

Simulação por dinâmica molecular de óxidos alcalino-terrosos / Rita de Cássia Mota Teixeira de Oliveira. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

93 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Mecânica estatística. 2. Simulação. 3. Dinâmica molecular. 4. Óxidos. I. Título.

CDD: 530.13 (20^a)

Dedico este trabalho à minha Mãe e
à memória de meu Pai.

Sumário

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	vii
I Introdução	1
II Mecânica Estatística : Uma breve revisão	6
2.1 Propriedades Físicas	11
2.1.1 Propriedades Termodinâmicas	11
2.1.2 Propriedades Estruturais	13
III Método de Dinâmica Molecular	23
3.1 As equações de movimento	24
3.2 Condições Periódicas de Contorno (<i>CPC</i>)	25
3.2.1 A Convecção da Mínima Imagem	27
3.3 O ensemble microcanônico (N,V,E)	29
3.4 O ensemble isobárico-isoentálpico (N,P,H)	30
IV Potencial de Interação	36
V Implementação da Simulação	40
5.1 Inicialização	41
5.2 Escolha do passo de tempo	43
5.3 O potencial	45
5.3.1 Método PR	46
VI Discussão e Resultados	48
6.1 Detalhes das Simulações	50
6.2 Estudo da Dependência da Temperatura	54
6.3 Estudo da Dependência da Pressão	61
6.3.1 Cálculo Estático	64

	iii
6.3.2 Cálculo Dinâmico	68
VII Conclusões e Perspectivas	82
A O algoritmo de Verlet e Velocity Verlet	85
1.1 Dedução simples do algoritmo de Verlet	85
1.2 A dedução que usa expansões de Taylor	86
1.3 Dedução do algoritmo Velocity Verlet	86
1.4 Generalização a muitos átomos em três dimensões:	88
Referências	90

Lista de Figuras

2.1	<i>Configuração esquemática da função correlação.</i>	16
2.2	<i>Função de distribuição radial representativa de uma partícula i, num certo tempo t, para as fases sólido, líquido e gás</i>	17
2.3	<i>Deslocamento quadrático médio para três sistemas idealizados: um gás ideal (sem colisões intermoleculares), um líquido e um sólido. O comportamento característico do $R^2(t)$ é quadrático com o tempo para um gás, $v_o^2 = k_B T/m$, onde T é a temperatura e m a massa da partícula, é linear para longos tempos para um sistema líquido com uma inclinação dada por $6D$, onde D é coeficiente de difusão e oscila sobre um valor $k_B T/m\omega^2$ para tempos longos para um sistema sólido, onde ω é a frequência característica.</i>	20
3.1	<i>Condições periódicas de contorno. Sempre que uma partícula deixa a célula de simulação, é substituída por outra, entrando pela face da célula oposta, com exatamente a mesma velocidade.</i>	28
3.2	<i>Célula de simulação em 3 dimensões. No modelo de Parrinello-Rahman o volume funciona como uma variável dinâmica.</i>	32
5.1	<i>Estrutura do tipo NaCl, duas redes FCC entrelaçadas.</i>	42
6.1	<i>Função de distribuição de pares à $T = 300$ K para os óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário.</i>	52
6.2	<i>Comparação entre as curvas de dispersão com as densidades de estados vibracionais à $T = 300$ K para os óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário.</i>	53
6.3	<i>Energia por átomo como função da temperatura para os óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário. As discontinuidades indicam a transição de fase sólido-líquido e as curvas em preto representam o resfriamento para cada material.</i>	56

- 6.4 *Função de distribuição de pares em diferentes temperaturas para os óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário. As curvas em preto representam os materiais em suas formas cristalinas. Conforme a temperatura aumenta os picos característicos são destruídos denotando a quebra das correlações, sobrando somente a correlação de primeiro vizinho característica dos líquidos.* 57
- 6.5 *Efeitos da temperatura sobre a densidade de estados vibracionais dos óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário, à pressão igual a zero.* 59
- 6.6 *Transição de fase estrutural propostas para o (a) CaO e SrO; (b) BaO. As setas indicam o aumento de pressão.* 62
- 6.7 *Curva da energia por átomo versus volume por átomo, a $T = 0$ K, nas fases B1(NaCl) e B2(CsCl) para os óxidos de (a) cálcio e (b) estrôncio. Para o (c) óxido de bário as curvas representam as fases B1(NaCl), B8(NiAs), B2-d(NH₄P) e B2(CsCl). Através do método da tangente comum foi possível calcular a pressão estática de transição de fase de 71.5 GPa e 34 GPa para o CaO e SrO, respectivamente. Para o BaO, a pressão de transição entre as fases B1 e B2 é de 105 GPa.* 65
- 6.8 *Cálculo da entalpia como função da pressão. A interseção das curvas que caracterizam as formas alotrópicas nas figuras (a) e (b) denota a pressão estática de transição de fase estrutural em 71.5 GPa e 34 GPa para os óxidos de cálcio (CaO) e estrôncio (SrO), respectivamente. Na figura (c) podemos notar que a pressão de transição de fase estrutural entre as fases B1 e B2 é de 105 GPa. As fases intermediárias encontram-se em estados inacessíveis* 67
- 6.9 *Mudança nos vetores da caixa de simulação com o tempo. A decomposição dos ângulos e lados da caixa de simulação se dá no momento da transformação de fase da estrutura B1(NaCl) para a B2(CsCl) para os óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário.* 69
- 6.10 *Função distribuição de pares e número de coordenação para o óxido de cálcio (CaO), antes e depois das transição de fase estrutural. Nas figuras (a) e (b) é possível notar, respectivamente, a mudança no número de coordenação de 6 para 8 para a correlação CaO e de 12 para 6 para a correlação CaCa, confirmando a transição de fase estrutural da fase B1(NaCl) para a fase B2(CsCl).* 71
- 6.11 *Função distribuição de pares e número de coordenação para o óxido de estrôncio (SrO), antes e depois das transição de fase estrutural. Nas figuras (a) e (b) é possível notar, respectivamente, a mudança no número de coordenação de 6 para 8 para a correlação SrO e de 12 para 6 para a correlação SrSr, confirmando a transição de fase estrutural da fase B1(NaCl) para a fase B2(CsCl).* 72

- 6.12 *Função distribuição de pares e número de coordenação para o óxido de bário (BaO), antes e depois das transição de fase estrutural. Nas figuras (a) e (b) é possível notar, respectivamente, a mudança no número de coordenação de 6 para 8 para a correlação BaO e de 12 para 6 para a correlação BaBa, confirmando a transição de fase estrutural. A fase final não é uma B2(CsCl) perfeita.* 73
- 6.13 *Ângulos de ligação do tipo A – B – A e A – A – A para os óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário. Os valores característicos da fase B1(NaCl) são de 90° e 180° (A – B – A). Conforme o sistema é submetido à aplicação de pressão, seus ângulos se deslocam para 70°, 109° e 180° (A – B – A) que são os ângulos característicos da fase B2(CsCl).* 75
- 6.14 *Volume fracionário V/V_0 como função da pressão hidrostática para os óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário. A curvas azuis e pretas representasm os resultados obtidos por simulação DM. As linhas verticais indicam os valores experimentais para cada material.*
76
- 6.15 *Efeitos da pressão hidrostática sobre a densidade de estados vibracionais, $G(\omega)$, para os óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário simulados a $T = 300$ K.* 78
- 6.16 *Óxido de cálcio antes - fase B1(NaCl) - e depois - fase B2(CsCl) - da transição de fase estrutural induzida por pressão. Os átomos se re-arranjam de maneira a estar na estrutura de mínima energia. . . .* 81

Lista de Tabelas

VI.1	<i>Valores experimentais (referências [24, 25]) e resultados da simulação por Dinâmica Molecular (DM) do parâmetro de rede, constantes elásticas, módulo volumétrico, energia de coesão e temperatura de fusão para os óxidos de cálcio (CaO), de estrôncio (SrO) e de bário (BaO) na estrutura NaCl.</i>	49
VI.2	<i>Parâmetros usados no potencial de interação de Vashishta-Rahman, Eq. (2), para o CaO, SrO e BaO (energia em ergs e distâncias em nanômetros).</i>	51
VI.3	<i>Coefficientes térmicos de expansão volumétrica obtidos pela aproximação linear na região de baixas temperaturas e dependência dos coeficientes do fator de Debye-Waller com a temperatura e pressão para os óxidos de cálcio (CaO), estrôncio (SrO) e bário (BaO).</i>	58
VI.4	<i>Coefficientes de frequência com a temperatura para os quatro máximos principais da densidade de estados vibracional para os óxidos de cálcio (CaO), estrôncio (SrO) e bário (BaO) na estrutura cristalina do tipo NaCl.</i>	60
VI.5	<i>Comparação entre os resultados obtidos por simulação DM e os valores experimentais para o módulo volumétrico B (GPa), primeira derivada do módulo volumétrico B'_0, energia de coesão E_{coe} (eV) e volume à pressão zero V_0 ($\times 10^{-3} \text{nm}^3$) para todas as estruturas de cada material.</i>	80
VI.6	<i>Coefficientes de frequência com a pressão para os quatro máximos principais da densidade de estados vibracional para os óxidos de cálcio (CaO), estrôncio (SrO) e bário (BaO) na estrutura cristalina do tipo NaCl.</i>	80

Resumo

Este trabalho objetiva discutir as propriedades estruturais e dinâmicas relacionadas com os óxidos alcalino-terrosos do tipo MeO , onde Me é um elemento da família 2A ($Me = Ca, Sr$ e Ba). A utilização do método de Dinâmica Molecular (DM) se dá no ensemble isobárico-isoentálpico (N, P, H), no qual o volume é considerado como uma variável dinâmica, a fim de estudarmos os efeitos da pressão e da temperatura sobre tais materiais. Para tanto, é proposto um potencial de interação entre os átomos que consiste em um potencial de pares, conhecido como potencial de Vashishta-Rahman, caracterizado por termos que levam em consideração as interações de repulsão estereométrica, de Coulomb, carga-dipolo e de Van der Waals.

As simulações foram realizadas sobre três sistemas compostos por 1728 átomos, dos quais 864 átomos são de Me e 864 átomos são de oxigênio O . O estudo da dependência com a temperatura é realizado através do aquecimento de tais sistemas a uma taxa de $4.59 K/ps$ e, após atingir a transição de fase sólido-líquido cada sistema é submetido a um resfriamento com a mesma taxa com a qual foi aquecido. Através das trajetórias no espaço de fase é possível calcular a densidade de estados vibracionais, as funções de distribuição de pares, de onde é possível determinar o comportamento do fator de Debye-Waller, e os coeficientes de frequência com a temperatura e pressão para cada material em estudo.

Os efeitos da pressão hidrostática sobre os sistemas são estudados através da implementação dos cálculos estático e dinâmico. No primeiro estudo é possível deter-

minar a sequência energética das formas alotrópicas, as energias de coesão, módulo volumétrico, parâmetros de rede para cada fase de cada material. As pressões estáticas de transição de fase estrutural, entre as fases B1(*NaCl*) e B2(*CsCl*), para os óxidos de cálcio (*CaO*), estrôncio (*SrO*) e bário (*BaO*) foram de 71.5 *GPa*, 34 *GPa* e 105 *GPa*, respectivamente. Através da aplicação dinâmica de pressão hidrostática nos sistemas, são observadas as transformações de fase estrutural, obtidas dinamicamente, da fase B1(*NaCl*) para a fase B2(*CsCl*), em torno de 100 *GPa*, 90 *GPa* e 220 *GPa* para os óxidos de cálcio (*CaO*), estrôncio (*SrO*) e bário (*BaO*) respectivamente. A confirmação das transformações de fase estrutural é dada através das mudanças no número de coordenação de 6 para 8 (*MeO*), dos ângulos de ligação do tipo $O - Me - O$ que apresentaram os valores característicos da fase B1(*NaCl*) de 90° e 180° e conforme os sistemas são submetidos à aplicação de pressão, seus ângulos se deslocam para 70° , 109° e 180° ($O - Me - O$), que são os ângulos característicos da fase B2(*CsCl*), e das funções de distribuição de pares onde há um deslocamento dos picos característicos da fase B1(*NaCl*) para os picos característicos da fase B2(*CsCl*). A comparação com os resultados experimentais relatados na literatura é feita de modo a validar nossos resultados.

Abstract

The main subject of this work is to simulate structural and dynamical properties of MeO type alkaline-earth oxides, where Me is an element of the family 2 ($Me = Ca, Sr$ and Ba). The use of the Molecular Dynamics method (MD) was implemented in isobaric-isoenthalpic ensemble (N, P, H), in which the volume is a dynamical variable, in order to study the effect of the pressure and the temperature on such materials. The interaction potential between atoms consists of a pair potential, known as Vashishta-Rahman potential, characterized by terms that represent the steric repulsion, the Coulomb interactions due to charge transfer, the induced charge-dipole interaction due to the large electronic polarizability of the ions, and the last is the van der Waals dipole-dipole interaction. The simulations had been carried out for the three systems composed of 1728 atoms, 864 $Me-$ type atoms and 864 oxygen O . The study of the temperature dependence is carried through the heating of such systems with a rate $4.59 K/ps$ and, after to reach the solid-liquid phase transition, each system was submitted to cooling with the same rate that it was heated. Through the trajectories in the phase space it was possible to calculate the density of vibrational states, the pair distribution function, from which it was possible to determine the behavior of the Debye-Waller factor, and the temperature and pressure frequency coefficients for each material.

The effect of the hydrostatic pressure on the systems was studied through the implementation of the statical and dynamical calculations. In the first study is possi-

ble to determine the energetic sequency of the allotropic forms, the cohesivy energies, bulk modules, lattice parameters for each phase of each material. The static pressures of structural phase transistion, between the B1(*NaCl*) and B2(*CsCl*) phases, for calcium (*CaO*), strontium (*SrO*) and barium (*BaO*) oxides, were 71.5 *GPa*, 34 *GPa* and 105 *GPa*, respectively. Through the dynamic application of hydrostatic pressure to the systems, the structural phase transformations were observed from B1(*NaCl*) to B2(*CsCl*) phases, around 100 *GPa*, 90 *GPa* and 220 *GPa* for calcium (*CaO*), strontium (*SrO*) and barium (*BaO*) oxides, respectively. The confirmation of the structural phase transformations was given by the changes in the coordination number from 6 to 8 (*MeO*), in the bond angles (*O – Me – O*) –type from 90° and 180°, B1(*NaCl*) phase, to 70°, 109° and 180° (*O – Me – O*), which are the characteristic angles of the B2(*CsCl*) phase, and by the change in the pair distribution functions from the characteristic peaks of the B1(*NaCl*) phase to the characteristic peaks of the B2(*CsCl*) phase. A comparison with the experimental results in literature is made in order to validate our results.

Agradecimentos

Ao professor Rino pelo empenho e disposição a mim dispensados. Sua dedicação e apoio foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos amigos de sempre e sempre João, Márcio, Elie, Marcelos e, claro, Denilson pela amizade e atenção, sempre constantes.

Aos amigos de São Carlos, que me nego a citar por receio de esquecer ou mesmo ser injusta, que foram importantes não só pelo apoio como também por tornar agradável e proveitosa a estada nesta cidade.

À UFSCAR por ter me recebido e cedido suas instalações para que pudesse desenvolver meu trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida.

Capítulo I

Introdução

As técnicas atuais de simulação computacional nasceram como resposta a um problema crucial na física: a descrição e o cálculo de propriedades macroscópicas de um sistema de partículas interagentes, o que é em geral, intratável do ponto de vista puramente teórico. Com a evolução da simulação computacional nos últimos vinte anos esta tornou-se um método poderoso para o estudo científico da matéria condensada. Uma das técnicas de simulação computacional que recebeu grande visibilidade foi a Dinâmica Molecular (*DM*). Em tal técnica, o comportamento de um sistema é determinado se um conjunto de condições iniciais mais as forças de interação entre os constituintes do sistema são conhecidos. O algoritmo de um programa *DM* consiste da solução numérica destas equações de movimento fornecendo uma trajetória de fase (coordenadas e momentos conjugados em função do tempo) do sistema em estudo.

Concretamente, foi no estudo dos modelos mais primitivos de sistemas líquidos,

durante os anos de 1950, onde se começou a utilizar o computador como ferramenta de trabalho; o que deu início ao desenvolvimento dos fundamentos das técnicas atuais. Em 1953, Metropolis *et al.* [1] realizaram, no computador *MANIAC* de Los Alamos, a primeira simulação numérica de um líquido mediante um novo método baseado na geração de números aleatórios. Este método foi batizado de Simulação de Monte Carlo, fazendo referência aos cassinos de jogos existentes nessa cidade. Em 1957, Alder e Wainwright¹ [2] investigaram o diagrama de fases de um sistema de esferas duras, sistema em que as partículas só interagem por meio de colisões elásticas e movem-se livremente entre as colisões, mediante uma simulação de Dinâmica Molecular (*DM*), método completamente determinístico baseado na resolução das equações de Newton. Para isso, utilizaram um computador *UNIVAC* e um *IBM 704*. A primeira simulação por *DM* destinada a obter propriedades de um material real foi realizada em 1960 por Vineyard *et al.* [3] para um sistema de 500 átomos de *Cu* dispostos em uma estrutura cristalina, provavelmente este é o primeiro exemplo de um cálculo de *DM* com um potencial contínuo baseado no método da diferença finita do tempo de integração. O cálculo foi executado em um *IBM 704*, e ocupou aproximadamente um minuto por passo de tempo.

Em 1964, Aneesur Rahman do Argonne National Laboratory publicou “*Correlations in the motion of atoms in liquid argon*” [4], trabalho que discorria sobre as propriedades do argônio (*Ar*) líquido e usava o potencial de Lennard-Jones para um

¹Alder e Wainwright mostraram posteriormente, mediante dinâmica molecular, que um sistema de esferas duras pode, apesar da ausência de forças de atração, congelar-se até formar uma estrutura sólida estável.

sistema com 864 átomos.

O método de *DM* foi, em princípio, desenvolvido no ensemble microcanônico (E, V, N) , sistema onde o volume, o número de partículas e a energia total são conservados. Em 1980 Andersen [5] propôs o método de pressão constante *NMD* (*New Molecular Dynamics*) no qual era permitido ao volume do sistema flutuar (ter variações) e o seu valor médio determinado pela diferença entre o stress interno ao sistema e a pressão fixa externamente, P_{ex} . O método de Andersen, que representa um ensemble com entalpia e pressão constantes (N, P, H) , isobárico-isoentálpico, introduziu um parâmetro C , que determina a proporção em que o volume flutua. No equilíbrio, quantidades estáticas calculadas neste ensemble (N, P, H) são independentes do valor deste parâmetro. Foi Parrinello e Rahman [6, 7] que estenderam o método de Andersen de maneira a permitir a célula *DM* mudar sua forma e conseqüentemente explorar a relação entre os potenciais de interação e as estruturas cristalinas. Eles demonstraram que átomos de *Rb* interagindo com um potencial realístico e inicialmente dispostos em uma estrutura *FCC* mudam espontaneamente para um arranjo *BCC*. A transformação inversa foi observada por átomos interagindo via potencial de Lennard-Jones. O método *NMD* foi então usado para investigar a transformação induzida por temperatura entre fases iônicas e superiônicas do *AgI*.

O estado líquido da matéria foi o grande foco dos métodos de simulação computacional por muito tempo. Porém nos últimos anos surgiu um grande interesse em relação ao estudo de sistemas sólidos. É nesse contexto que o interesse pelo com-

portamento das propriedades físicas dos óxidos alcalino-terrosos vem sendo estudado extensivamente nos últimos anos. Tal interesse deve-se principalmente ao fato dos óxidos alcalino-terrosos serem compostos constituintes do manto terrestre – há um interesse grande em geofísica, pois os estudos sobre estes compostos podem fornecer uma ligação entre os haletos-alcalinos altamente iônicos com os compostos altamente covalentes $III - V$, por terem grande importância como óxidos protótipos e precursores de perovskitas; e por terem uma grande aplicação tecnológica, que vai desde a catálise [8] até à microeletrônica.

Neste trabalho, apresentaremos os resultados obtidos através da simulação por Dinâmica Molecular, no ensemble isobárico-isoentálpico e utilizando o potencial interatômico proposto por Vashishta-Rahman [9], de diversas propriedades estruturais e dinâmicas dos óxidos do tipo MeO , onde $Me = Ca, Sr$ e Ba e os efeitos da pressão e da temperatura sobre tais materiais. Usando o potencial de interação proposto foi possível descrever corretamente as fases polimórficas em função de pressão aplicada para os óxidos de cálcio (CaO), estrôncio (SrO) e bário (BaO) e conseqüentemente o estudo das transformações de fase estrutural.

No capítulo 2 faremos uma breve revisão de Mecânica Estatística, onde apresentaremos técnicas para a obtenção de grandezas macroscópicas a partir das trajetórias de fase, bem como os cálculos de valores médios para propriedades de equilíbrio. A obtenção de funções de distribuição radial, número de coordenação e outras grandezas de interesse serão discutidas. No capítulo 3, apresentaremos o método de

Dinâmica Molecular nos ensembles microcanônico (N, V, E) e isobárico-isoentálpico (N, P, H) , descreveremos de forma resumida as condições periódicas de contorno e o método de imagem mínima. O potencial de interação e os detalhes da implementação das simulações são descritos nos capítulos 4 e 5, respectivamente. A discussão e resultados obtidos através de nossas simulações por *DM* e a comparação com resultados experimentais relatados na literatura serão apresentados no capítulo 6, e por fim, nossas conclusões e perspectivas serão discutidas no capítulo 7.

Capítulo II

Mecânica Estatística : Uma breve revisão

A Dinâmica Molecular (*DM*) é uma técnica de simulação baseada nas equações clássicas de movimento. A partir disso, podemos determinar qualquer quantidade física seja ela termodinâmica, estática ou dinâmica que caracteriza nosso sistema. A ferramenta utilizada para tal feito é a Mecânica Estatística.

O alvo da mecânica estatística é calcular todas as propriedades de equilíbrio de um sistema molecular macroscópico. Assim ela calcula não só as leis gerais da termodinâmica mas também as funções termodinâmicas específicas de um determinado sistema. Porém, a mecânica estatística não descreve como um sistema se aproxima do equilíbrio, nem determina se um sistema sempre pode ser encontrado em equilíbrio e sim os estados em que a situação de equilíbrio existe para um determinado sistema.

Consideraremos um sistema clássico composto por N partículas que ocupam um volume V . Sabendo que estes são números grandes, é conveniente considerar o caso limite

$$N \rightarrow \infty \tag{2.1}$$

$$V \rightarrow \infty$$

$$\frac{V}{N} = v$$

onde o volume específico v é um determinado número finito.

O sistema será considerado isolado, e portanto a energia é uma constante de movimento. Isto é claramente uma idealização, porque nunca lidamos com sistemas verdadeiramente isolados em laboratório. O simples fato de executarmos medidas no sistema requer alguma interação entre o sistema e o mundo externo. Se as interações com o mundo externo, porém, são suficientemente fracas, de forma que a energia do sistema seja aproximadamente constante, consideramos o sistema isolado.

Um estado do sistema é completa e exclusivamente definido por $3N$ coordenadas q_1, q_2, \dots, q_{3N} e $3N$ momentos p_1, p_2, \dots, p_{3N} . Estas $6N$ variáveis são denotadas coletivamente pela abreviação (\mathbf{p}, \mathbf{q}) . A dinâmica do sistema é determinada pela Hamiltoniana $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ da qual podemos obter as equações de movimento

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_i} &= \dot{q}_i & i = 1, \dots, 3N \\ \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial q_i} &= -\dot{p}_i & i = 1, \dots, 3N \end{aligned} \quad (2.2)$$

É conveniente introduzir um espaço $6N$ - dimensional, Γ , ou espaço de fase, do sistema, no qual cada ponto representa um estado do sistema, e vice-versa. O enfoque de todos os pontos no espaço Γ satisfazendo a condição $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = E$ define uma superfície chamada de superfície de energia E . Como o estado do sistema evolui no tempo de acordo com as Eqs. (2.2), os pontos representativos formam uma trajetória no espaço Γ .

Para um sistema macroscópico, não temos meios, nem desejamos, averiguar o estado a todo instante. Só estamos interessados em algumas propriedades macroscópicas do sistema. Especificamente, só queremos que o sistema tenha N partículas, um volume V , e uma energia que varie entre os valores E e $E + \Delta$. Um número infinito de estados satisfaz estas condições. Então não pensamos em um único sistema, mas em um número infinito de cópias do mesmo sistema, existindo em todos os possíveis estados que satisfazem as mesmas condições iniciais. Qualquer um desses sistemas pode ser o sistema com o que estamos lidando. O esquema de cada uma coleção de sistemas é o ensemble Gibbsiano. Tal ensemble é representado por uma distribuição de pontos no espaço Γ caracterizada por uma função densidade $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$, definida de tal modo que

$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) dpdq$ = número de pontos representativos
 contidos no elemento de volume
 $dpdq$ localizado em (p, q) e energia
 entre E e $E + \Delta E$.

Lembrando do teorema de Liouville:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) = 0, \quad (2.3)$$

que em linguagem geométrica diz que a distribuição de pontos no espaço Γ se move como um fluido incompressível. Considerando que estamos interessados na situação de equilíbrio, restringimos nossas considerações para conjuntos cujas funções densidade não dependam explicitamente do tempo e sim da Hamiltoniana em (\mathbf{p}, \mathbf{q}) . Quer dizer,

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \rho'(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})) \quad (2.4)$$

onde $\rho'(\mathcal{H})$ é uma função de \mathcal{H} . Sabendo que o segundo termo no lado esquerdo da Eq. (2.3) é identicamente nulo, então

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial t} = 0. \quad (2.5)$$

Conseqüentemente o ensemble descrito por $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ é o mesmo durante todo o tempo.

Tendo obtido as trajetórias de fase das N partículas surge a questão de como obter as propriedades macroscópicas do sistema a partir daí. Todas as propriedades macroscópicas, todas as grandezas físicas passíveis de serem medidas são obtidas supondo-se a validade da hipótese ergódica, ou seja, a média sobre um ensemble estatístico de uma função $f(\Gamma)$,

$$\langle f(\Gamma) \rangle_{ensemble} = \frac{\int f(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) dq dp}{\int \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) dq dp}, \quad (2.6)$$

é equivalente à média sobre o tempo

$$\langle f(\Gamma) \rangle_{ensemble} = \langle f \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f(t) dt$$

onde $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ representa a densidade de probabilidade e τ o tempo que o sistema leva para evoluir, ambas as grandezas no espaço de fase. Computacionalmente estaremos limitados a um número finito de passos de tempo, e então

$$\langle f(\Gamma) \rangle_{ensemble} \simeq \langle f(\Gamma) \rangle_t = \frac{1}{N_p} \int_0^{N_p} f(t) dt, \quad (2.7)$$

com N_p sendo o número de passos de tempo e Δt o seu tamanho.

2.1 Propriedades Físicas

2.1.1 Propriedades Termodinâmicas

A Dinâmica Molecular nos dá como resultado da simulação as trajetórias do espaço de fase. A partir dessas trajetórias podemos calcular as médias das quantidades termodinâmicas sobre o tempo, sendo esse o tempo que descreve a evolução do sistema em equilíbrio. Essas trajetórias podem ser calculadas em qualquer ensemble, uma vez que os observáveis são independentes da escolha dos mesmos (devido a equivalência entre ensembles[10]). Como podemos fazer tais médias em um ensemble arbitrário, descreveremos aqui algumas propriedades sem nos preocuparmos em definir um ensemble específico.

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

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \mathcal{K}(\mathbf{p}) + \mathcal{V}(\mathbf{q}), \quad (2.8)$$

com $\mathcal{K}(\mathbf{p})$ e $\mathcal{V}(\mathbf{q})$ representando as energias cinética e potencial, respectivamente. A energia cinética pode ser escrita como

$$\mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m_i}$$

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

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \langle \mathcal{K} \rangle + \langle \mathcal{V} \rangle. \quad (2.9)$$

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

$$\begin{aligned} \left\langle p_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} \right\rangle &= k_B T \\ \left\langle q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \right\rangle &= k_B T, \end{aligned} \quad (2.10)$$

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

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{m_i} \right\rangle = 2 \langle \mathcal{K} \rangle = dNk_B T, \quad \text{onde } d \text{ é a dimensão do sistema} \quad (2.11)$$

$$T = \frac{2 \langle \mathcal{K} \rangle}{dNk_B}. \quad (2.12)$$

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

$$T(t) = \frac{2K(t)}{dNk_B},$$

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

Utilizando a Eq. (2.10) obtemos, a partir das equações de Hamilton,

$$-\frac{1}{d} \left\langle \sum_{i=1}^N r_i \cdot \nabla_{r_i} \mathcal{V} \right\rangle = \frac{1}{d} \left\langle \sum_{i=1}^N r_i \cdot f_i \right\rangle = -Nk_B T, \quad (2.13)$$

onde f_i é a soma das forças que atuam sobre a partícula i . Considerando que a pressão externa está relacionada com a força externa, então

$$\frac{1}{d} \left\langle \sum_{i=1}^N r_i \cdot f_i \right\rangle = -P_{ex} V.$$

Definindo o virial interno \mathcal{W} como

$$\mathcal{W} = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^N r_i \cdot f_i \quad (2.14)$$

e considerando somente as forças entre as partículas, temos

$$PV = Nk_B T + \langle \mathcal{W} \rangle$$

A pressão instantânea pode ser escrita na forma

$$P(t) = \rho k_B T(t) + \frac{\mathcal{W}(t)}{V}. \quad (2.15)$$

2.1.2 Propriedades Estruturais

A estrutura de sólidos e fluidos é caracterizada por uma função distribuição radial, $g(r)$. Esta função dá a probabilidade de encontrar uma partícula a uma dada distância r em relação a outra colocada na origem.

A função de distribuição radial (*FDR*) é um exemplo de uma função de correlação de pares que descreve como, em média, os átomos em um sistema são radialmente

localizados ao redor de um outro átomo. Isto prova ser um modo particularmente efetivo de descrever a estrutura comum de sistemas físicos.

A *FDR* é útil de várias maneiras. Por exemplo, é algo que pode ser obtido experimentalmente por difração de nêutrons ou raios- X e possibilita a comparação direta entre experiência e simulação.

A densidade de partículas na posição \mathbf{r}_1 (distribuição de densidade de partícula única) é dada por

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1) \right\rangle. \quad (2.16)$$

Conseqüentemente, a distribuição de densidade de duas partículas nas posições \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 será

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \left\langle \sum_{i \neq j=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_2) \right\rangle \\ &= \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \end{aligned} \quad (2.17)$$

onde $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ é conhecida como função correlação de pares. Para sistemas homogêneos, temos

$$\rho = \langle \rho(\mathbf{r}_1) \rangle,$$

onde $\rho = \frac{N}{V}$. No limite em que $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \rightarrow \infty$, $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow 1$

Fazendo $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, a Eq. (2.17) pode ser re-escrita como

$$\begin{aligned}
g(|\mathbf{r}|) \rho^2 &= \left\langle \sum_{i \neq j=1} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_2) \right\rangle \\
g(r) \rho^2 &= \left\langle \sum_{i \neq j=1} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j) \right\rangle.
\end{aligned}$$

Integrando sobre \mathbf{r}_2 , temos

$$\begin{aligned}
\int d\mathbf{r}_2 g(r) \rho^2 &= \left\langle \int d\mathbf{r}_2 \sum_{i \neq j=1} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j) \right\rangle \\
Vg(r) \rho^2 &= \frac{N^2}{V} g(r) = \left\langle \sum_{i \neq j=1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle. \tag{2.18}
\end{aligned}$$

Para sistemas esfericamente simétricos podemos usar a relação

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

Substituindo na Eq. (2.18) e integrando sobre os ângulos, temos

$$\begin{aligned}
\int d\Omega \frac{N^2}{V} g(r) &= \int d\Omega \left\langle \sum_{i \neq j=1} \frac{1}{r^2} \delta(\mathbf{r} - |\mathbf{r}_{ij}|) \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\phi - \phi') \right\rangle \\
\frac{4\pi N^2}{V} g(r) &= \frac{1}{r^2} \left\langle \sum_{i \neq j=1} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle.
\end{aligned}$$

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

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

então

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N} n(r), \quad (2.19)$$

na qual $g(r)$ é a *FDR*, $n(r)$ é o número de átomos em uma esfera de coordenação de largura Δr .

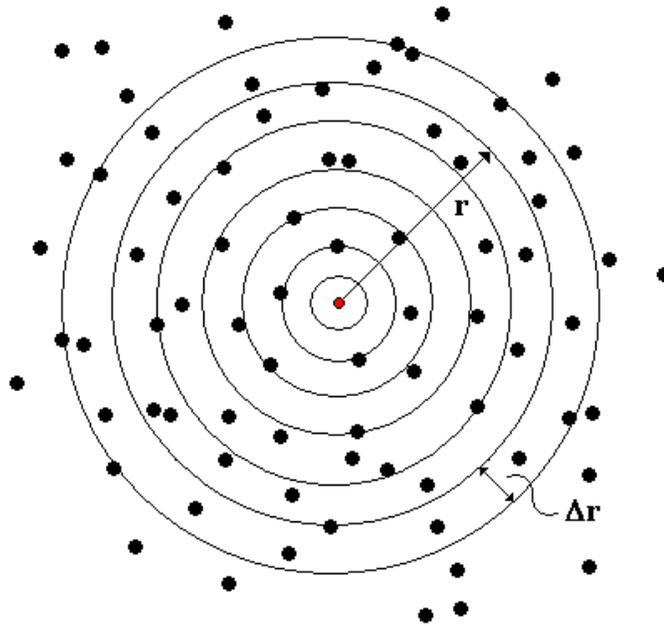


Figura 2.1: *Configuração esquemática da função correlação.*

Construir uma *FDR* é simples. Basta escolher um átomo no sistema como referência e desenhar uma série de esferas concêntricas ao redor deste átomo, em seguida tomar uma distância de separação fixa (Δr) (veja Figura(2.1)). A cada intervalo regular é tomado um instantâneo do sistema e o número de átomos em cada esfera concêntrica é contado e armazenado. Ao término da simulação, é calculado o número

comum de átomos em cada esfera concêntrica. Isto é dividido então pelo volume de cada esfera e a densidade comum de átomos no sistema e, logo em seguida é feita uma média temporal sobre todas as amostragens.

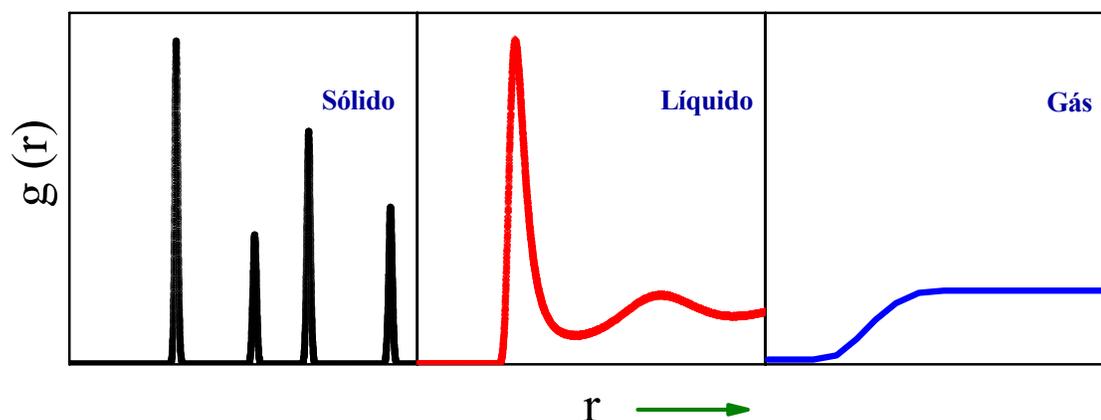


Figura 2.2: Função de distribuição radial representativa de uma partícula i , num certo tempo t , para as fases sólido, líquido e gás

A *FDR* normalmente é plotada como uma função da separação interatômica r e nos fornece várias características importantes, veja Figura(2.2). Primeiramente, a distâncias pequenas (r pequeno) a *FDR* é zero. Isto indica o diâmetro efetivo dos átomos, haja vista a impossibilidade de uma aproximação efetiva entre dois átomos (Princípio de exclusão de Pauli). Em segundo lugar, vários picos óbvios aparecem, que indicam que os átomos se arranjam ao redor de ‘camadas’ de primeiros vizinhos. A ocorrência de picos a grandes distâncias indica um grau alto de ordenação. Normalmente, em altas temperaturas os picos são largos e indicam o alto movimento térmico, enquanto em baixas temperaturas tais picos são estreitos. A ocorrência de picos estreitos são características peculiares dos materiais cristalinos onde os átomos

estão fortemente limitados a se moverem em torno de suas posições de equilíbrio.

Sabendo que $g(r)$ determina a distribuição dos vizinhos de uma partícula que estejam a uma distância r e $r + \Delta r$, com uma distribuição esfericamente simétrica; a integração sobre a casca esférica de espessura Δr , determina o número de partículas nesta região, denominado de número de coordenação, $c(r)$, dado pela expressão

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

Através de $g(r)$ também podemos calcular a energia total,

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T + 2\pi N\rho \int_0^\infty r^2 \mathcal{V}(r) g(r) dr. \quad (2.20)$$

onde $\mathcal{V}(r)$ é o potencial de pares.

Uma propriedade que podemos calcular usando o vetor de onda ao invés da posição é o fator de estrutura $S(\mathbf{k})$. Em uma simulação com condições periódicas de contorno, restringidos o vetor de onda com a periodicidade do sistema, i.e., com a caixa de simulação. Especificamente, em uma caixa cúbica, podemos examinar flutuações para qual $\mathbf{k} = \left(\frac{2\pi}{L}\right) (k_x, k_y, k_z)$ onde L é o comprimento da caixa, \mathbf{k} é o vetor de onda e k_x, k_y e k_z são números inteiros. Fazendo a transformada de Fourier da Eq. (2.16), temos

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{k}) &= \int e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_l)} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{l=1}^N e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_l)}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

A flutuação em $\rho(\mathbf{k})$ é relacionada com o fator de estrutura $S(\mathbf{k})$,

$$S(\mathbf{k}) = N^{-1} \langle \rho(\mathbf{k}) \rho(-\mathbf{k}) \rangle. \quad (2.22)$$

Assim, $S(\mathbf{k})$ descreve as componentes de Fourier das flutuações da densidade. No caso de sistemas isotrópicos, onde $g(\mathbf{r}) = g(r)$, o fator de estrutura pode ser expresso como a transformada de Fourier da função de distribuição de pares. Utilizando as Eqs. (2.21) e (2.22), temos

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}) &= N^{-1} \left\langle \sum_{l=1}^N e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l)} \sum_{j=1}^N e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)} \right\rangle \\ &= N^{-1} \sum_{l,j=1}^N \langle e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_j)} \rangle \\ &= N^{-1} \left\langle N + \sum_{j \neq l=1}^N e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{lj}} \right\rangle \\ &= 1 + N^{-1} \left\langle \sum_{j \neq l=1}^N e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{lj}} \right\rangle \\ &= 1 + N^{-1} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left\langle \sum_{j \neq l=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_l) e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \right\rangle \\ &= 1 + N^{-1} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \rho^2 g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \end{aligned}$$

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} [g(\mathbf{r}) - 1] d\mathbf{r}. \quad (2.23)$$

¹Maiores detalhes sobre o cálculo do fator de estrutura podem ser encontrados em [11].

Uma maneira de sabermos o estado físico de um sistema, ou seja se está na fase sólida, líquida ou mesmo gasosa, é examinarmos o movimento das N partículas que constituem tal sistema. A idéia é analisar as posições no espaço das coordenadas, o que nos leva a calcular o deslocamento quadrático médio, $R^2(t)$, sobre a média de todas as N partículas

$$\begin{aligned} R^2(t) &= \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \\ &= N^{-1} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2, \end{aligned} \quad (2.24)$$

com $r_i(t)$ indicando o vetor posição da partícula i em um certo tempo t .

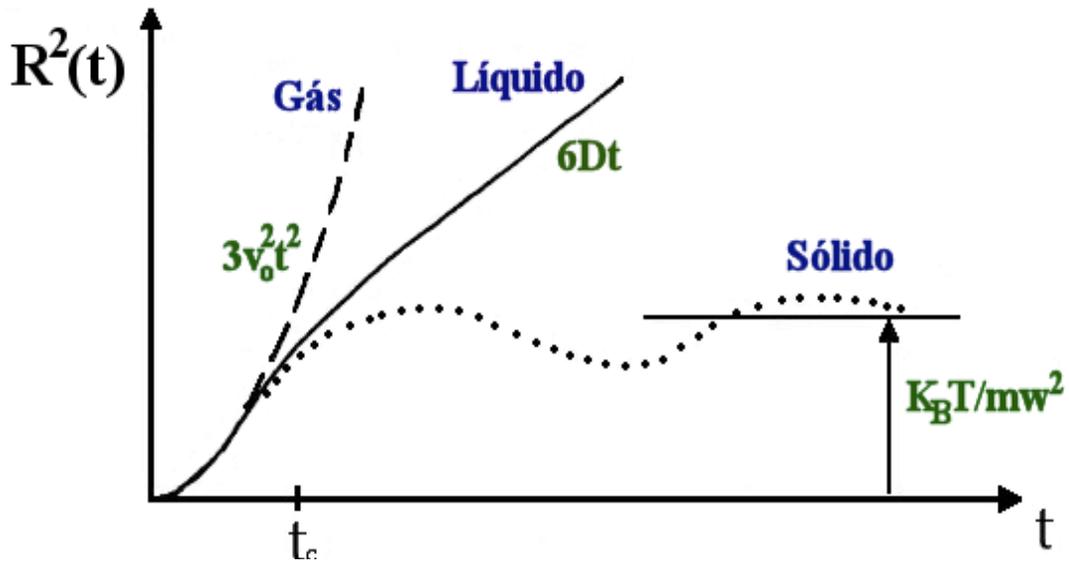


Figura 2.3: Deslocamento quadrático médio para três sistemas idealizados: um gás ideal (sem colisões intermoleculares), um líquido e um sólido. O comportamento característico do $R^2(t)$ é quadrático com o tempo para um gás, $v_0^2 = k_B T / m$, onde T é a temperatura e m a massa da partícula, é linear para longos tempos para um sistema líquido com uma inclinação dada por $6D$, onde D é coeficiente de difusão e oscila sobre um valor $k_B T / m\omega^2$ para tempos longos para um sistema sólido, onde ω é a frequência característica.

A partir do deslocamento quadrático médio podemos obter o coeficiente de difusão de uma dada partícula i , definido como

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

Quando o sistema está na fase sólida, veja Figura(2.3), o movimento de cada partícula é confinado em uma região, o que significa que o deslocamento quadrático médio, $R^2(t)$, oscila em torno de sua posição de equilíbrio. Na fase líquida, o $R^2(t)$ aumenta com o tempo devido à difusão e movimento das partículas, não ficando mais confinado em torno de sua posição de equilíbrio.

Outra propriedade importante é a função de correlação de velocidades que mede a correlação de uma partícula em dois instantes t' e t'' . Isso significa medir a probabilidade de uma partícula, que em um certo instante t' tinha velocidade v_1 , ter uma velocidade v_2 num certo instante posterior t'' . Como trata-se de uma propriedade de equilíbrio do sistema, pois descreve correlações entre velocidades em tempos diferentes ao longo de trajetórias de equilíbrio, a função correlação de velocidades é invariante sob a escolha do tempo inicial, ou origem temporal, dependendo somente da diferença entre os instantes medidos, $t'' - t'$. Dessa forma, a função correlação de velocidades normalizada é dada por

$$Z(t) = \frac{\sum_i^N \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0)}{\sum_i^N \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0)}.$$

Através da função de correlação de velocidades podemos ter informação sobre o movimento coletivo do sistema, ou seja, podemos calcular a densidade de estados vibra-

cionais do sistema,

$$G(\omega) = \int Z(t) e^{i\omega t} dt,$$

onde ω é a frequência de vibração do modo.

Capítulo III

Método de Dinâmica Molecular

Dinâmica molecular (*DM*) é um método extensamente usado para estudar sistemas de muitas-partículas. Consiste essencialmente em integrar numericamente as equações de movimento do sistema. Pode ser visto então como uma simulação de como um sistema evolue durante um certo tempo. A grande vantagem do método *DM* é que não só nos mostra um caminho para calcular os valores esperados de quantidades físico-estáticas, mas fenômenos dinâmicos, como transporte de calor ou carga, ou mesmo relaxamento de sistemas longe do equilíbrio também podem ser estudados.

Neste capítulo discutiremos os princípios gerais do método de dinâmica molecular clássica. Nas seções subsequentes falaremos um pouco sobre os ensembles a serem estudados no presente trabalho.

3.1 As equações de movimento

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

O sistema pode ser caracterizado pela Lagrangeana

$$\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i) = \mathcal{K} - \mathcal{V}, \quad (3.1)$$

com \mathcal{K} e \mathcal{V} denotando as energias cinética e potencial do sistema. A energia cinética tem a forma

$$\mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i}, \quad \alpha = x, y, z \quad (3.2)$$

onde p_i é o momento associado à partícula i .

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

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \right) = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (3.3)$$

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

Em coordenadas cartesianas r_i , temos

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_i &= -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{L}, & i = 1, \dots, 3N \\ m\ddot{\mathbf{x}}_i &= -\sum_{j \neq i} \frac{d\mathcal{V}}{dr_i}\end{aligned}\tag{3.4}$$

e

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

onde \hat{r}_{ij} é o vetor unitário ao longo de $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$, apontando da partícula i para a partícula j . Nosso objetivo será, portanto, resolver as $3N$ equações diferenciais de 2ª. ordem acopladas e não lineares, necessitando de $6N$ condições iniciais $\{(x, y, z)_i \text{ e } (v_x, v_y, v_z)_i\}$.

3.2 Condições Periódicas de Contorno (CPC)

Para simular um sistema com uma dada densidade ρ , podemos colocar N partículas em um volume apropriado V tal que $\rho = N/V$. Uma vez que a interação entre as partículas no sistema foi especificada, podemos estudar a dinâmica do sistema integrando as equações do movimento. Entretanto, um problema é levantado quando uma das partículas bate na parede da caixa da simulação. Se permitirmos que a partícula saia da caixa, simplesmente estaremos mudando a densidade do sistema. É possível deixar a partícula bater na parede da caixa da simulação, porém teríamos que definir um potencial de interação entre as partículas e a parede da caixa de simulação. A

fração do sistema influenciada pela parede é aproximadamente proporcional à relação entre a área total da parede e o volume total. Considere uma caixa de simulação cúbica de volume $V = L^3$, onde L é o lado da caixa. Para tal caixa, a fração p do sistema influenciada pelas paredes é proporcional a $L^2/L^3 = 1/L$. Sendo $N = \rho L^3$ encontramos que $p \propto N^{-1/3}$. Para $N = 10^{23}$, temos que $p \approx 0$ e a influência dos átomos de borda em um sistema real é desse modo insignificante. Para $N = 10^7$, que é o que geralmente é possível em termos computacionais, p é da ordem de 1%. conseqüentemente, os efeitos das paredes, junto com um número limitado de partículas na simulação, gera efeitos consideráveis no sistema.

Uma maneira de evitar os efeitos da parede é usar as condições periódicas de contorno (*CPC*). A idéia das condições periódicas de contorno é ilustrada na Figura(3.1). Um dos quadrados na Figura(3.1) corresponde à caixa de simulação. Em outras palavras, as condições periódicas de contorno significam que consideramos um sistema com um número infinito de subsistemas idênticos. Quando uma partícula deixa a caixa da simulação em um lado, uma partícula idêntica entra na caixa no lado oposto. A partícula que entra tem exatamente a mesma velocidade da partícula que sae da caixa. Usando as condições periódicas de contorno, o número total das partículas é conservado e os efeitos das paredes desaparecem. As posições imagens no sistema são dadas por

$$\mathbf{r}_{in} = \mathbf{r}_{i0} + \mathbf{n},$$

com \mathbf{r}_{i0} sendo as posições primárias das partículas, $\mathbf{n} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ (onde n_1, n_2 e n_3 são números inteiros) e os \mathbf{a}_i representando os vetores da base da caixa de simulação.

Ao mesmo tempo o sistema torna-se periódico com um período L , igual à dimensão da caixa da simulação. Naturalmente, os sistemas reais não possuem esta periodicidade. Entretanto, a periodicidade imposta deve somente afetar a habilidade de nosso modelo de descrever os fenômenos físicos que ocorrem em escalas de comprimentos de ordem L ou maiores.

As condições periódicas de contorno deve ser levado em conta tanto na integração das equações de movimento quanto nos cálculos de interação interpartículas. Depois de cada passo de integração devem ser examinadas as coordenadas, e se alguma partícula é encontrada fora da célula suas coordenadas devem ser ajustadas para que permaneçam dentro da área de simulação. Ou seja, substituir esta partícula por sua imagem.

3.2.1 A Convecção da Mínima Imagem

Devido às condições periódicas de contorno, nosso modelo completo inclui as partículas idênticas, imagens, em $\mathbf{r}_{i0} + \mathbf{n}$, onde \mathbf{n} é um vetor cujas componentes têm todos os valores inteiros entre $-\infty$ e $+\infty$. Assim, ao calcular a força em uma dada partícula, devemos incluir a interação com as partículas na caixa de simulação com todas as suas imagens. Entretanto, para potenciais de curto alcance impõe-se-se, fre-

qüentemente, o princípio da imagem mais próxima, ou convenção de mínima imagem como é mais conhecido, que significa que somente a interação com a imagem mais próxima é incluída no cálculo das forças. Isto é, a distância r_{ij} entre duas partículas, nas posições r_i e r_j , é calculada como

$$r_{ij} = \min |r_i - r_j + nL|$$

sobre todos os n .

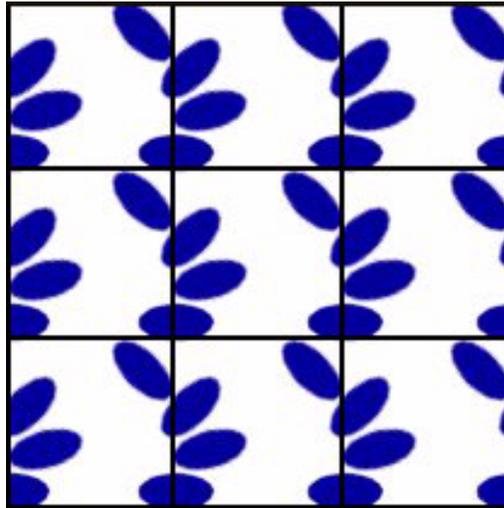


Figura 3.1: *Condições periódicas de contorno. Sempre que uma partícula deixa a célula de simulação, é substituída por outra, entrando pela face da célula oposta, com exatamente a mesma velocidade.*

É válido ressaltar que o raio de alcance entre as interações (r_{cut}) sempre é escolhido de forma que uma partícula pode interagir somente com uma de suas imagens. Isto significa que o r_{cut} não pode ser maior que a metade da menor largura da célula.

Observe que para poder empregar a convenção de mínima imagem, o lado das células cúbicas não pode ser arbitrariamente pequeno, já que uma partícula poderia

interagir com várias imagens de outras partículas.

3.3 O ensemble microcanônico (N, V, E)

Nesta seção discutiremos as equações clássicas de movimento para um sistema no ensemble microcanônico. O sistema de interesse têm N partículas, com coordenadas $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ que se encontram em um volume V e onde as condições periódicas de contorno são aplicadas. Cada componente das coordenadas é um número entre 0 e $V^{1/3}$. Usando as *CPCs*, temos que uma partícula i , que está em \mathbf{r}_i , origina um conjunto de partículas imagem nas posições $\mathbf{r}_i + \mathbf{n}V^{1/3}$, onde \mathbf{n} é um vetor com componentes inteiras. Neste caso o número total de partículas da caixa de simulação permanece constante, como também o é o volume.

Como o sistema é isolado (N partículas em um volume V sem fronteiras e sem forças externas), temos que a energia total E , o momento linear do centro de massa P_m e o momento angular L são constantes de movimento. Podemos, sem perda de generalidade, escolher P_m e L como sendo nulos.

As médias das grandezas físicas, como discutido no Cap. 2, são feitas ao longo das trajetórias do espaço de fase em que (N, V, E) são constantes, o que caracteriza uma média de ensemble microcanônico. Essa é a forma original de se implementar o método *DM* computacionalmente [12, 13].

3.4 O ensemble isobárico-isoentálpico (N,P,H)

O método de Parrinello–Rahman (*PR*)[6, 7], é a extensão natural da dinâmica molecular de Andersen[5]. No método de Andersen original a célula de simulação pode mudar seu tamanho isotropicamente, através do equilíbrio da pressão interna calculada com a pressão externa aplicada. Isto significa considerar o volume da célula como uma variável dinâmica, ainda que preservando as condições periódicas de contorno (*CPC*). No método de *PR*, podemos mudar a célula *DM* tanto no seu tamanho como também na sua forma. Consideremos uma célula de simulação *DM*, que é repetida em todo o espaço através das *CPCs*. A célula *DM* é descrita pelos três vetores de Bravais primitivos (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}). Através desses vetores podemos definir uma matriz,

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

cujo determinante seja o volume do sistema, $\Omega = |\mathbf{h}| = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$. As coordenadas das partículas dentro da caixa de simulação podem ser redefinidas em termos de coordenadas escaladas,

$$\mathbf{s}_i = (\alpha, \beta, \gamma), \quad \text{com } i = 1, \dots, N; \text{ e } 0 < \alpha, \beta, \gamma < 1,$$

ou seja,

$$\mathbf{r}_i = \alpha_i \mathbf{a} + \beta_i \mathbf{b} + \gamma_i \mathbf{c}.$$

Se considerarmos que a matriz h atua somente sobre o centro de massa de cada partícula, podemos determinar a posição espacial real de uma partícula genérica na caixa, \mathbf{r}_i , através da relação

$$\mathbf{r}_i = h\mathbf{s}_i \quad (3.6)$$

com \mathbf{s} sendo o vetor das, assim chamadas, coordenadas escaladas da partícula cujas componentes podem ter valores entre 0 e 1 dentro de uma célula de lados unitários. Em outras palavras, no espaço variável escalado, a célula é sempre um cubo de lado 1.

A relação entre distâncias reais e coordenadas escaladas será determinada pelo tensor métrico $\mathbf{G} = h^t h$, onde h^t é a matriz transposta de h , de forma que

$$(r_{ij})^2 = |r_i - r_j|^2 = (r_i - r_j)^t (r_i - r_j) = (s_i - s_j)^t h^t h (s_i - s_j) = (s_i - s_j)^t \mathbf{G} (s_i - s_j). \quad (3.7)$$

Para que a célula DM possa mudar com o tempo, a idéia básica do método de PR , devemos considerar uma Lagrangeana de sistema estendido, onde as componentes da matriz h (nove para um sistema $3D$ e quatro para um sistema bidimensional) são graus clássicos de liberdade, cujas trajetórias são determinadas por forças generalizadas apropriadas. A Lagrangeana \mathcal{L} proposta por Parrinello-Rahman para descrever a evolução temporal das partículas e da caixa de simulação no ensemble isobárico-isoentálpico é dada por

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\mathbf{s}}_i^t \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i) - \mathcal{V}(r_1, \dots, r_N) + \frac{1}{2} M T r (\dot{\mathbf{h}}^t \dot{\mathbf{h}}) - p_{ex} \Omega, \quad (3.8)$$

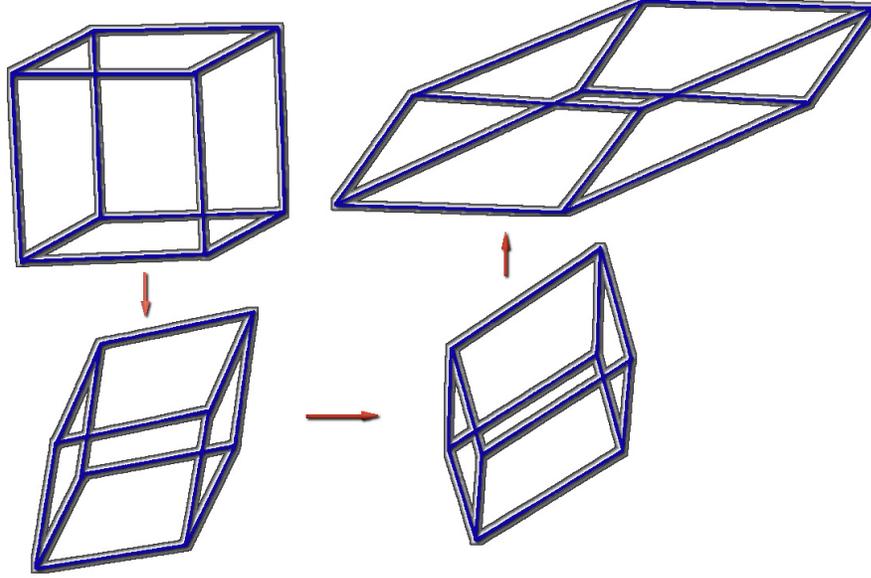


Figura 3.2: *Célula de simulação em 3 dimensões. No modelo de Parrinello-Rahman o volume funciona como uma variável dinâmica.*

onde m_i é a massa da i -ésima partícula, \mathcal{V} o potencial de interação, M um parâmetro inercial que controla o movimento da célula e tem unidade de massa, p_{ex} a pressão hidrostática externa aplicada e Ω o volume da caixa de simulação. O primeiro termo da Eq. (3.8) define a energia cinética das partículas contidas na caixa DM fixa, o segundo termo é a energia potencial de interação, que consideraremos ter a forma

$$\mathcal{V}(r_1, \dots, r_N) = \sum_i \sum_{j>i} \phi_{ij}(r_{ij}) = \sum_i \sum_{j>i} \phi_{ij}(|r_{ij}|),$$

sendo que ϕ_{ij} é o potencial de interação de pares. O terceiro termo corresponde à energia cinética associada com a deformação da caixa DM e o termo restante reflete a energia potencial associada ao volume.

Vale salientar que esta Lagrangeana não pode ainda ser obtida de primeiros princípios. Sua validade é testada a posteriori. Outros autores propuseram Lagrangeanas alternativas, no entanto os resultados obtidos com as diferentes Lagrangeanas em diferentes sistemas têm reproduzido os mesmos resultados[14].

As equações de movimento de Euler-Lagrange podem ser obtidas através da relação

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{Q}} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial Q} \quad (3.9)$$

onde Q representa uma das variáveis dinâmicas, ou seja, posição (\mathbf{r}), velocidade (\mathbf{v}) e também as 9 componentes da matriz h .

A equação para a translação dos graus de liberdade é

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}_i} &= \sum_i \frac{d}{dt} (m_i h^t h \dot{\mathbf{s}}_i) = \sum_i \frac{d}{dt} (m_i \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial s_i} = - \sum_{i \neq j} \frac{\partial \phi_{ij}(r_{ij})}{\partial s_i} \\ &= -h^t \sum_{i \neq j} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_i} = -h^t \sum_{i \neq j} \frac{\partial \phi_{ij}(|r_{ij}|)}{\partial r_{ij}} = h^t \left(\sum_{i \neq j} f_{ij} \right) \\ &= h^t f_i. \end{aligned} \quad (3.10)$$

O que nos leva à expressão da segunda lei de Newton

$$\ddot{\mathbf{s}}_i = \sum_j \frac{1}{m_i} \frac{\partial \mathcal{V}(\mathbf{r}_{ij})}{\partial r_i} (\mathbf{h}^t)^{-1} - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}}_i \quad (3.11)$$

onde o segundo termo representa a correção surgida da mudança na forma da célula *DM*. Para o caso das condições de contorno fixas (\mathbf{h} constante), a Eq. (3.11) se reduz à Eq. (3.4).

As equações de movimento para os vetores da célula *DM* são obtidos de

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{h}}} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{h}},$$

dessa forma encontramos

$$\begin{aligned} M\ddot{\mathbf{h}} &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{h}} = \sum_i m_i (\mathbf{h} \dot{\mathbf{s}}_i)^t (\dot{\mathbf{s}}_i) - \sum_i \sum_{i < j} \frac{\partial \phi_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij}}{r_{ij}} (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j) - P_{ex} \frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{h}} \\ &= (\Pi - P_{ex} \delta) \sigma, \end{aligned} \quad (3.12)$$

onde

$$\Pi = \frac{1}{\Omega} \left(\sum_i m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i - \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{h}} \mathbf{h}^t \right) \quad (3.13)$$

$$\sigma = \frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{h}} = \Omega (\mathbf{h}^{-1t}) = \Omega (\mathbf{h}^{-1}) \quad (3.14)$$

e a velocidade das partículas é definida por¹

¹A expressão correta para a velocidade seria

$$\mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{r}}_i = \frac{d\mathbf{h}\mathbf{s}_i}{dt} = \dot{\mathbf{h}}\mathbf{s}_i + \mathbf{h}\dot{\mathbf{s}}_i$$

$$\mathbf{v}_i = h\dot{\mathbf{s}}_i.$$

A variação temporal da célula dada pela matriz h , Eq. (3.12), é definida pelo desequilíbrio entre a pressão externa p_{ex} (um parâmetro fixo da simulação) e o valor instantâneo do tensor stress Π (Eq. (3.13)).

mas, podemos aproximar a expressão considerando a relação

$$\dot{h}s_i \ll h\dot{s}_i$$

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

Capítulo IV

Potencial de Interação

A caracterização de um material em escala microscópica depende de uma descrição satisfatória das interações que ocorrem entre as partículas, já que é nessas interações que se encontra a essência das propriedades físicas do material (por exemplo sua estrutura cristalina, condução elétrica, térmica, módulos de elasticidade e diagrama de fases). Para isso, é muito importante escolher uma forma funcional que seja adequada ao sistema de interesse e que descreva como a energia potencial de um sistema de átomos depende das coordenadas dos átomos. Frequentemente, uma forma funcional simples é proposta para a função potencial e os parâmetros ajustados para reproduzir alguns dos dados experimentais ou teóricos. Essas são chamadas de funções potenciais empíricas ou semi-empíricas. Embora usemos esta oportunidade para discutir as funções potenciais no contexto das simulações clássicas, as mesmas considerações aplicam-se quando o movimento dos átomos e moléculas é tratado quanticamente.

Em princípio, dada a natureza de muitos-corpos do problema, o potencial de interação deve ser escrito como uma somatória de N termos

$$\mathcal{V}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_i \mathcal{V}_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} \mathcal{V}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} \mathcal{V}_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots$$

onde a primeira somatória representa o potencial de um-corpo, a segunda somatória é sobre as interações de pares, o terceiro termo descreve as contribuições de três-corpos, etc.. O termo de um-corpo é para o caso de quando um campo externo for aplicado (por exemplo, a interação com um campo elétrico externo, ou o potencial que descreve a parede de um recipiente). As interações de pares são, geralmente, as mais importantes e são repulsivas a curto alcance devido à repulsão das nuvens eletrônicas, e atrativas a longo alcance em função das interações de dipolo-dipolo. O termo de três-corpos se devem ao fato de as interação de pares dos átomos serem modificadas pela presença de um terceiro átomo.

Em 1978 Vashishta e Rahman[9] estudaram a natureza do movimento iônico no α -AgI usando o método de simulação por *DM*. AgI tem uma natureza diferente no sólido, na fase líquida e no processo de fusão, comparado com os haletos-alcalinos. Vashishta e Rahman construíram um potencial de pares efetivo que pode ser aplicado em diversos sistemas com grande êxito[15, 16, 17, 18, 19, 20]. A forma funcional do potencial é dada por[21],

$$\mathcal{V}_2(r_i, r_j) = \frac{H_{ij}}{r_{ij}^{\eta_{ij}}} + \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} e^{-\frac{r}{\lambda}} - \frac{D_{ij}}{2r_{ij}^4} e^{-\frac{r}{\xi}} - \frac{W_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (4.1)$$

com

$$H_{ij} = A_{ij} (\sigma_i + \sigma_j)^{\eta_{ij}} \quad (4.2)$$

e

$$D_{ij} = (\alpha_i Z_j^2 + \alpha_j Z_i^2) e^2. \quad (4.3)$$

O primeiro termo na Eq. (4.1) tem a forma do potencial repulsivo de Pauling[22], que leva em conta a sobreposição das nuvens eletrônicas dos átomos. A_{ij} e η_{ij} governam a força e a dureza, respectivamente, da repulsão e $\sigma_i + \sigma_j$ dá uma medida do tamanho dos íons. Nos materiais como os óxidos a estrutura cristalina é determinada principalmente pela distância ânion-ânion e ânion-cation e assim, o conhecimento da estrutura cristalina é suficiente para estimar o tamanho dos íons.

O segundo termo na Eq. (4.1) descreve a atração ou a repulsão coulômbica entre os íons carregados com as cargas efetivas Z_i e Z_j . O terceiro termo considera quando um íon é polarizado no campo de Coulomb de outro íon, que descreve a interação carga-dipolo induzido devido à grande polarizabilidade eletrônica dos íons. O último termo representa a interação do tipo Van der Waals (dipolo-dipolo). As blindagens nos termos de interação coulômbica e de carga-dipolo induzido são introduzidas a fim de evitar cálculos de longo alcance nestas interações.

Em nossos estudos desenvolvemos três conjuntos de parâmetros de potencial, um para cada composto a ser estudado. A obtenção de tais conjuntos de parâmetros não é trivial e tampouco simples de ser obtida e, requer um conhecimento prévio de alguns dados experimentais como parâmetro de rede, módulo volumétrico, constantes

elásticas, etc para "calibrar" a função potencial proposta. A "calibragem" dos conjuntos de parâmetros citados é, indubitavelmente, a tarefa mais trabalhosa e delicada de todo o processo de modelagem dos materiais que nos propusemos estudar.

Capítulo V

Implementação da Simulação

Em dinâmica molecular são calculadas explicitamente as forças entre partículas e seus movimentos, sendo este último através de um método de integração numérica adequado. Isto nada mais é do que integrar as equações de movimento de Newton para todas as partículas que constituem o sistema. O primeiro passo numa simulação de *DM* são as condições iniciais, que se constituem nas posições das partículas e suas velocidades. A integração numérica das equações de Newton adotada foi através do método de Velocity de Verlet[23], veja Apêndice A.

As equações de movimento são então discretizadas e a partir das posições e velocidades iniciais, é possível calcular as posições e velocidades das partículas em um intervalo de tempo (um passo de tempo) seguinte. Das novas posições, as forças são recalculadas e outros passos de tempo são feitos. O ciclo se repete inúmeras vezes até que o equilíbrio termodinâmico tenha sido alcançado.

O cálculo das forças interatômicas em uma simulação *DM* normalmente é a operação mais trabalhosa, haja vista que supomos que as forças entre as partículas são forças de pares. Se o sistema tem N partículas, então teremos no máximo $N(N-1)/2$ pares de partículas diferentes, cada um com uma força associada.

A simulação é então realizada basicamente em três etapas. Condições iniciais, evolução e equilíbrio do sistema e cálculo das médias estatísticas. Dadas as condições iniciais é necessário que o sistema evolua no tempo até atingir uma configuração de equilíbrio. Após ter alcançado o equilíbrio é feita uma evolução temporal onde são realizadas as medidas desejadas, e as trajetórias das partículas são armazenadas para serem utilizadas como condição inicial de uma nova simulação (ou novo ‘*loop*’).

Antes de apresentarmos os resultados do nosso estudo, precisamos fazer algumas considerações a respeito de como implementamos nosso sistema. Uma vez que as condições de contorno já foram descritas, veja Cap.3 , consideraremos as condições iniciais necessárias para poder começar a integrar as equações de movimento, isto é, as $3N$ posições e velocidades em um tempo inicial das partículas que formam o sistema.

5.1 Inicialização

A etapa da inicialização consiste em ler os parâmetros iniciais da simulação (por exemplo temperatura, pressão, densidade, magnetização, número de partículas) e colocar o sistema em uma configuração inicial. Para começarmos nossa simulação,

precisamos fornecer um conjunto de posições e velocidades iniciais. Normalmente, para as posições, consideramos uma estrutura cristalina (no nosso estudo, partimos de uma estrutura cristalina do tipo *NaCl* – duas redes *FCC*s entrelaçadas – para os três óxidos, veja Figura(5.1)). Para as velocidades iniciais das partículas, é possível iniciá-las todas com velocidades nulas, ou distribuí-las de forma a satisfazer a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann, para que a temperatura do sistema seja a temperatura inicial desejada para a simulação. Em nosso estudo utilizamos a última condição para as velocidades iniciais. Neste caso, as velocidades iniciais são escolhidas de maneira que a energia cinética total inicial seja igual a $\frac{3}{2}Nk_B T_1$, onde k_B é a constante de Boltzmann.

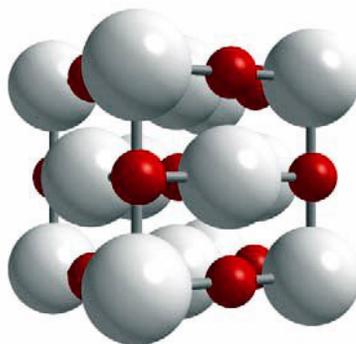


Figura 5.1: *Estrutura do tipo NaCl, duas redes FCC entrelaçadas.*

Para sistemas isolados o momentum linear total \mathbf{p} deve ser conservado, e é conveniente escolher as velocidades iniciais tais que $\mathbf{p} = 0$. Isto é conseguido subtraindo a velocidade do centro de massa das velocidades iniciais.

5.2 Escolha do passo de tempo

Os algoritmos de integração temporal se baseiam em métodos de diferenças finitas, nos quais o tempo é discretizado de maneira que a distância entre os pontos consecutivos tenha um valor fixo, Δt , chamado de passo de tempo. Conhecendo as posições e algumas de suas derivadas no instante t (os detalhes exatos dependem do algoritmo), o esquema de integração proporciona as mesmas quantidades no tempo posterior $t + \Delta t$. Iterando este procedimento, pode-se seguir a evolução do sistema para tempos grandes. É importante salientar que o uso de algoritmos de integração gera erros que estão associados à sua implementação:

⇒ Erros de truncamento: Devem-se à implementação de um algoritmo numérico para resolver um problema analítico. Em geral se baseiam em séries de Taylor truncadas em uma certa ordem, por isso o nome truncamento. São intrínsecos do algoritmo, e não dependem da implementação computacional.

⇒ Erros de arredondamento: São os erros devido à implementação do algoritmo (por exemplo, o número finito de dígitos usado na aritmética dos computadores).

O êxito de um algoritmo de integração depende da escolha do passo de tempo, Δt , utilizado em sua implementação. Em geral, heurísticamente, um passo de tempo muito pequeno reduzirá os erros de truncamento (aproximar-se-á mais de uma variável contínua), mas aumentará consideravelmente os erros de arredondamento (aumentará o número de cálculos). Em contra-partida, um passo de tempo excessivamente grande diminuirá os erros de arredondamento (poucos cálculos), mas aumentará excessiva-

mente os erros de truncamento (ter-se-á em conta o estado do sistema em intervalos de tempo muito distantes entre si para obter uma correta evolução). É por isso que, heurísticamente, exista um passo de tempo intermediário, no qual a combinação de ambos os erros se minimiza, e com o qual se deseja trabalhar. Tal escolha pode ser baseada no conhecimento prévio de alguma característica do sistema. Por exemplo, a frequência de Einstein pode ser calculada através de

$$\omega_E^2 = \frac{1}{3m} \langle \nabla^2 \mathcal{V} \rangle.$$

O passo de tempo deverá ser uma fração do período de tal oscilação. Por exemplo, $\Delta t = \frac{1}{10} \frac{1}{\omega_E}$.

Outra maneira é utilizar a equação de movimento e ter conhecimento de algumas grandezas características do sistema, como massa M , comprimento R e energia E_0 , para estimar o tempo característico \mathcal{T} do sistema, e conseqüentemente Δt , assim

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} &= -\nabla \mathcal{V} \\ M \frac{R}{\mathcal{T}^2} &= \frac{E_0}{R}, \end{aligned}$$

ou seja, o tempo característico do sistema será

$$\mathcal{T} = \sqrt{\frac{MR^2}{E_0}}.$$

É importante salientar que Δt deverá ser uma fração deste tempo característico. Em nossos estudos utilizamos o segundo método para determinar o passo de tempo de integração de $\Delta t = 2.177 \times 10^{-15} s$ e escolhemos o algoritmo de Velocity de Verlet

para integrar as equações de movimento, veja Apêndice A. Com tal passo de tempo, a energia total do sistema (ou entalpia, dependendo do ensemble utilizado) é conservada em uma parte em 10^5 após milhares de passos de tempo Δt .

5.3 O potencial

Geralmente ao se considerar potenciais de interação de curto alcance, como os utilizados no estudo em questão, é conveniente adotar um raio de corte, r_{cut} , no qual o potencial se torna nulo para distâncias superiores as do raio de corte adotado. No entanto, a introdução do raio de corte neste ponto cria uma descontinuidade tanto no potencial quanto na força. Esta descontinuidade faz com que a energia do sistema não seja conservada durante a simulação e pode provocar instabilidade na integração das equações de movimento. Para evitar esse problemas, o potencial deve ser modificado de maneira a aceitar as seguintes condições

$$\begin{cases} \mathcal{V} = 0 \\ \mathbf{F} = 0 \end{cases}, \text{ para } r \geq r_{cut}. \quad (5.1)$$

Isto pode ser conseguido adicionando um termo constante e um pequeno termo linear ao potencial[12].

$$\mathcal{V} = \begin{cases} \mathcal{V}(r_{ij}) - \mathcal{V}(r_{cut}) - (r_{ij} - r_{cut}) \left(\frac{d\mathcal{V}(r_{ij})}{dr_{ij}} \right) \Big|_{r_{ij}=r_{cut}}, & r_{ij} \leq r_{cut} \\ 0 & , r_{ij} > r_{cut} \end{cases}. \quad (5.2)$$

5.3.1 Método PR

O método de simulação de Parrinello-Rahman pode ser prontamente implementado se fizermos algumas considerações. A primeira seria especificar os valores para a pressão externa P_{ex} e para o parâmetro M que aparecem na Eq.(3.12). No caso do parâmetro M , não há nenhuma prescrição definitiva disponível para escolher seu valor. De acordo com a Eq.(3.12), o valor de M afeta a flutuação do volume real Ω . No entanto, M não dá nenhuma contribuição para as forças intermoleculares e, portanto, não pode afetar os valores das propriedades no equilíbrio, onde as médias das propriedades são executadas. O valor de M só afetará a taxa com que o sistema se aproxima do equilíbrio.

Com os valores especificados para P_{ex} e M , o próximo passo é escalar as posições e velocidades iniciais de acordo com a Eq.(3.6). Note, no entanto, que este escalonamento não deve aparecer no segmento do programa que calcula a força em cada partícula devido à interação com todas as outras. O potencial de pares aparece nas equações de movimento, Eqs. (3.11) e (3.12), restando somente a dependência nas posições relativas reais das partículas ($\mathbf{r} = \mathbf{h}\mathbf{s}$). Assim, esta parte do programa *PR* é igual a do programa (N, V, E) . Os resultados para as propriedades de equilíbrio dependerão somente do potencial e das posições relativas.

Uma vez que as forças $F_i = \sum_j (-dV/dr_i)$ são determinadas durante um dado passo de tempo, então um único ‘loop’ sobre as N partículas é necessário para incluir os termos adicionais que aparecem nas Eqs. (3.11) e (3.12).

A última consideração a ser feita é a transformação, a cada passo de tempo, dos novos valores das coordenadas escaladas para as coordenadas reais (r_i). Isto se faz necessário somente se estamos interessados em calcular as propriedades do sistema.

Capítulo VI

Discussão e Resultados

A determinação da estrutura dos materiais foi, por muito tempo, objeto exclusivo de estudo experimentais. Com o advento dos métodos de simulação computacional foi possível estudar, com maior riqueza de detalhes, materiais de grande importância tecnológica, bem como sistemas a condições termodinâmicas extremas. Isto possibilitou a tentativa de compreender a natureza dos materiais e por conseguinte a física por trás das transições de fase. Neste contexto, os óxidos alcalinos terrosos desempenham um papel de destaque, pois são um caso típico para a compreensão das ligações iônicas de óxidos e também são materiais fundamentais para a ciência industrial. Suas propriedades elásticas são importantes para os estudos do manto terrestre, pois é daí que saem as observações e informações mais precisas sobre as propriedades do manto terrestre.

Tabela VI.1: *Valores experimentais (referências [24, 25]) e resultados da simulação por Dinâmica Molecular (DM) do parâmetro de rede, constantes elásticas, módulo volumétrico, energia de coesão e temperatura de fusão para os óxidos de cálcio (CaO), de estrôncio (SrO) e de bário (BaO) na estrutura NaCl.*

<i>CaO</i>	Experimental	DM
Parâmetro de Rede (nm)	0.4811	0.4811
Constantes Elásticas (GPa)		
C_{11}	220.53 – 221.89	228.3
C_{12}	57.67 – 57.81	54.0
C_{44}	80.03 – 80.32	56
Módulo Volumétrico (GPa)	110.00 – 112.50	112.00
Energia de Coesão (eV/N)	5.503	6.79
Ponto de Fusão (K)	3173	3505 ± 433
<i>SrO</i>	Experimental	DM
Parâmetro de Rede (nm)	0.516	0.516
Constantes Elásticas (GPa)		
C_{11}	173.54 – 175.47	165.6
C_{12}	47.15 – 49.08	52.4
C_{44}	55.87	52.6
Módulo Volumétrico (GPa)	91.0 – 91.21	90.0
Energia de Coesão (eV/N)	5.2	3.39
Ponto de Fusão (K)	2932	1257 ± 447
<i>BaO</i>	Experimental	DM
Parâmetro de Rede (nm)	0.55392	0.55392
Constantes Elásticas (GPa)		
C_{11}	124.4 – 126.14	126.30
C_{12}	48.69 – 50.03	49.20
C_{44}	33.68	40.2
Módulo Volumétrico (GPa)	69.00 – 75.40	74.0
Energia de Coesão (eV/N)	5.064	3.803
Ponto de Fusão (K)	2286	1600 ± 10

6.1 Detalhes das Simulações

Em nossos estudos, as simulações computacionais foram realizadas em três sistemas compostos por 1728 átomos, dos quais 864 átomos são de um elemento da família $2A$ ($Me = Ca, Sr$ ou Ba) e 864 átomos são de oxigênio (O). Para os três sistemas estudados, os átomos foram dispostos numa caixa cúbica interagindo via potencial de Vashishta-Rahman, Eq.(4.1). Os expoentes η_{ij} , com ij sendo as espécies de átomos, foram adotados como 11, 9 e 7 para todos os sistemas. Escolha essa baseada em outros trabalhos [15, 16, 20] que usaram a mesma função potencial utilizada em nossos estudos.

Os valores experimentais dos parâmetros de redes, constantes elásticas, módulos volumétricos e temperaturas de fusão foram usados para calibrar o potencial de interação para os três materiais a $T = 0 K$, e os resultados da simulação reproduzem de forma satisfatória esses valores. A comparação entre os valores experimentais e os valores obtidos via simulações DM estão dispostos na Tabela (VI.1).

As blindagens nas interações de Coulomb e de carga-dipolo induzido foram introduzidos para evitar os cálculos de longo alcance nessas interações e os alcances, assim como os outros parâmetros utilizados para os três materiais estão dispostos na Tabela (VI.2). O truncamento do potencial foi feito em ($r_{cut} =$) 7.5 \AA , 10.0 \AA e 9.0 \AA para os óxidos de cálcio (CaO), estrôncio (SrO) e bário (BaO), respectivamente. Após calibrar os conjuntos de parâmetros do potencial para os materiais, Tabela (VI.2), esses mesmos conjuntos de parâmetros do potencial foram fixados para dar início, de

fato, às simulações dos materiais.

Tabela VI.2: *Parâmetros usados no potencial de interação de Vashishta-Rahman, Eq. (2), para o CaO, SrO e BaO (energia em ergs e distâncias em nanometros).*

	Ca-Ca	Ca-O	O-O
$H_{\alpha\beta}$	6.025×10^{-10}	3.2829×10^{-9}	2.8526×10^{-9}
$Z_{\alpha\beta}$	$2.0736e^2$	$2.0736e^2$	$2.0736e^2$
$D_{\alpha\beta}$	0	$6.22e^2$	$12.44e^2$
$W_{\alpha\beta}$	0	0.95872×10^{-10}	0
$\eta_{\alpha\beta}$	11	9	7
$\lambda = 0.5$ nm	$\zeta = 0.275$ nm	$r_{cut} = 0.75$ nm	
	Sr-Sr	Sr-O	O-O
$H_{\alpha\beta}$	5.562×10^{-10}	2.627×10^{-9}	2.148×10^{-9}
$Z_{\alpha\beta}$	$1.115136e^2$	$1.115136e^2$	$1.115136e^2$
$D_{\alpha\beta}$	$0e^2$	$3.345e^2$	$6.6908e^2$
$W_{\alpha\beta}$	0	0.35378×10^{-10}	0
$\eta_{\alpha\beta}$	11	9	7
$\lambda = 0.55$ nm	$\zeta = 0.275$ nm	$r_{cut} = 1$ nm	
	Ba-Ba	Ba-O	O-O
$H_{\alpha\beta}$	2.25×10^{-9}	8.808×10^{-9}	6.638×10^{-9}
$Z_{\alpha\beta}$	$1.0e^2$	$1.0e^2$	$1.2770e^2$
$D_{\alpha\beta}$	$0e^2$	$3e^2$	$6e^2$
$W_{\alpha\beta}$	0	5.7163×10^{-10}	0
$\eta_{\alpha\beta}$	11	9	7
$\lambda = 0.60$ nm	$\zeta = 0.275$ nm	$r_{cut} = 0.9$ nm	$e =$ carga do elétron

Em tais simulações os sistemas foram inicializados na estrutura *NaCl*, no ensemble isobárico-isoentálpico (N, P, H), e a temperatura foi mantida constante a 300 *K* através do escalonamento das velocidades a cada 100 passos de tempo. As condições periódicas de contorno foram aplicadas e as equações de movimento foram integradas com um passo de tempo de $\Delta t = 2.177 \times 10^{-15}$ s, usando o algoritmo de Velocity de Verlet, veja Apêndice A.

Nas Figura(6.1) e (6.2)podemos ver, respectivamente, as funções correlações de pares, com seus picos caracterizando as redes cristalinas, tipo *NaCl*, para os três ma-

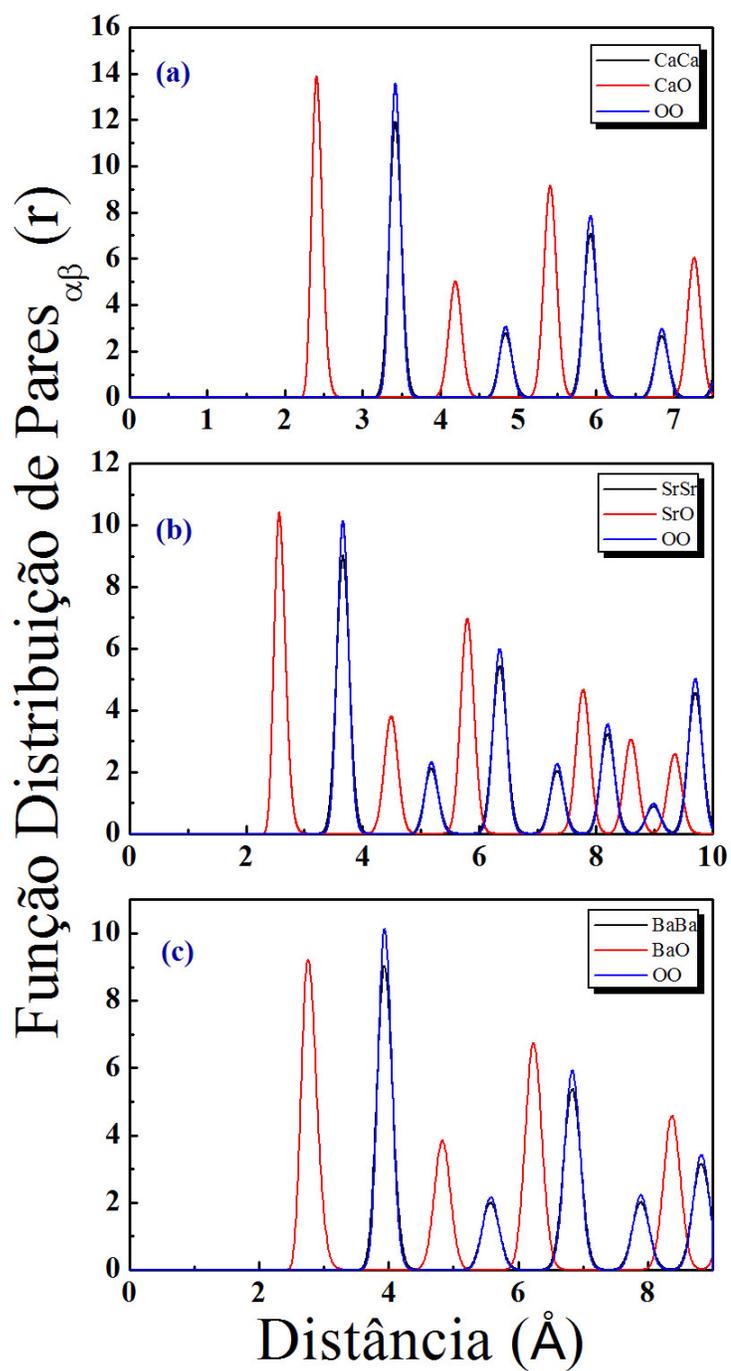


Figura 6.1: Função de distribuição de pares à $T = 300\text{ K}$ para os óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário.

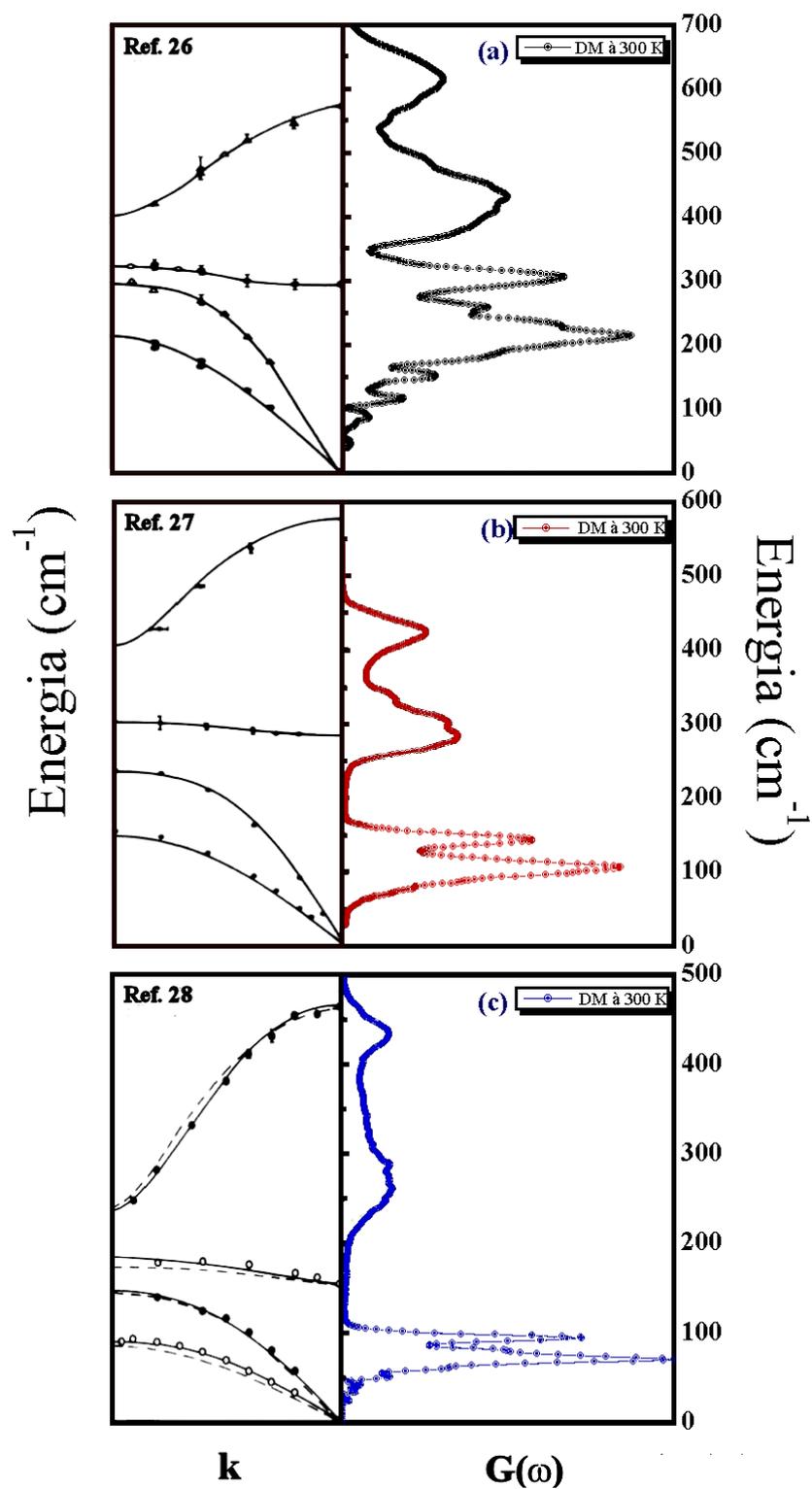


Figura 6.2: Comparação entre as curvas de dispersão com as densidades de estados vibracionais à $T = 300\text{ K}$ para os óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário.

teriais e as densidades de estados vibracionais $G(\omega)$ obtidas por dinâmica molecular comparadas com as curvas de dispersão experimentais, todas calculadas a $T = 300 K$. Os resultados obtidos por *DM* estão em bom acordo com os resultados experimentais, ou seja reproduzem corretamente as frequências das bandas acústica e óptica. O ‘*shift*’ nos valores absolutos das frequências entre os métodos pode ser atribuído aos efeitos de temperatura, pressão ou mesmo do tamanho da caixa de simulação sobre o espectro vibracional.

Após a configuração inicial ter sido gerada para cada composto, dois estudos foram realizados nos sistemas: (1) O estudo da dependência da temperatura, e consequentemente a observação das transições sólido-líquido e (2) o estudo de aplicação de pressão, com o intuito de estudar as transformações de fase estrutural. Nas seções seguintes descreveremos detalhadamente tais estudos e faremos uma abordagem integrada dos três materiais estudados neste trabalho.

6.2 Estudo da Dependência da Temperatura

Em tal estudo, após a inicialização os sistemas foram mantidos à pressão zero e aquecidos com incrementos de temperatura de $\Delta T = 100 K$ até $4600 K$, $3100 K$ e $2500 K$ para o *CaO*, *SrO* e *BaO* respectivamente. Cada aplicação de temperatura foi feita sobre 10000 passos de tempo, seguidos por mais 10000 passos de tempo de termalização e as médias estatísticas foram feitas sobre mais 10000 passos de tempo. Os processos de aplicação de temperatura bem como as termalizações foram feitos no

ensemble isobárico-isoentálpico (N, P, H) e os cálculos das médias estatísticas foram realizados no ensemble microcanônico (N, V, E) .

A Figura(6.3) mostra as curvas da energia por átomo como função da temperatura, onde tanto os processos de aquecimento como os de resfriamento foram feitos a uma taxa de $4.59 K/ps$ para os três materiais. As descontinuidades nas curvas, no processo de aquecimento, em torno de $4300 K$, $1700 K$ e $1900 K$ caracterizam a transição de fase sólido-líquido para os materiais CaO , SrO e BaO , respectivamente. A transição de fase reversa, processo de resfriamento, foi calculada para determinarmos a temperatura média de transição de fase sólido-líquido para cada material. Para o óxido de bário (BaO), a transição de fase reversa não ocorreu com a taxa de resfriamento empregada em nossos estudos. Uma explicação para isso seria o fato do átomo de bário ser muito "pesado", o que necessitaria de uma taxa de resfriamento muito pequena para que os átomos do sistema pudessem voltar às suas posições de equilíbrio. Na Figura(6.3) podemos notar também que as temperaturas de fusão obtidas através da DM estão abaixo das temperaturas de fusão experimentais. Os valores dos coeficientes volumétricos de expansão térmica estão dispostos para cada material na Tabela(VI.3).

Das trajetórias no espaço de fase obtidas pelas simulações por DM determinamos as funções de distribuição de pares, mostradas na Figura(6.4), que fornece as distâncias de ligação entre os pares de átomos. A partir das funções de distribuição de pares foi possível estudar a dependência das amplitudes de oscilação (Δx) dos átomos em

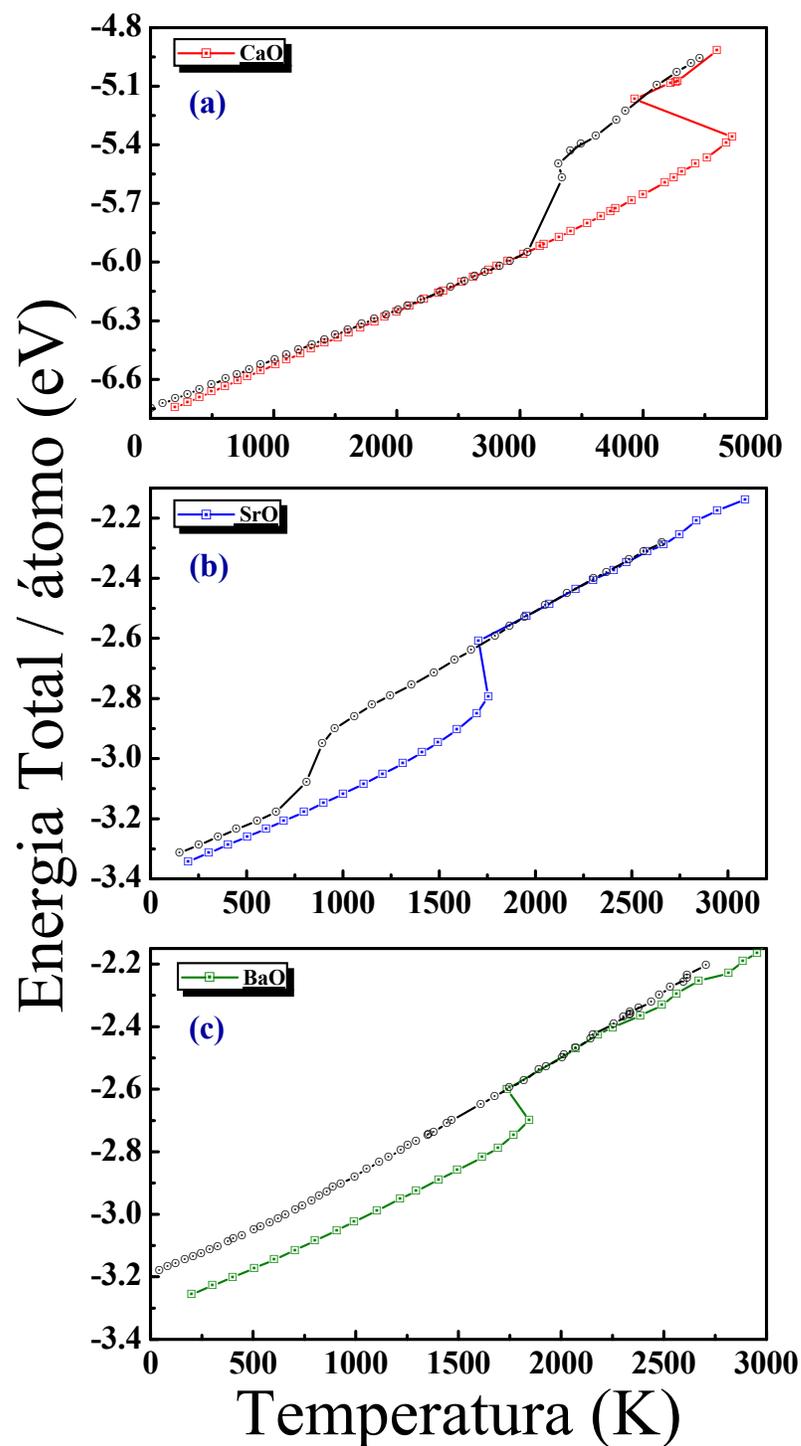


Figura 6.3: Energia por átomo como função da temperatura para os óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário. As discontinuidades indicam a transição de fase sólido-líquido e as curvas em preto representam o resfriamento para cada material.

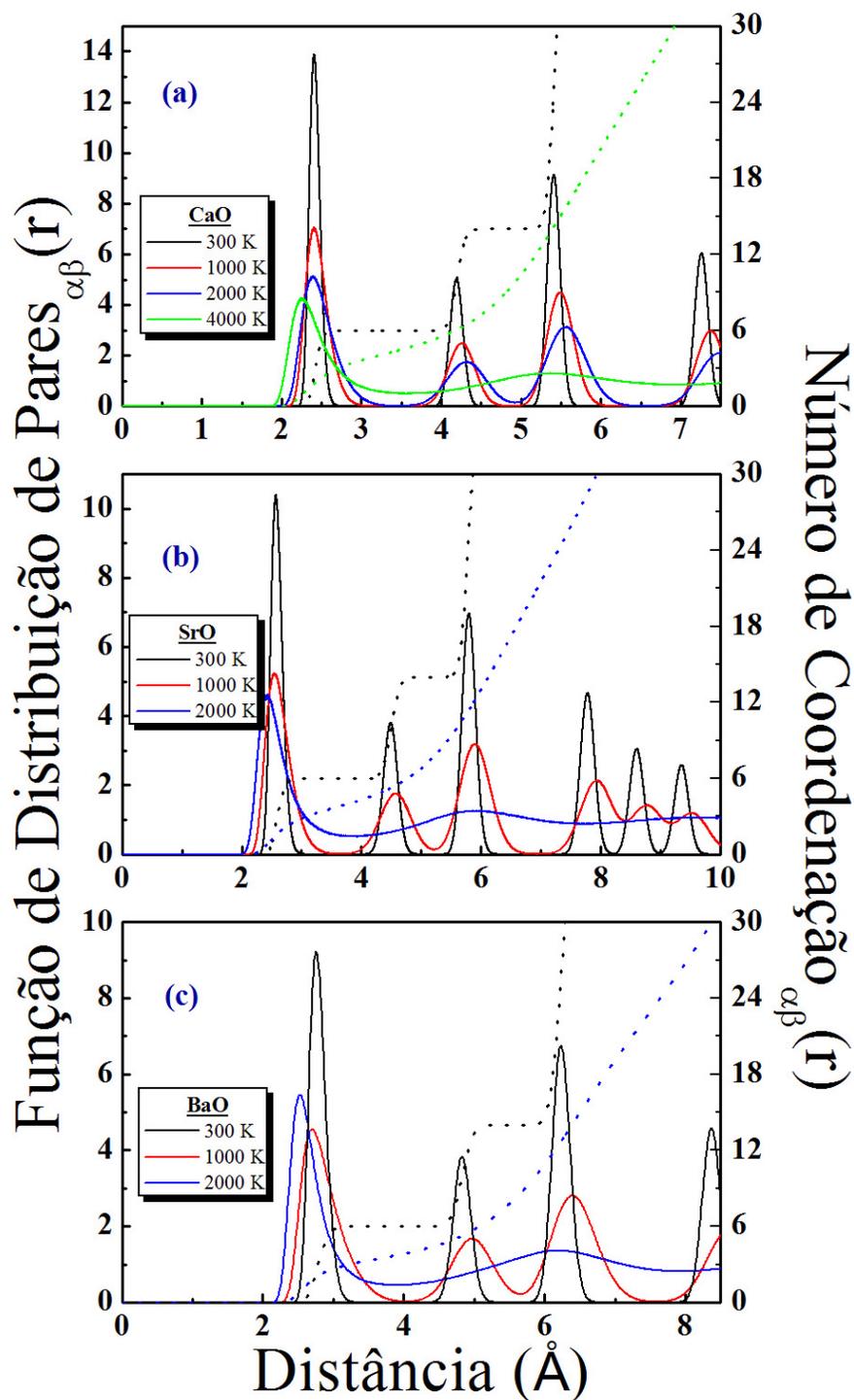


Figura 6.4: Função de distribuição de pares em diferentes temperaturas para os óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário. As curvas em preto representam os materiais em suas formas cristalinas. Conforme a temperatura aumenta os picos característicos são destruídos denotando a quebra das correlações, sobrando somente a correlação de primeiro vizinho característica dos líquidos.

função da temperatura e conseqüentemente determinar o comportamento do fator de Debye-Waller[29] dinâmico, dado por

$$D(T, P) = \exp[-2M(T, P)] = \exp\left[\frac{-4\pi^2(\Delta x)^2}{3d^2}\right],$$

onde d é a distância interplanar numa dada direção. Os valores do quadrado da amplitude, $(\Delta x)^2$, para os materiais estão dispostos na Tabela(VI.3).

Tabela VI.3: *Coefficientes térmicos de expansão volumétrica obtidos pela aproximação linear na região de baixas temperaturas e dependência dos coeficientes do fator de Debye-Waller com a temperatura e pressão para os óxidos de cálcio (CaO), estrôncio (SrO) e bário (BaO).*

	Coefficiente exp. térmica, DM	volumétrico de γ ($10^{-5} K^{-1}$) Experimental	$\left(\frac{\partial(\Delta x)^2}{\partial T}\right)_P$ ($10^{-5} nm^2 K^{-1}$)	$\alpha_{(\Delta x)^2}$ (GPa^{-1})
<i>CaO</i>	6.7	3.94	8.87	0.0444
<i>SrO</i>	6.0	4.1	14.45	0.0428
<i>BaO</i>	9.7	3.84	0.17	0.037

Os efeitos da temperatura sobre a densidade de estados vibracionais (efeitos anarmônicos) podem ser vistos na Figura(6.5), onde estão dispostas as $G(\omega)$ para quatro temperaturas diferentes. A "suavização" e a sobreposição das bandas acústicas e ópticas estão corretamente descritas pela simulação *DM*. Tais comportamentos se devem ao fato do aumento da temperatura do sistema implicar em um "amolecimento" dos modos, isto é, os picos deslocam-se para frequências menores, o que é normalmente observado na maioria dos materiais. Através de uma aproximação linear sobre a dependência dos picos principais da $G(\omega)$ com a temperatura podemos obter os coeficientes de frequência com a temperatura $\left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_P$ para cada máximo (pico). Tais valores podem ser observados na Tabela(VI.4).

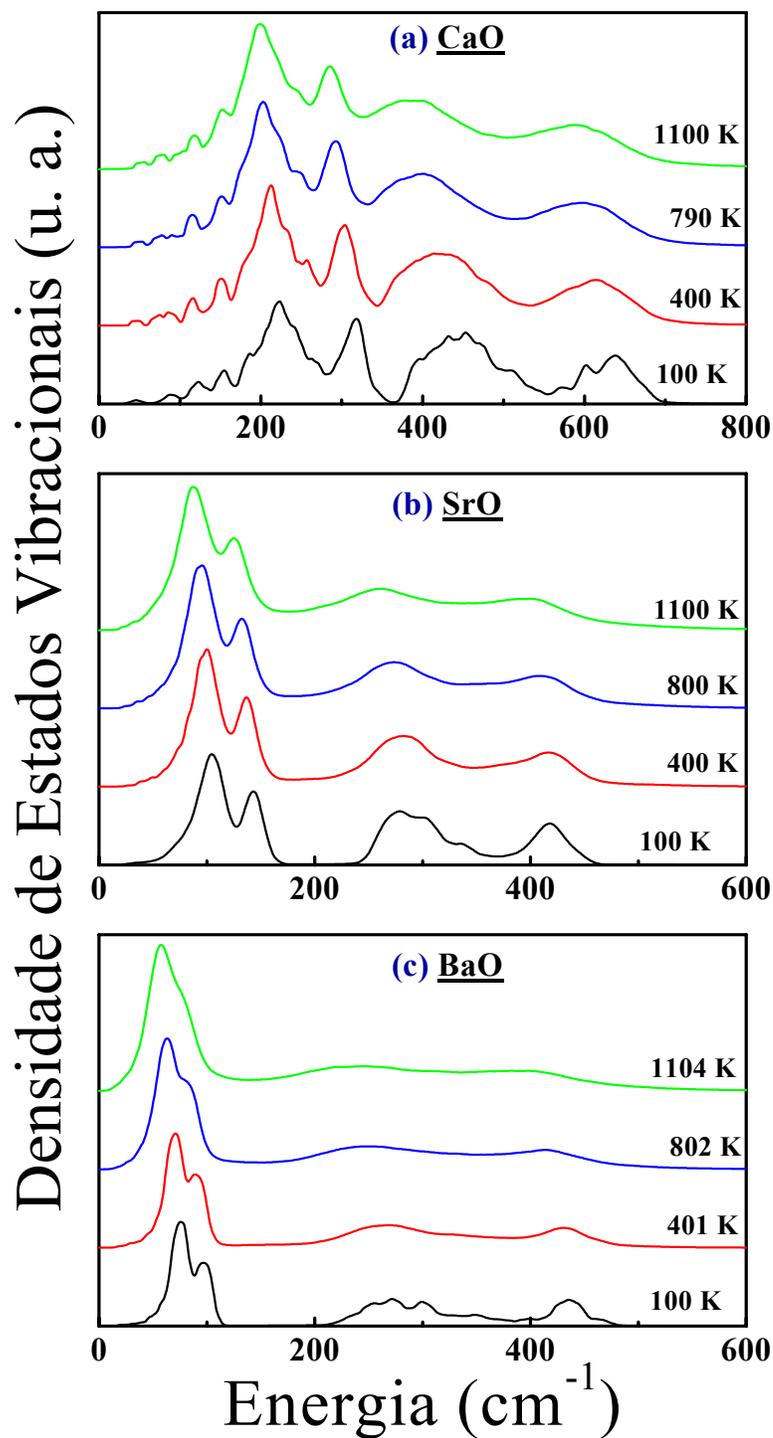


Figura 6.5: Efeitos da temperatura sobre a densidade de estados vibracionais dos óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário, à pressão igual a zero.

Tabela VI.4: Coeficientes de frequência com a temperatura para os quatro máximos principais da densidade de estados vibracional para os óxidos de cálcio (CaO), estrôncio (SrO) e bário (BaO) na estrutura cristalina do tipo $NaCl$.

CaO				
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4
ω (cm^{-1})	274	356	510	688
$(\frac{\partial\omega}{\partial T})_P$ ($cm.K$) ⁻¹	-0.023	-0.035	-0.072	-0.052
SrO				
	106	142	284	423
ω (cm^{-1})	106	142	284	423
$(\frac{\partial\omega}{\partial T})_P$ ($cm.K$) ⁻¹	-0.016	-0.014	-0.006	-0.005
BaO				
	86	121	253	289
ω (cm^{-1})	86	121	253	289
$(\frac{\partial\omega}{\partial T})_P$ ($cm.K$) ⁻¹	-0.018	-0.024	-0.027	-0.019

6.3 Estudo da Dependência da Pressão

Todos os óxidos discutidos neste trabalho são estáveis na estrutura B1(*NaCl*), duas *FCCs* entrelaçadas, à temperatura e pressão normais. Entretanto quando aplicamos pressão, tais óxidos sofrem transições de fase estrutural, como mostrado esquematicamente na Figura(6.6). Podemos observar que para o *CaO* e *SrO* a transição da fase estrutural acontece da fase B1(*NaCl*) para a fase B2(*CsCl*), estrutura *BCC*, (Figura6.6a). As pressões de transição de fase B1 \rightarrow B2 para o *CaO* e o *SrO* são muito bem relatadas na literatura e têm os valores de 50 – 70 *GPa* [30, 31, 32, 33, 34, 35] e 36 *GPa* [36, 37, 32, 33, 34, 35], respectivamente. Na fase B1, os cátions e os ânions estão em sítios octaédricamente coordenados, ou seja, possuem o número de coordenação igual a 6 e na fase B2 os cátions e ânions estão em sítios simétricos de coordenação 8.

Para o *BaO*, a maioria dos estudos teóricos sobre as transições de fase estrutural tiveram como foco a transição B1 \rightarrow B2, porém dois trabalhos teóricos investigaram a seqüência B1 \rightarrow B8 \rightarrow B2-d \rightarrow B2 proposta pelos experimentais. Um usou cálculos de ondas planas [38], e o segundo usou o modelo de potencial interatômico (AIM) [39]. Weir *et al.* [40] e Liu *et al.* [41] propuseram que o *BaO* tem ao menos duas transições de fase estrutural observadas experimentalmente, B1(*NaCl*) \rightarrow B8(*NiAs*) e a B8(*NiAs*) \rightarrow B2-d(*PH₄I*), Figura(6.6), que acontecem em torno de 10 e 15

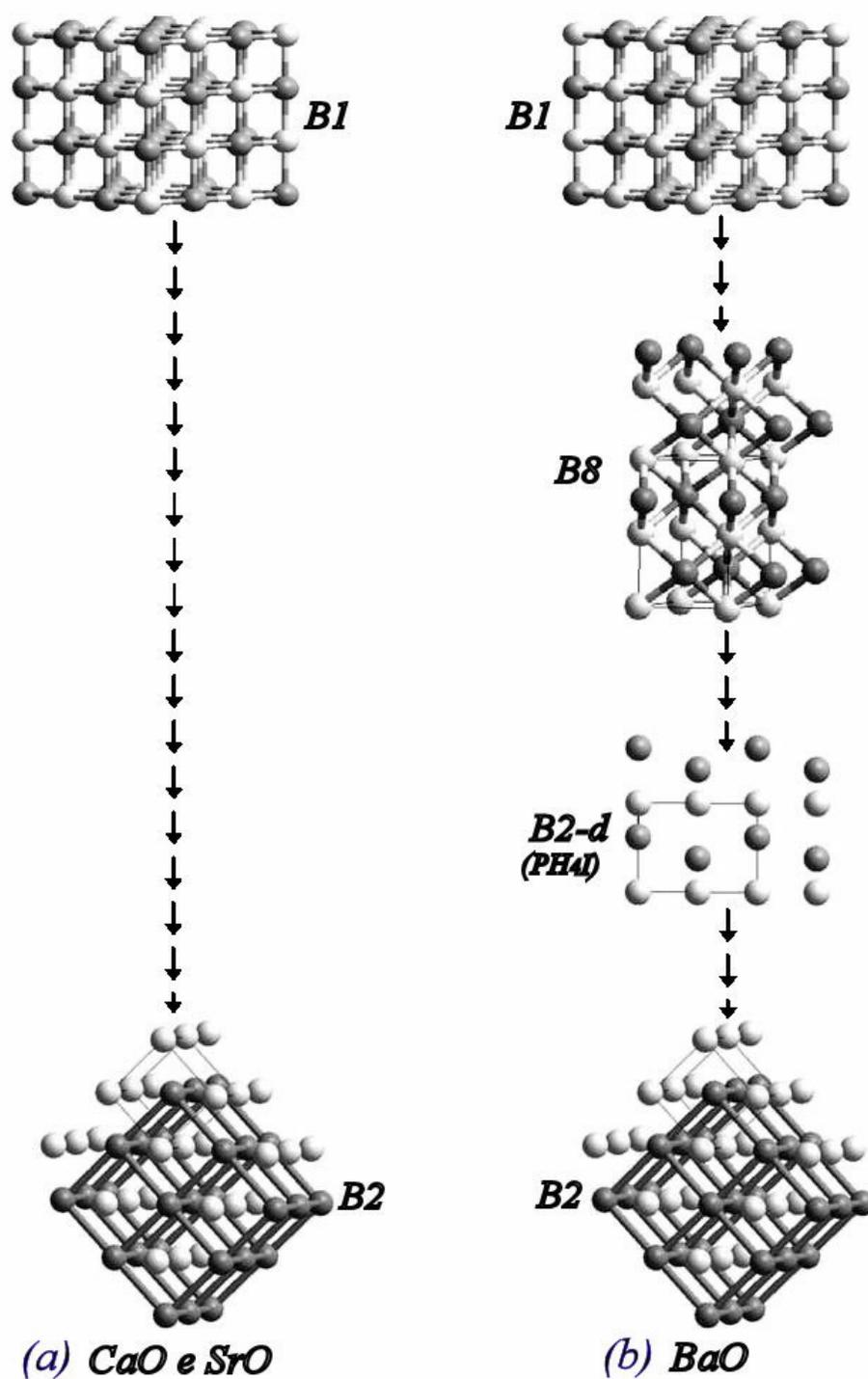


Figura 6.6: *Transição de fase estrutural propostas para o (a) CaO e SrO; (b) BaO. As setas indicam o aumento de pressão.*

GPa , respectivamente, e eventualmente uma terceira transição entre as estruturas $B2-d(PH_4I) \rightarrow B2(CsCl)$ em pressões acima de $100 GPa$. Tal fase poderia ser obtida de duas maneiras: (i) via uma transição de fase abrupta (primeira ordem) ou (ii) via uma evolução gradual (segunda ordem) da estrutura $B2-d(PH_4I)$ até alcançar a simetria da fase $B2(CsCl)$.

Como já foi dito, na fase $B1(NaCl)$ os cátions e ânions possuem o número de coordenação igual a 6. Na fase $B8(NiAs)$, estrutura hexagonal, os ânions continuam coordenados octaetricamente, mas os cátions se ordenam em sítios bi-piramidais ainda que com seis ânions vizinhos mais próximos. Na fase $B2-d(PH_4I)$, estrutura tetragonal, os cátions são coordenados preferencialmente por oito ânions, dos quais quatro estão ligeiramente mais perto dos cátions do que os outros quatro. No entanto, se a pressão aumenta, as distâncias ânion-cátion se aproximam daquelas da estrutura $B2(CsCl)$.

Com o intuito de estudar tais transições de fase estrutural, demos início às nossas simulações. Primeiramente fizemos o estudo da energética dos sistemas, cálculo estático a $T = 0 K$, e observamos a sequência de fases. Tal fato nos possibilitou calcular a pressão estática de transição de fase para cada composto e compará-las com os resultados obtidos em estudos experimentais. Em seguida, fizemos o cálculo dinâmico com a aplicação de pressão nos sistemas. Nas seções seguintes descreveremos com mais detalhes os estudos estático e dinâmico.

6.3.1 Cálculo Estático

O cálculo da variação da energia total por átomo como função do volume por átomo, para cada composto em suas formas alotrópicas é mostrado na Figura(6.7). Tal cálculo possibilita estudar a estabilidade das diferentes estruturas cristalinas, bem como a sequência das transições de fase estrutural. Além disso, podemos estimar a pressão de transição (*estática*) de uma fase para outra através do cálculo das tangentes comuns¹ traçadas entre as estruturas cristalinas.

A pressão de transição (*estática*) também pode ser obtida através do cálculo da entalpia² por átomo como função da pressão aplicada, veja Figura (6.8). O ponto onde as curvas se interceptam caracteriza a pressão de transição de uma fase estrutural para outra. A pressão de transição estática da fase B1 para a fase B2 observada é de 71.5 GPa e 34 GPa para os óxidos de cálcio (*CaO*) e estrôncio (*SrO*), respectivamente. Estes valores estão em bom acordo com os resultados experimentais [30, 42]. Para o óxido de bário (*BaO*), o potencial de interação proposto descreve corretamente a sequência de fases B1(*NaCl*) → B8(*NiAs*) → B2-d(*PH₄I*) → B2(*CsCl*), do ponto de vista energético. No entanto, apesar da sequência estar correta, com o potencial proposto o mínimo de energia não ocorre na densidade esperada para

¹A derivada da energia total com relação ao volume nos fornece a pressão $P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,T}$ e a tangente comum entre as estruturas cristalinas fornece a pressão de transição de fase estrutural.

²O estudo da entalpia H surge durante a análise da primeira lei da Termodinâmica e, neste caso, relaciona a energia interna com o produto pV , ou seja,

$$H = E + pV$$

onde p é a pressão aplicada, V o volume ocupado pelo sistema sob a pressão p e E é a energia interna do sistema.

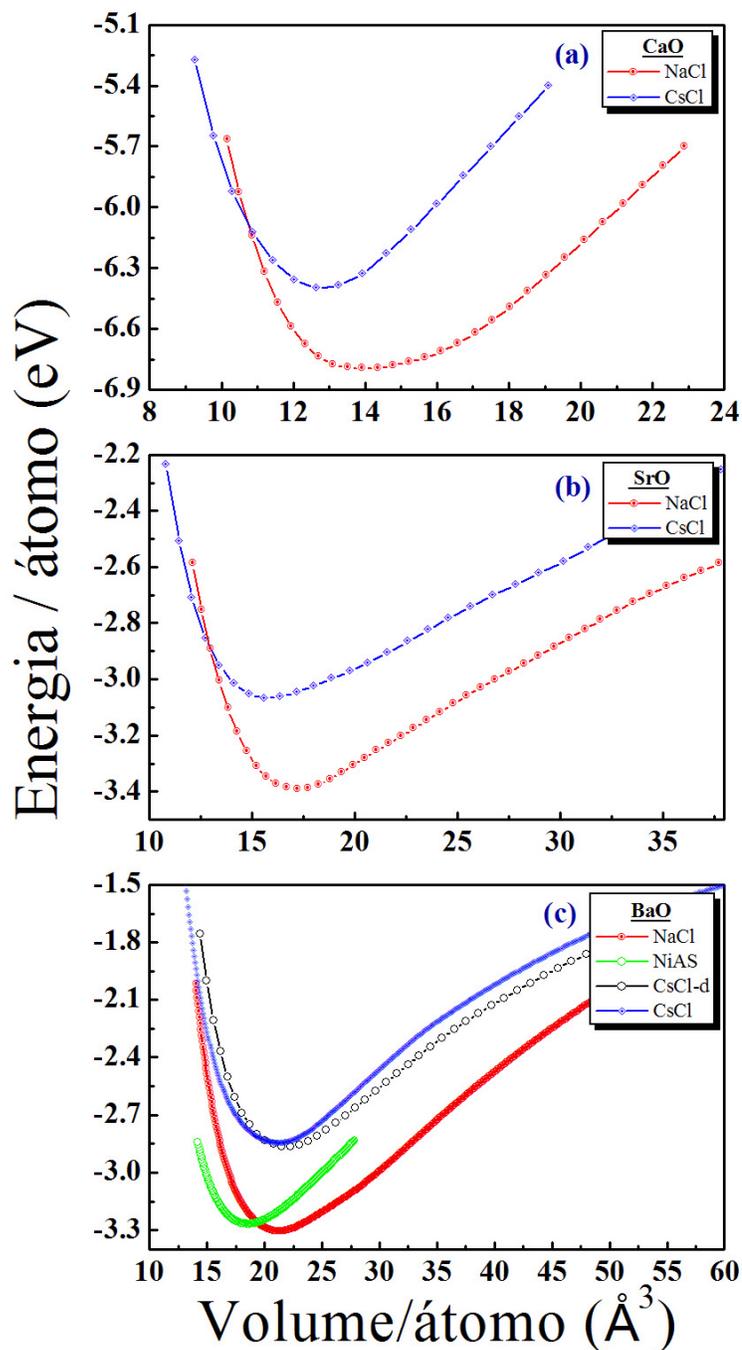


Figura 6.7: Curva da energia por átomo versus volume por átomo, a $T = 0 \text{ K}$, nas fases B1(NaCl) e B2(CsCl) para os óxidos de (a) cálcio e (b) estrôncio. Para o (c) óxido de bário as curvas representam as fases B1(NaCl), B8(NiAs), B2-d(NH_4P) e B2(CsCl). Através do método da tangente comum foi possível calcular a pressão estática de transição de fase de 71.5 GPa e 34 GPa para o CaO e SrO, respectivamente. Para o BaO, a pressão de transição entre as fases B1 e B2 é de 105 GPa.

as fases intermediárias B8(*NiAs*) e B2-d(*PH₄I*). Dessa forma, o cálculo da pressão estática de transição de fase só foi possível entre as fases B1(*NaCl*) e B2(*CsCl*) cuja pressão estática de transição é dada em torno de 105 *GPa*, resultado que está em boa concordância com os resultados experimentais[40], porém para as fases intermediárias não foi possível determinar uma pressão de transição pois as formas alotrópicas encontram-se em estados inacessíveis a qualquer transição de fase estrutural.

As curvas da energia por átomo em função do volume por átomo nos fornecem outras propriedades de nosso interesse como por exemplo, através do ajuste da equação de estados de Murnaghan³[43] podemos obter a energia de coesão, o módulo volumétrico e a sua primeira derivada para cada forma alotrópica de cada composto. Esses resultados podem ser comparados diretamente com os resultados experimentais e estão resumidos na Tabela(VI.5).

³A equação de Murnaghan é dada por

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] + E(V_0)$$

com B_0 sendo o módulo volumétrico, B'_0 a derivada do módulo volumétrico, V_0 o volume inicial e $E(V_0)$ a energia do sistema no estado inicial.

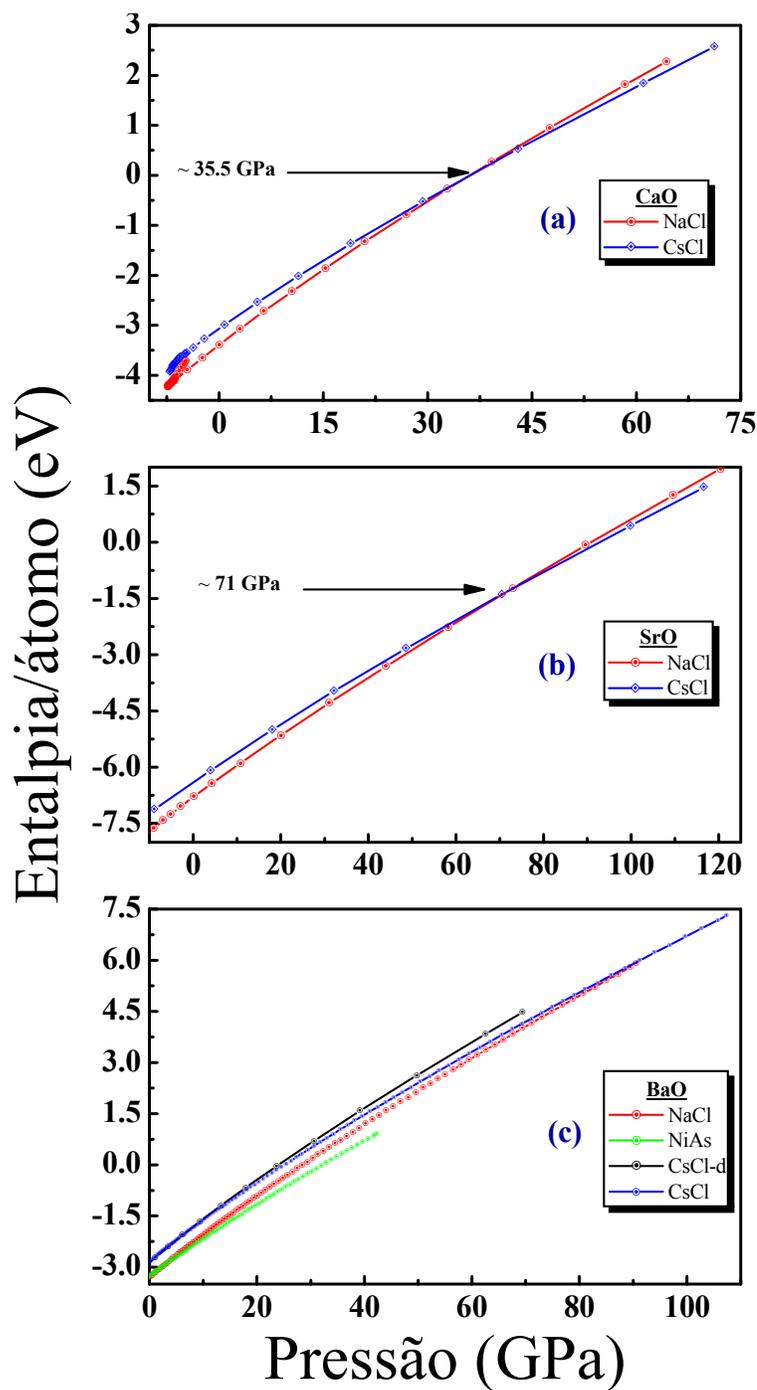


Figura 6.8: Cálculo da entalpia como função da pressão. A interseção das curvas que caracterizam as formas alotrópicas nas figuras (a) e (b) denota a pressão estática de transição de fase estrutural em 71.5 GPa e 34 GPa para os óxidos de cálcio (CaO) e estrôncio (SrO), respectivamente. Na figura (c) podemos notar que a pressão de transição de fase estrutural entre as fases B1 e B2 é de 105 GPa. As fases intermediárias encontram-se em estados inacessíveis

6.3.2 Cálculo Dinâmico

Para as simulações com aplicação de pressão externa, os sistemas foram aquecidos até 1000 K , com pressão zero, e a partir daí a temperatura foi mantida constante, através do escalonamento de temperatura a cada 100 passos de tempo, por todo o resto da simulação. O processo de aplicação de pressão foi então iniciado, a um incremento de $\Delta P = 5\text{ GPa}$, até atingir a pressão de 240 GPa e 100 GPa para os óxidos de cálcio (CaO) e estrôncio (SrO), respectivamente. Para cada aplicação de pressão deixou-se o sistema evoluir por 10000 passos de tempo, seguidos por mais 10000 passos de tempo para o sistema completar seu equilíbrio termodinâmico e mais 10000 passos de tempo, no ensemble microcanônico (N, V, E), para o cálculo das médias estatísticas das propriedades desejadas. Para o óxido de bário (BaO), os tempos gastos na aplicação de pressão, no tempo para o sistema entrar em equilíbrio e nas médias estatísticas foram os mesmos empregados para os óxidos de cálcio (CaO) e estrôncio (SrO), porém o incremento de pressão foi de $\Delta P = 2\text{ GPa}$ e a aplicação de pressão foi realizada até 250 GPa .

Enquanto perduraram os processos de aplicação de pressão, foi possível analisar a evolução temporal dos lados da caixa de simulação de cada composto e, por conseguinte, o momento exato em que aconteceram as transformações de fase estrutural, Figura(6.9). Em tal figura podemos observar o comportamento da caixa de simulação,

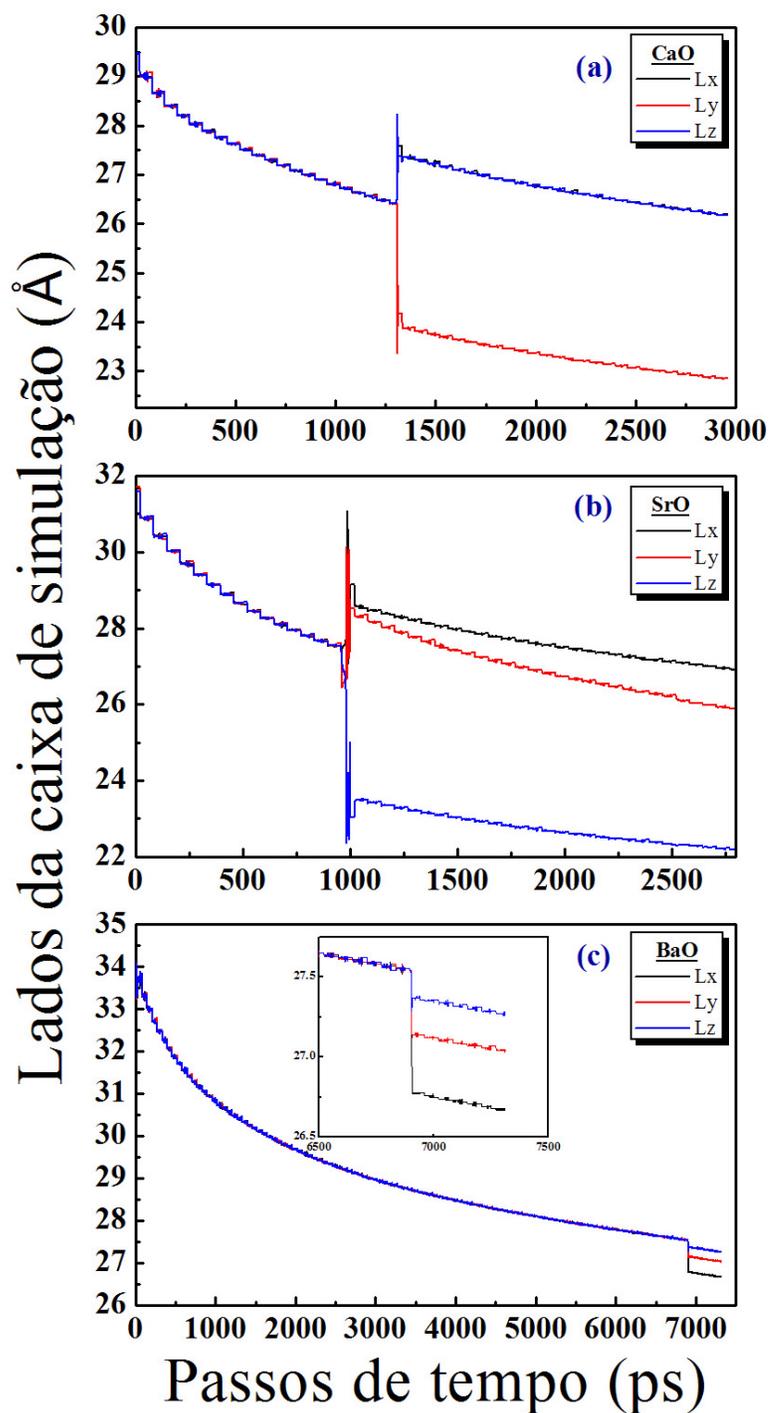


Figura 6.9: Mudança nos vetores da caixa de simulação com o tempo. A decomposição dos ângulos e lados da caixa de simulação se dá no momento da transformação de fase da estrutura $B1(NaCl)$ para a $B2(CsCl)$ para os óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário.

com cada "degrau" correspondendo a um incremento de pressão, e a decomposição dos lados caracterizando o momento em que os compostos sofreram a mudança de fase, que foi em torno de 100 *GPa* e 90 *GPa* para o *CaO* e *SrO*, respectivamente. Na Figura(6.9) *c* podemos notar a decomposição dos lados da caixa de simulação para sistema (*BaO*) em pressões acima de 220 *GPa*.

Tais resultados podem ser confirmados pelas distâncias de ligação, *cations – cations*, *cation – ânion* e *ânion – ânion*, como função da pressão aplicada. As Figuras(6.10), (6.11) e (6.12) mostram a função de distribuição de pares e o número de coordenação para os três compostos em baixas e altas pressões. Nas Figuras(6.10) *a* e (6.11) *a* podemos ver explicitamente a compressão elástica, ou seja, os picos que caracterizam as distâncias de ligação nas $g(r)$ se movem para distâncias menores e, logo após a transição de fase estrutural a posição do pico se move para distâncias maiores e o número de coordenação aumenta de 6 para 8, o que confirma a transformação da fase B1(*NaCl*) para a fase B2(*CsCl*) para o *CaO* e o *SrO*. Na Figura(6.12) *a* é mostrada a mudança na função de distribuição de pares e no número de coordenação para o *BaO*, porém o sistema não sofreu uma transformação completa para a fase B2(*CsCl*).

O deslocamento dos ângulos de ligação está intimamente relacionado com a relação entre as distâncias de ligação vistas nas $g(r)$ anteriores, pois enquanto o sistema está sendo submetido a uma compressão elástica seus ângulos característicos não mudam. Somente quando o sistema sofre a transformação de fase, e a relação entre as distâncias

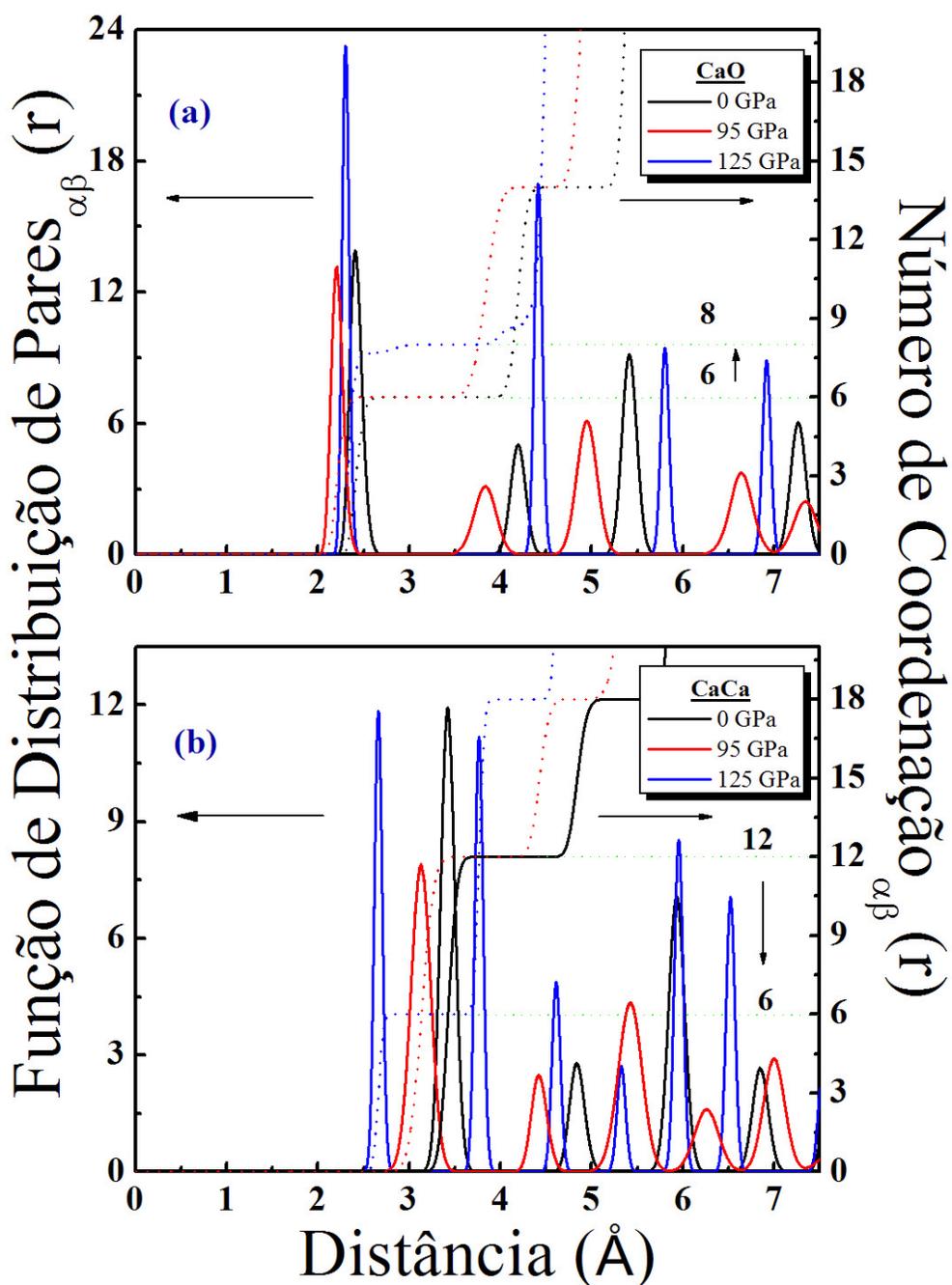


Figura 6.10: Função distribuição de pares e número de coordenação para o óxido de cálcio (CaO), antes e depois das transição de fase estrutural. Nas figuras (a) e (b) é possível notar, respectivamente, a mudança no número de coordenação de 6 para 8 para a correlação CaO e de 12 para 6 para a correlação CaCa, confirmando a transição de fase estrutural da fase B1(NaCl) para a fase B2(CsCl).

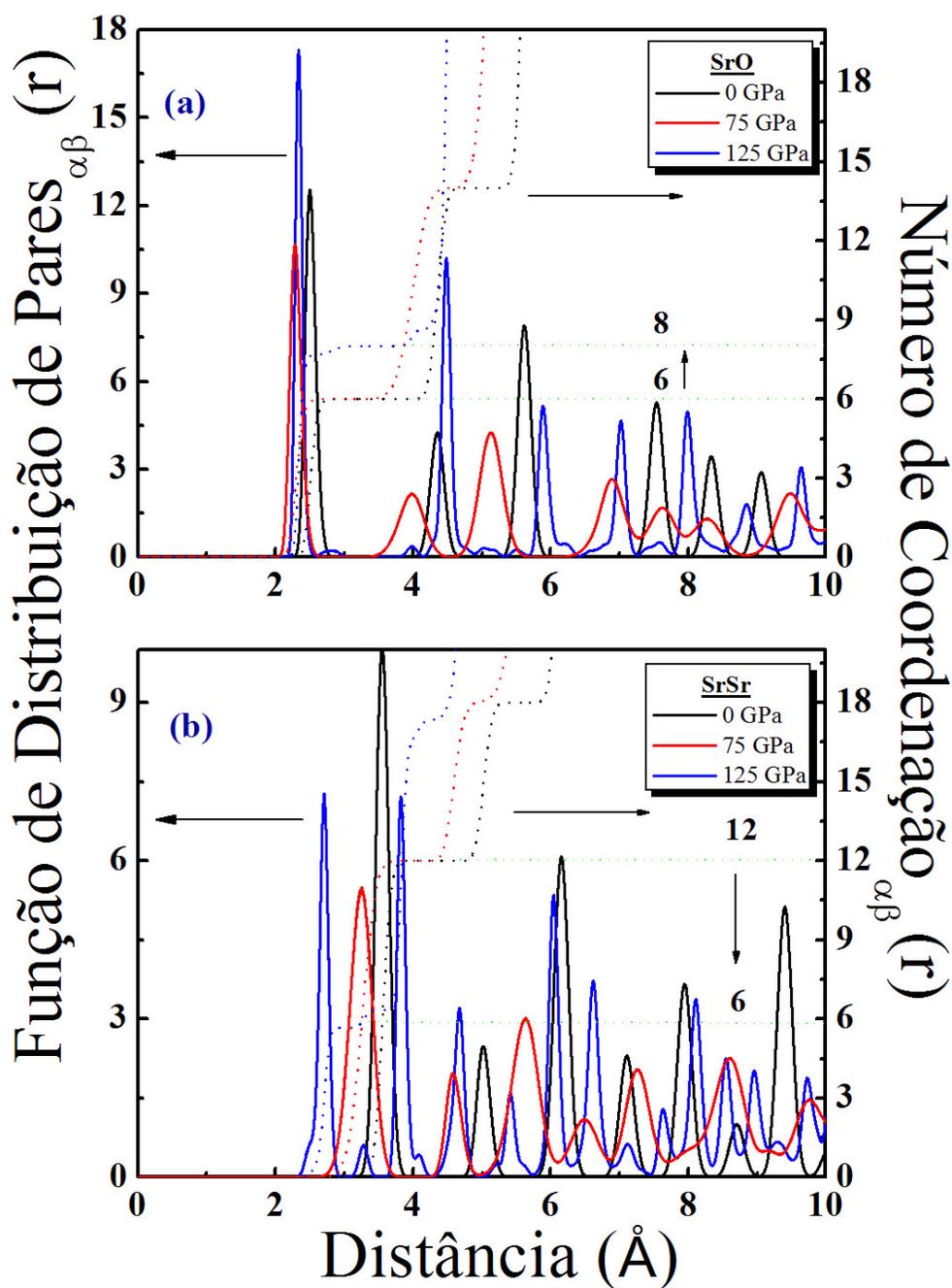


Figura 6.11: Função distribuição de pares e número de coordenação para o óxido de estrôncio (SrO), antes e depois das transição de fase estrutural. Nas figuras (a) e (b) é possível notar, respectivamente, a mudança no número de coordenação de 6 para 8 para a correlação SrO e de 12 para 6 para a correlação SrSr, confirmando a transição de fase estrutural da fase B1(NaCl) para a fase B2(CsCl).

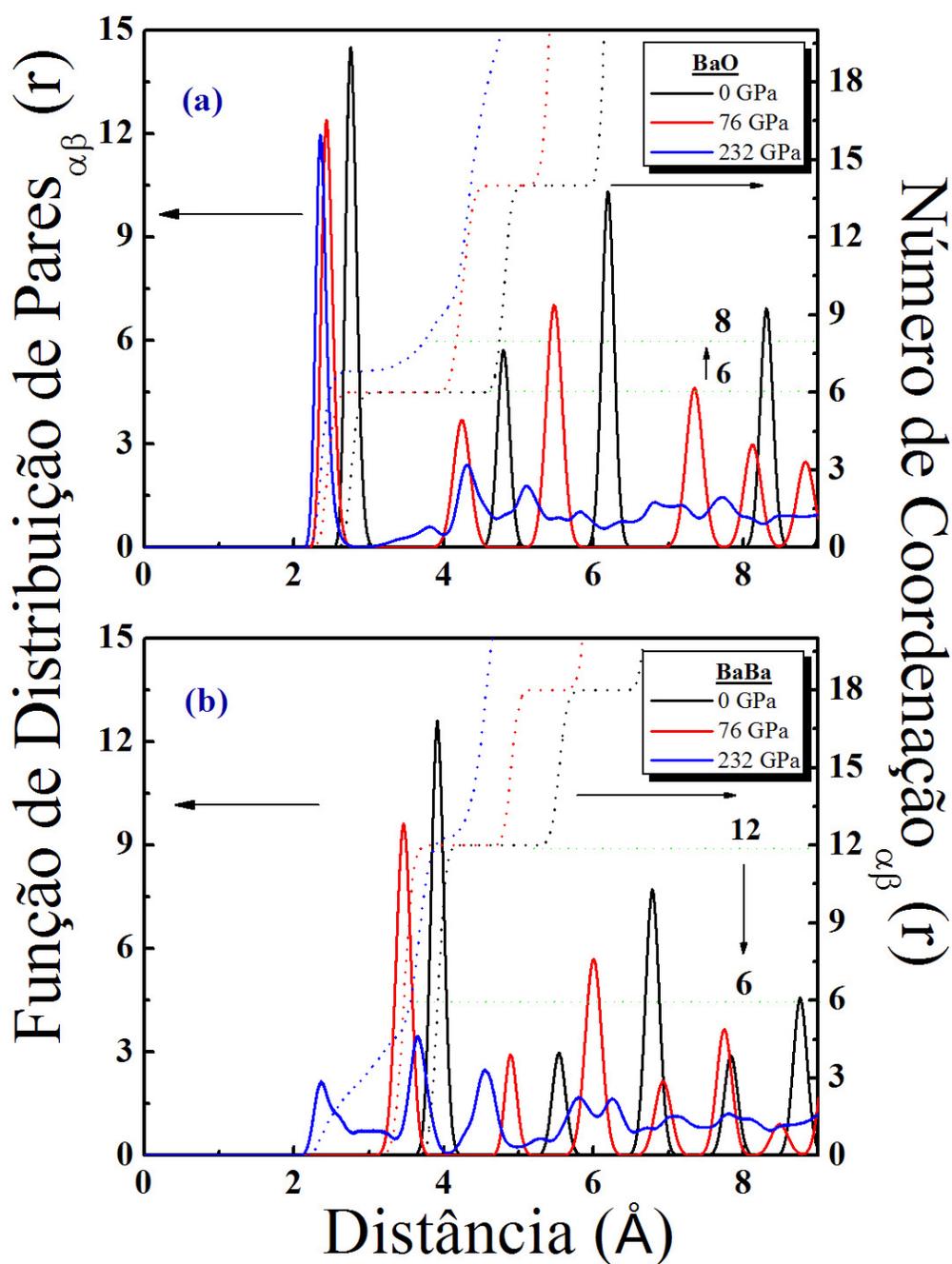


Figura 6.12: Função distribuição de pares e número de coordenação para o óxido de bário (BaO), antes e depois das transição de fase estrutural. Nas figuras (a) e (b) é possível notar, respectivamente, a mudança no número de coordenação de 6 para 8 para a correlação BaO e de 12 para 6 para a correlação BaBa, confirmando a transição de fase estrutural. A fase final não é uma $B2(CsCl)$ perfeita.

de ligação sofre uma variação abrupta, é que os ângulos de ligação apresentam os valores característicos da fase atual. O conhecimento da relação entre as distâncias de ligação e dos ângulos decorrentes possibilita caracterizar em que fase estrutural o sistema se encontra. Na Figura(6.13) são mostrados os ângulos de ligação antes e depois da transição de fase estrutural para os óxidos de cálcio (CaO), estrôncio (SrO) e bário (BaO). Na fase B1($NaCl$) os valores característicos dos ângulos de ligação são de 90° e 180° ($A - B - A$) e conforme o sistema é submetido à aplicação de pressão, seus ângulos se deslocam para valores de 70° , 109° e 180° ($A - B - A$) que são os ângulos característicos da fase B2($CsCl$).

A comparação entre os resultados experimentais e os obtidos por DM da variação do volume relativo V/V_0 como função da pressão hidrostática aplicada dinamicamente é mostrada na Figura(6.14). Podemos observar que as reduções de volume sob compressão, imediatamente antes das descontinuidades que caracterizam as transições, são de $0.725 V_{0_{CaO}}$, $0.65 V_{0_{SrO}}$ e $0.54 V_{0_{BaO}}$ para os óxidos de cálcio (CaO), estrôncio (SrO) e bário (BaO), com $V_{0_{CaO}}$, $V_{0_{SrO}}$ e $V_{0_{BaO}}$ sendo os volumes dos compostos à pressão ambiente. Tais resultados estão em bom acordo com os resultados experimentais que são de $0.74 V_{0_{CaO}}$ e $0.81 V_{0_{SrO}}$ para os óxidos de cálcio (CaO) e estrôncio (SrO) respectivamente. Para o óxido de bário (BaO) não existem dados da fase B2($CsCl$) relatados na literatura.

As variações de volume, para os óxidos de cálcio (CaO) e estrôncio (SrO) após as transformações estruturais são de 6.9% e 5.7%, resultados que estão em concordância

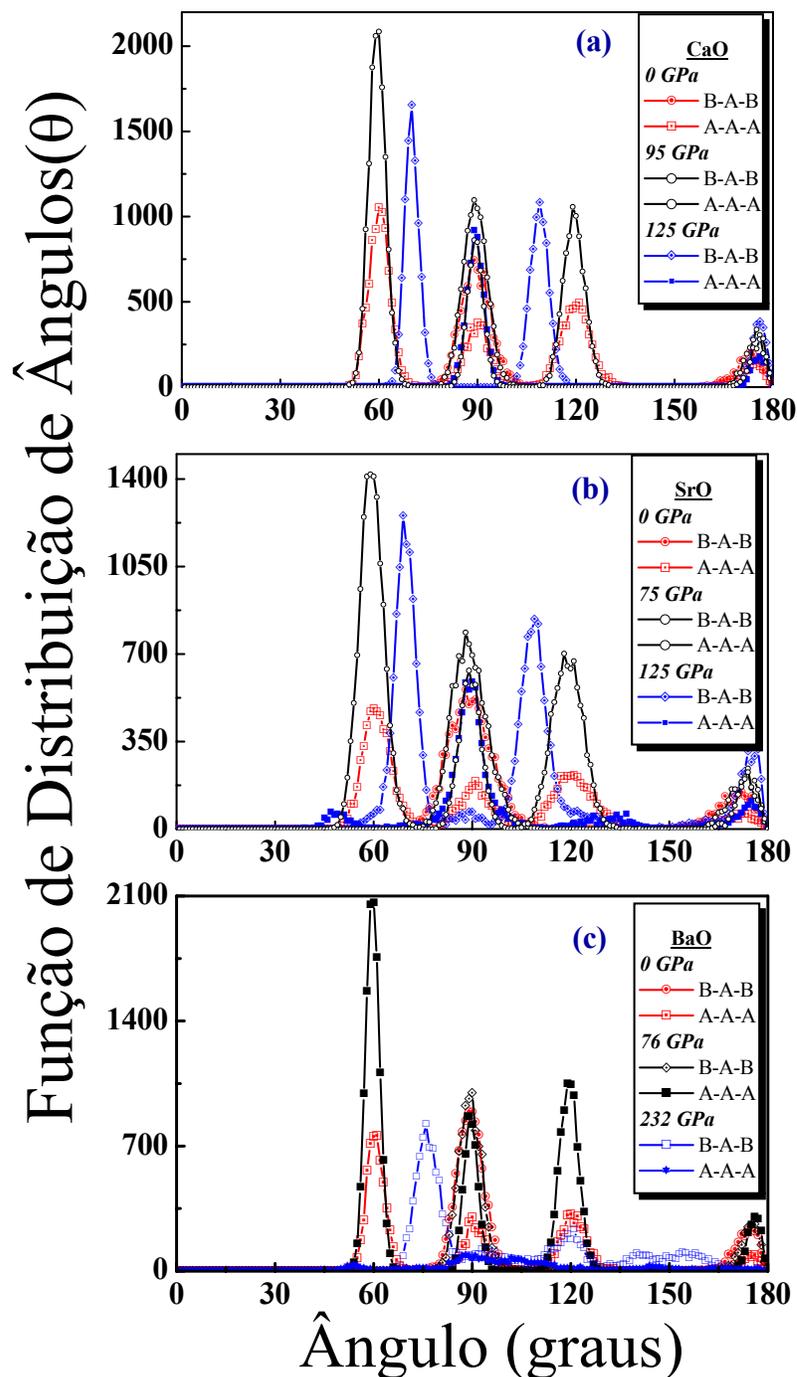


Figura 6.13: Ângulos de ligação do tipo $A - B - A$ e $A - A - A$ para os óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário. Os valores característicos da fase $B1(NaCl)$ são de 90° e 180° ($A - B - A$). Conforme o sistema é submetido à aplicação de pressão, seus ângulos se deslocam para 70° , 109° e 180° ($A - B - A$) que são os ângulos característicos da fase $B2(CsCl)$.

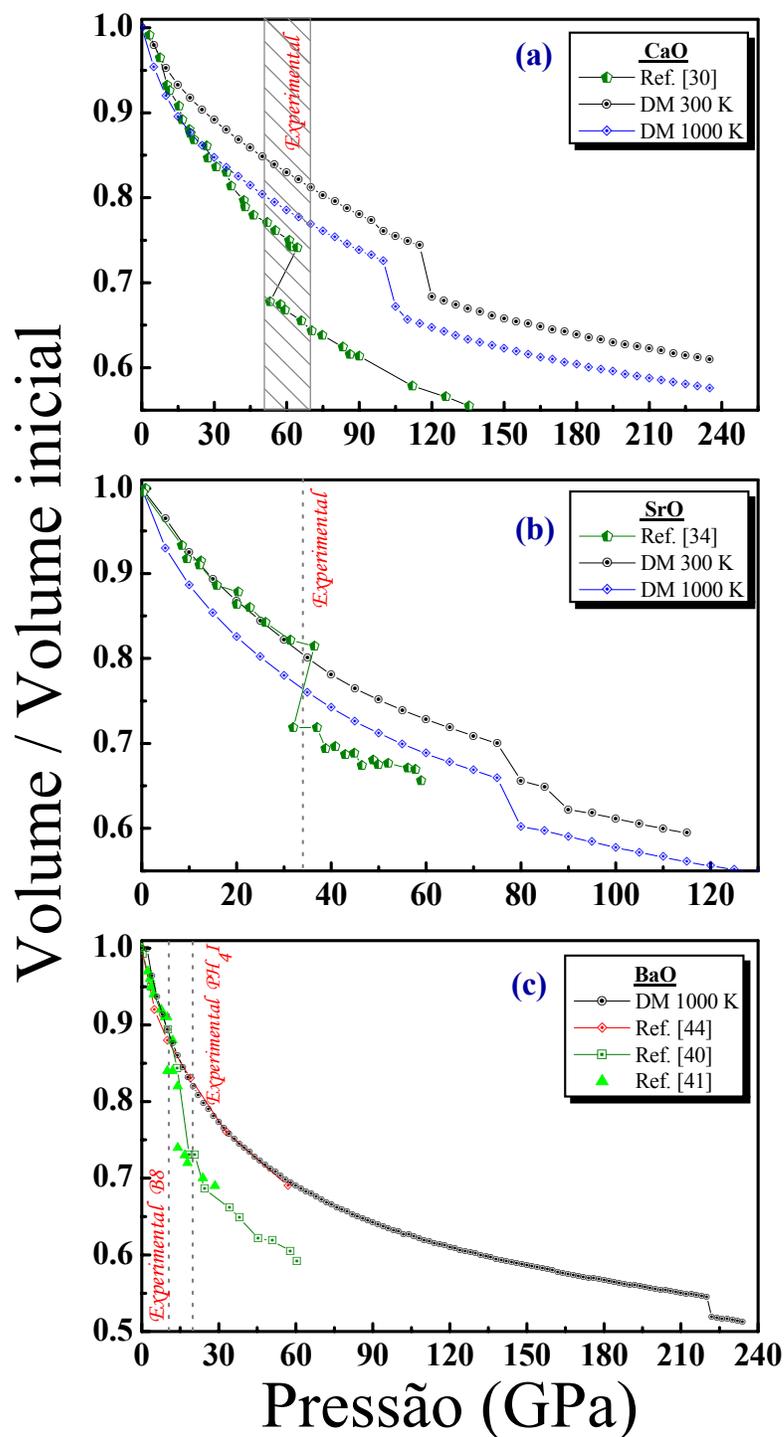


Figura 6.14: Volume fracionário V/V_0 como função da pressão hidrostática para os óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário. As curvas azuis e pretas representam os resultados obtidos por simulação DM. As linhas verticais indicam os valores experimentais para cada material.

com os apresentados por Jeanloz *et al.* [42], de 6.3% e Sato *et al.* [31], de 9.6%, respectivamente. Para o óxido de bário (BaO), a redução no volume foi de 2.6% entre as fases B1($NaCl$) e B2($CsCl$). A inacessibilidade dos estados das fases intermediárias B8($NiAs$) e B2-d(PH_4I) é confirmada pela Figura(6.14) *c*, pois mesmo o sistema sendo submetido a altas pressões a única transição de fase estrutural ocorrida é entre as fases B1($NaCl$) e B2($CsCl$). É importante salientar que os resultados experimentais aqui relatados foram obtidos a $T = 300 K$ e que o efeito da temperatura sobre as pressões de transição de fase e sobre as variações de volume correspondentes a essas transições é significativo em tais materiais.

Através da aplicação dinâmica de pressão, foi possível estudar os efeitos da pressão sobre os sistemas analisando outras propriedades de interesse. Uma dessas propriedades é a densidade de estados vibracionais. Na Figura(6.15) é possível notar os efeitos da pressão hidrostática sobre a densidade de estados vibracionais, onde estão dispostas as $G(\omega)$ para diferentes pressões, para os três materiais. Aqui é interessante observar dois efeitos principais: (i) "endurecimento" dos modos vibracionais com o aumento da pressão, como esperado e observado experimentalmente na maioria dos materiais e (ii) a separação completa das bandas acústicas e óticas e o aumento do "gap" de energia conforme aplicamos pressão hidrostática.

Através de uma aproximação linear sobre a dependência dos picos principais da $G(\omega)$ com a pressão, podemos obter os coeficientes de frequência com a pressão $\left(\frac{\partial\omega}{\partial P}\right)_T$ para cada máximo, veja Tabela(VI.6). A relação entre o coeficiente de frequência com

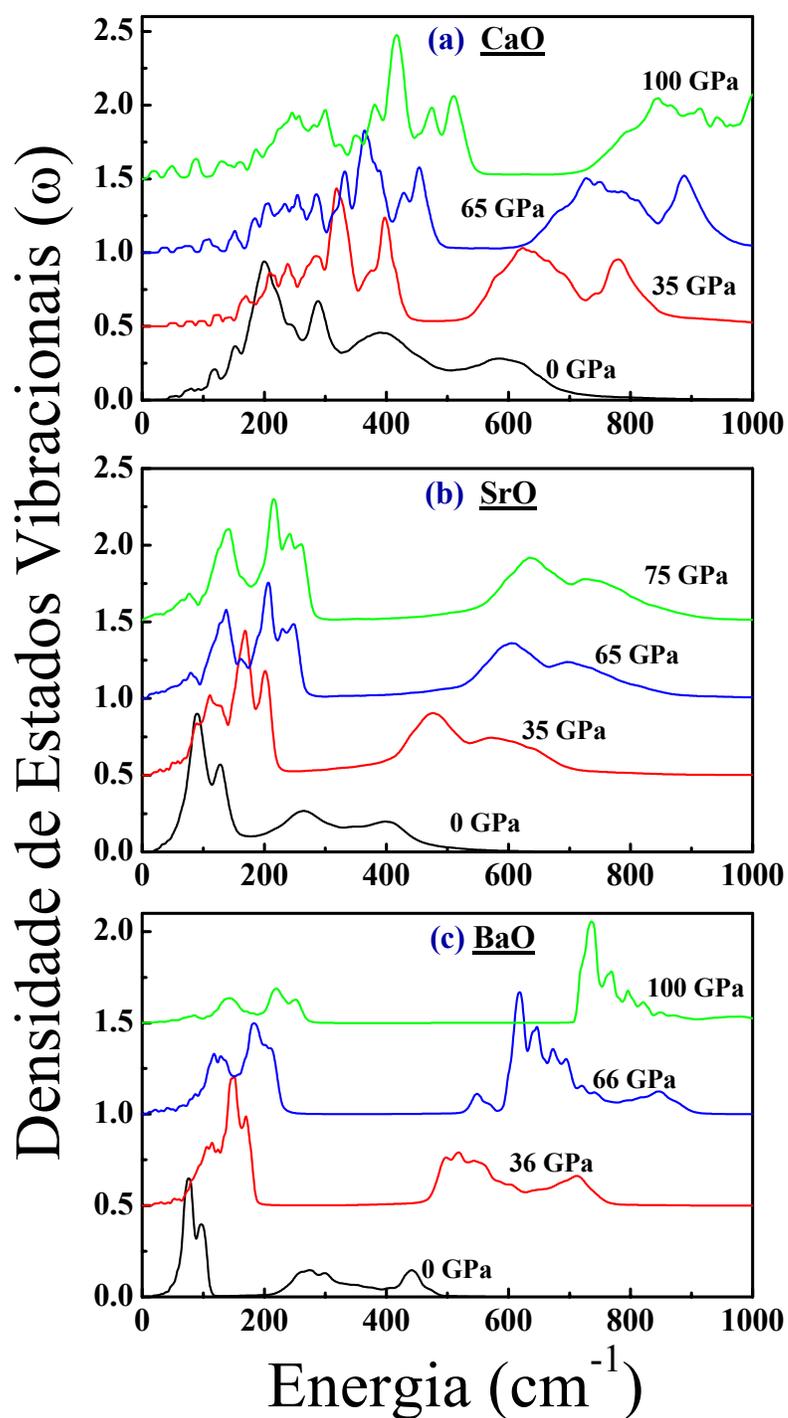


Figura 6.15: Efeitos da pressão hidrostática sobre a densidade de estados vibracionais, $G(\omega)$, para os óxidos de (a) cálcio, (b) estrôncio e (c) bário simulados a $T = 300 \text{ K}$.

a pressão, Tabela(VI.6), e o coeficiente de frequência com a temperatura já relatado, Tabela(VI.4), é dada por

$$\left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_V - \gamma B \left(\frac{\partial\omega}{\partial P}\right)_T$$

onde o primeiro termo no lado direito denota a contribuição da anarmonicidade do sistema, o segundo termo é a dependência do volume, γ é o coeficiente volumétrico de expansão térmica e B o módulo volumétrico.

Tabela VI.5: Comparação entre os resultados obtidos por simulação DM e os valores experimentais para o módulo volumétrico B (GPa), primeira derivada do módulo volumétrico B'_0 , energia de coesão E_{coe} (eV) e volume à pressão zero V_0 ($\times 10^{-3} \text{nm}^3$) para todas as estruturas de cada material.

	DM				Experimental e DFT			
	B	B'_0	$-E_{coe}$	V_0	B	B'_0	$-E_{coe}$	V_0
CaO								
B1	111.11	6.58	6.8	13.92	110 ^(a) -112 ^(b)	4.2 ^(g) -4.85 ^(b)	5.53 ^(h)	13.92 ^(h)
B2	257.29	2.91	6.38	10.66	115 ^(c) -155 ^(d)	3.5 ^(g) -4.9 ^(c)		12.19 ^(l)
SrO								
B1	90.68	8.09	3.39	17.17	91 ^{(a)(b)}	4.3 ⁽ⁱ⁾	5.2 ^(h)	17.17 ^(h)
B2	64.83	10.28	3.06	13.156	91 ^(e) -109 ^(j)			14.89 ^(l)
BaO								
B1	74.1	5.3	3.3	21.24	69 ^(a) -75.4 ^{(a)(b)}	5.7	5.064 ^(h)	21.25 ^(h)
B8	71.6	5.6	3.26	18.54	68.0 ^(f)	4.2	5.25	20.8
B2-d	59.38	4.85	2.862	21.7	27.1 ^(f)		5.3	21.1
B2	64.8	-2.07	2.85	21.22	74.7 ^(f)	4.0	6.2	18.4

^(a) [44], ^(b) [45], ^(c) [42], ^(d) [46], ^(e) [42, 36], ^(f) [38], ^(g) [30], ^(h) [25], ⁽ⁱ⁾ [47], ^(j) [48], ^(l) [49]

Tabela VI.6: Coeficientes de frequência com a pressão para os quatro máximos principais da densidade de estados vibracional para os óxidos de cálcio (CaO), estrôncio (SrO) e bário (BaO) na estrutura cristalina do tipo NaCl.

CaO		ω_1	ω_2	ω_3	ω_4
ω (cm^{-1})		274	356	510	688
$(\frac{\partial \omega}{\partial P})_T$ ($\text{cm.K})^{-1}$		3.07	2.84	5.9	5.19
SrO					
ω (cm^{-1})		106	142	284	423
$(\frac{\partial \omega}{\partial P})_T$ ($\text{cm.K})^{-1}$		1.7	1.72	5.23	4.54
BaO					
ω (cm^{-1})		75	97	274	442
$(\frac{\partial \omega}{\partial P})_T$ ($\text{cm.K})^{-1}$		2.04	1.96	6.65	7.24

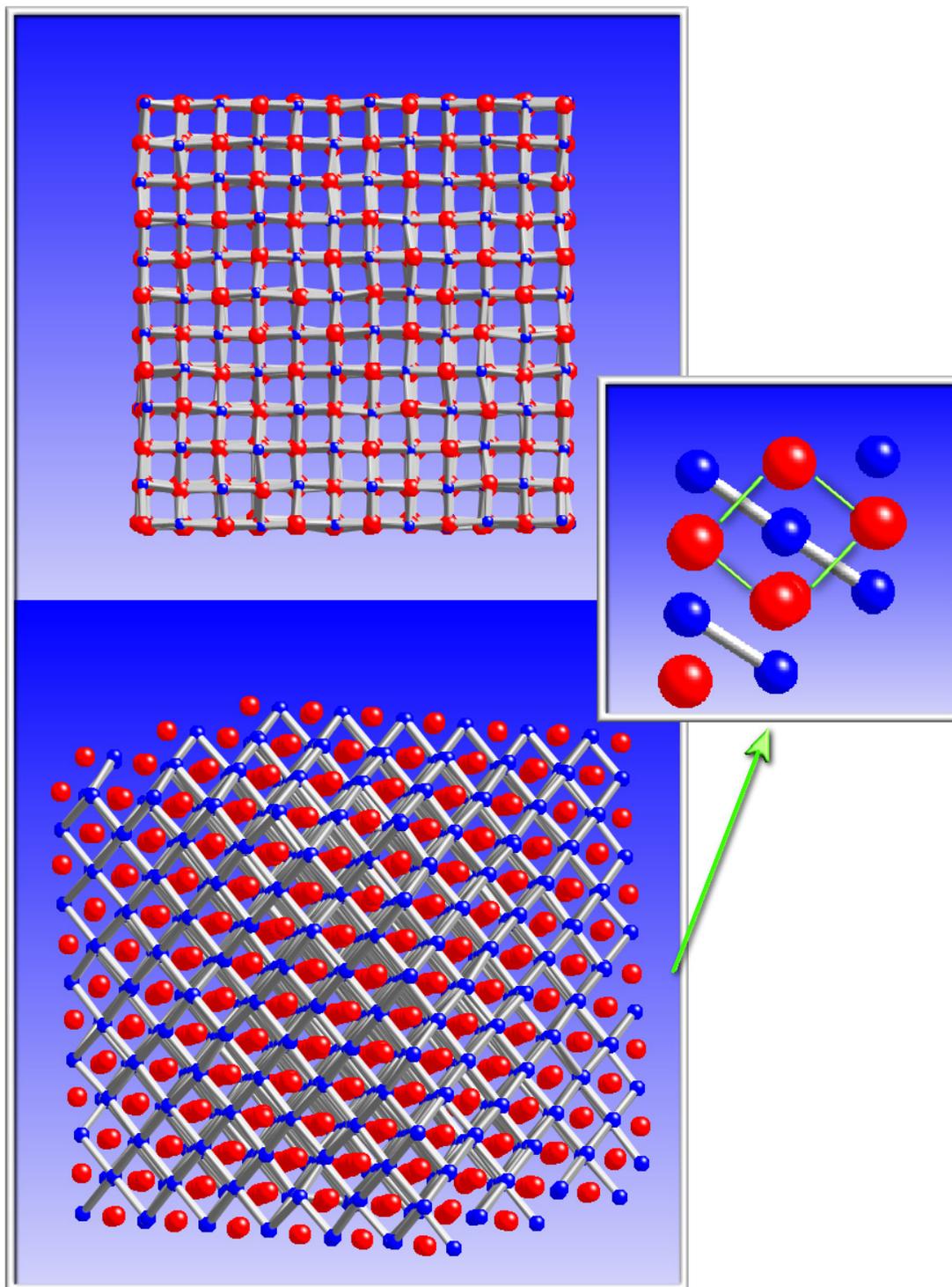


Figura 6.16: Óxido de cálcio antes - fase B1 (NaCl) - e depois - fase B2 (CsCl) - da transição de fase estrutural induzida por pressão. Os átomos se re-arranjam de maneira a estar na estrutura de mínima energia.

Capítulo VII

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho utilizamos o método de Dinâmica Molecular para simular e observar os efeitos da temperatura e da pressão hidrostática sobre os óxidos de cálcio (CaO), estrôncio (SrO) e bário (BaO). Tais simulações foram realizadas sobre três sistemas compostos por 1728 átomos, dos quais 864 átomos são do tipo $Me = Ca, Sr$ ou Ba e 864 átomos são de oxigênio O . Por estarmos interessados em estudar as propriedades físicas dependentes da temperatura e da pressão aplicada, implementamos os sistemas no ensemble isobárico-isoentálpico (N, P, H), no qual é permitido que o volume do sistema seja uma variável dinâmica, o que nos propicia o estudo de possíveis transformações de fase estrutural. A função potencial utilizada em nossos estudos foi o potencial de Vashishta-Rahman[9], que leva em consideração as interações de repulsão estereométrica, de Coulomb, carga-dipolo e de Van der Waals.

O estudo da dependência da temperatura foi realizado aquecendo tais sistemas a

uma taxa de $4.59 K/ps$ e, após atingir a transição de fase sólido-líquido cada sistema foi resfriado com a mesma taxa com que foi aquecido. Isto resulta numa curva de histerese que proporciona estimar a temperatura de fusão de cada material. De nossas simulações observamos que as temperaturas de fusão de $3595 \pm 433 K$, $1257 \pm 447 K$ e $1600 K$ para os óxidos de cálcio (CaO), estrôncio (SrO) e bário (BaO), respectivamente, estão em bom acordo com os resultados experimentais. Através das trajetórias no espaço de fase calculamos as funções de distribuição de pares e de densidade de estados vibracionais, das quais nos foi possível determinar o comportamento do fator de Debye-Waller e os coeficientes de frequência com a temperatura para cada material em estudo.

Os efeitos da pressão hidrostática sobre os sistemas foram implementados, inicialmente, através do cálculo estático da energética dos sistemas. Em tal estudo foi possível determinar a sequência energética das formas alotrópicas de cada material, as energias de coesão, módulo volumétrico, parâmetros de rede para cada fase de cada material. Calculamos a pressão estática de transição de fase estrutural para os óxidos de cálcio (CaO) e estrôncio (SrO) que foram de $71.5 GPa$ e $34 GPa$, respectivamente. Tais valores estão em bom acordo com os resultados experimentais que são de $50 - 70 GPa$ para o óxido de cálcio (CaO) e de $36 GPa$ para o óxido de estrôncio (SrO) [30, 42]. Para o óxido de bário (BaO) obtivemos a pressão estática de transição de fase estrutural entre as fases $B1(NaCl)$ e $B2(CsCl)$ em torno de $105 GPa$, valor que está em ótima concordância com os resultados apresentados por Weir

et al.[40] que estimam uma pressão de transição de fase estrutural acima de 100 *GPa*. Para as formas alotrópicas intermediárias não foi possível determinar, com o potencial proposto, a pressão estática de transição de fase, pois tais fases encontravam-se em estados inacessíveis. Após o estudo estático, com os sistemas caracterizados, demos início ao estudo de aplicação dinâmica de pressão hidrostática nos sistemas. Foi possível observar o comportamento dos mesmos enquanto eram submetidos à aplicação de pressão, onde observamos dinamicamente as transformações de fase estrutural da fase B1(*NaCl*) para a fase B2(*CsCl*), em torno de 100 *GPa*, 90 *GPa* e 220 *GPa* para os óxidos de cálcio (*CaO*), estrôncio (*SrO*) e bário (*BaO*) respectivamente. As transformações de fase estrutural foram confirmadas através das mudanças no número de coordenação de 6 para 8, dos ângulos de ligação do tipo $A - B - A$ que apresentaram os valores característicos da fase B1(*NaCl*) de 90° e 180° e conforme os sistemas foram submetidos à aplicação de pressão seus ângulos se deslocam para 70° , 109° e 180° ($A - B - A$), que são os ângulos característicos da fase B2(*CsCl*), e das funções de distribuição de pares onde houve um deslocamento dos picos característicos da fase B1(*NaCl*) para os picos característicos da fase B2(*CsCl*).

A modelização de soluções sólidas, do tipo $A_{1-x}B_xO$, a partir dos óxidos precursores relatados neste trabalho seria uma continuidade natural ao que já foi desenvolvido até o presente momento. Em virtude disso, já demos início a tais estudos e os resultados preliminares obtidos demonstraram ser muito promissores.

Apêndice A

O algoritmo de Verlet e Velocity Verlet

Talvez o algoritmo mais usado para integrar as equações de movimento seja o adotado inicialmente por Verlet[23]. Um dos pontos principais no cálculo de DM é integrar as equações que descrevem o movimento das partículas. Este método é uma busca de uma solução direta da equação de segunda ordem

$$m_i \ddot{r}_i = f_i. \quad (1)$$

1.1 Dedução simples do algoritmo de Verlet

Aqui, o tempo será discretizado, isto é o tempo evolui através de passos discretos $\Delta t = h$, mas as coordenadas espaciais não serão discretizadas. Para começar, trataremos de um problema unidimensional por simplicidade, e depois generalizaremos o algoritmo ao espaço tridimensional.

Denotaremos x_k a posição após k passos de tempo, isto é $x_k = x(t = kh)$. A aproximação de diferença finita central até a segunda derivada é

$$\ddot{x}_k = \frac{x_{k+1} + x_{k-1} - 2x_k}{h^2}.$$

rearranjando a equação, temos a equação do movimento que nos fornece o algoritmo mais usado em simulações por dinâmica molecular clássica, o algoritmo de Verlet

$$x_{k+1} = 2x_k - x_{k-1} + h^2 F(x_k)/m.$$

Como a equação diferencial é de segunda ordem, necessitamos saber duas condições iniciais para começar o processo.

1.2 A dedução que usa expansões de Taylor

O algoritmo de Verlet pode também ser deduzido usando expansões de Taylor, o que torna claro que a exatidão do algoritmo depende do tamanho do passo de tempo. Expandindo em série de Taylor $x(t+h)$ sobre o $x(t)$, temos

$$x(t+h) = x(t) + h\dot{x}(t) + \frac{h^2}{2!}\ddot{x}(t) + \frac{h^3}{3!}x^{(3)} + O(h^4).$$

Expandindo $x(t-h)$, temos uma expressão similar, a não ser que os termos ímpares tenham valor negativo

$$x(t-h) = x(t) - h\dot{x}(t) + \frac{h^2}{2!}\ddot{x}(t) - \frac{h^3}{3!}x^{(3)} + O(h^4).$$

Quando adicionamos as duas expressões, resulta que

$$x(t+h) + x(t-h) = 2x(t) + h^2\ddot{x}(t) + O(h^4).$$

Esta expressão é geral, válida para qualquer função $x(t)$ que seja diferenciável por um tempo suficiente. A equação de movimento da dinâmica clássica pode ser usada para substituir a segunda derivada da posição, assim

$$x(t+h) + x(t-h) = 2x(t) + h^2F(x(t))/m + O(h^4).$$

O algoritmo de Verlet é obtido quando negligenciamos os termos de quarta ordem e superiores.

1.3 Dedução do algoritmo Velocity Verlet

Em mecânica clássica é possível saber simultaneamente a posição e velocidade das partículas (partículas que são átomos, por exemplo). Um sistema clássico é representado frequentemente como um ponto no espaço de fase, espaço de todas as coordenadas e momenta das partículas no sistema. Sabendo a posição e velocidade (ou o momento), em um ponto no tempo, temos especificado completamente o estado do sistema e, com a equação do movimento, o movimento futuro (e passado) das partículas, bem como a força que atua nas partículas é sabida. A velocidade, entretanto, não aparece explicitamente no algoritmo de Verlet. Se for necessário, por exemplo, calcular a energia cinética ou executar algum tipo de controle de temperatura (modificações da energia cinética), uma estimativa diferença finita central pode ser usada $\dot{x}_k = (x_{k+1} - x_{k-1})/2h$. É um tanto inapropriado, pois \dot{x}_k não pode ser encontrado até que x_{k+1} esteja calculado. Para que o cálculo seja feito é necessário saber não só onde a partícula está, temos alguma idéia de que velocidade tem (por exemplo

sabendo a energia cinética), mas também da posição em dois passos de tempo adjacentes. Dada a coordenada $x(0)$ e a velocidade $\dot{x}(0)$, a coordenada no passo anterior $x(-h)$ necessita ser determinada.

Um algoritmo diferente, o algoritmo de Verlet de velocidades, ou Velocity Verlet, inclui explicitamente a velocidade em cada etapa e "auto-começa" da posição e da velocidade no tempo inicial. É matematicamente idêntico ao algoritmo original de Verlet, no sentido que gera a mesma trajetória na ausência de erros no computador.

Qualquer equação diferencial de n -ésima ordem pode ser reduzida a um conjunto de n equações diferenciais de primeira ordem. Em particular, a equação clássica de movimento $\ddot{x}(t) = F(x)/m$ é de segunda ordem e pode ser reduzida a duas equações de primeira ordem.

$$\dot{x}(t) = v(t)$$

e

$$\dot{v}(t) = F(x(t))/m$$

Um algoritmo de diferença finita pode outra vez ser deduzido usando expansões de Taylor,

$$x(t+h) = x(t) + h\dot{x}(t) + \frac{h^2}{2}\ddot{x}(t) + O(h^3)$$

Usando $v(t)$ para substituir \dot{x} e F/m para \ddot{x} , temos

$$x(t+h) = x(t) + hv(t) + \frac{h^2}{2} \frac{F(x(t))}{m} + O(h^3)$$

Então, expandindo a segunda função, $v(t+h)$, encontramos

$$v(t+h) = v(t) + h\dot{v}(t) + \frac{h^2}{2}\ddot{v}(t) + O(h^3).$$

Podemos usar F/m para substituir \dot{v} , mas necessitamos desenvolver uma expressão para \ddot{v} em termos de quantidades conhecidas. Isto pode ser feito expandindo $\dot{v}(t+h)$

$$\dot{v}(t+h) = \dot{v}(t) + h\ddot{v}(t) + O(h^2).$$

Multiplicando por $h/2$ e rearranjando, resulta que

$$\frac{h^2}{2}\ddot{v}(t) = \frac{h}{2}(\dot{v}(t+h) - \dot{v}(t)) + O(h^3)$$

assim, a expressão para o $v(t+h)$ torna-se

$$v(t+h) = v(t) + h\dot{v}(t) + \frac{h}{2}(\dot{v}(t+h) - \dot{v}(t)) + O(h^3).$$

Usando a equação do movimento, isto pode finalmente ser reescrito como

$$v(t+h) = v(t) + \frac{h}{2m}(F(x(t+h)) + F(x(t))) + O(h^3).$$

Esquemáticamente, o algoritmo de Verlet de velocidades é

Dado x_k e v_k e uma expressão para $F(x)$, temos

$$\begin{aligned} & \textit{Etapa1:calcula} \\ x_{k+1} &= x_k + hv_k + h^2 F(x_k)/2m \\ & \textit{Etapa2:estima} \\ & F(x_{k+1}) \\ & \textit{Etapa3:calcula} \\ v_{k+1} &= v_k + \frac{h}{2m}(F(x_k) + F(x_{k+1})) \end{aligned}$$

Agora todas as quantidades para o passo seguinte, $k+1$, foram encontradas, e voltamos para a etapa 1.

1.4 Generalização a muitos átomos em três dimensões:

O algoritmo de Verlet pode facilmente ser generalizado a dimensões mais elevadas e a muitos átomos. Para N átomos no espaço tridimensional, a função potencial depende $3N$ coordenadas, $V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3, \dots, x_N, y_N, z_N) = V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. A força sobre o átomo i é

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$$

onde a subscrição i no operador do gradiente significa que as derivadas devem ser feitas com respeito às coordenadas do átomo i . Escrevendo cada componente cartesiana separadamente, obtemos

$$\begin{aligned} F_{xi} &= -\frac{d}{dx_i} V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, \dots, x_i, \dots) \\ F_{yi} &= -\frac{d}{dy_i} V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, \dots, x_i, \dots) \\ F_{zi} &= -\frac{d}{dz_i} V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, \dots, x_i, \dots) \end{aligned}$$

A relação recursiva dada pelo algoritmo de Verlet ou pelo algoritmo de Verlet de velocidades pode ser usada para cada par [coordenada, velocidade], mas todos começam

acoplados através da força, que depende geralmente das coordenadas de todos os átomos. Aqui $x1_k$ é a coordenada x do átomo 1 no passo de tempo k e $y1_k$ é a coordenada y do átomo 1 no passo de tempo k , etc.. Além disso, v_x denota a componente x da velocidade, v_y a componente y e v_z a componente de z . As componentes da força são o $Fxi_k \equiv Fxi(x1_k, y1_k, \dots, yN_k)$. Então um algoritmo esquemático para N átomos, em três dimensões, pode ser escrito como segue:

Dado $x1_k, y1_k, \dots, yN_k$ e $\mathbf{v}1_k, \dots, \mathbf{v}N_k$ e a expressão para $Fx1_k, Fy1_k, \dots, FyN_k$

Etapa1 : calcula

$$x1_{k+1} = x1_k + hv_x1_k + h^2Fx1_k/2m$$

$$y1_{k+1} = y1_k + hv_y1_k + h^2Fy1_k/2m$$

$$z1_{k+1} = z1_k + hv_z1_k + h^2Fz1_k/2m$$

...

$$zN_{k+1} = zN_k + hv_zN_k + h^2FzN_k/2m$$

Etapa2 : estima

$$Fx1_{k+1}, Fy1_{k+1}, \dots, FzN_{k+1}$$

Etapa3 : calcula

$$v_x1_{k+1} = v_x1_k + \frac{h}{2m}(Fx1_k + Fx1_{k+1})$$

$$v_y1_{k+1} = v_y1_k + \frac{h}{2m}(Fy1_k + Fy1_{k+1})$$

...

$$v_zN_{k+1} = v_zN_k + \frac{h}{2m}(FzN_k + FzN_{k+1})$$

Agora todas as quantidades para a nova etapa, $k + 1$, foram encontradas, e voltamos para a etapa 1.

Referências

- [1] METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. **J. Chem. Phys.** **21**, 1087 (1953).
- [2] ALDER, B. J. and WAINWRIGHT, T. E. Phase Transition for a Hard Sphere System. **J. Chem. Phys.** **27**, 1208 (1957).
- [3] GIBSON, J. B.; GOLAND, A. N.; MILGRAN, M.; VINEYARD, G. H. Dynamics of Radiation Damage. **Phys. Rev.** **120**, 1229 (1960).
- [4] RAHMAN, A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. **Phys. Rev.** **136**, A405 (1964).
- [5] ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. **J. Chem. Phys.** **72**, 2384 (1980).
- [6] PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study. **Phys. Rev. Lett.** **45**, 1196 (1980).
- [7] PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Polymorphic Transitions in Single-Crystals - a New Molecular-Dynamics Method. **J. Appl. Phys.** **52**, 7158 (1981).
- [8] V. R. CHOUDHARY, V. R.; RAJPUT, A. M.; MAMMAN, A. S. NiO-alkaline earth oxide catalysts for oxidative methane-to-syngas conversion: influence of alkaline earth oxide on the surface properties and temperature-programmed reduction/reaction by H_2 and methane. **J. Catal.** **178**, 576 (1998).
- [9] VASHISHTA, P.; RAHMAN, A. Ionic Motion in α -AgI. **Phys. Rev. Lett.** **40**, 1337 (1978).
- [10] LEBOWITZ, J. L.; PERCUS, J. K.; VERLET, L. Ensemble Dependence of Fluctuations with Application to Machine Computations. **Phys. Rev.** **153**(1), 250 (1967).
- [11] GINGRICH, N. S. The Diffraction of Ray-X by Liquid Elements. **Rev. of Modern Phys.** **15**, No 1 (1943).

- [12] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*, Oxford, 1987.
- [13] RAPAPORT, D. C. *The art of molecular dynamics simulation*, Cambridge Univ. Press, 1995.
- [14] WENTZCOVITCH, R. Invariant molecular-dynamics approach to structural phase transitions. **Phys. Rev. B**, **44**, 2358 (1991).
- [15] SHIMOJO, F.; EBBSJO, I.; KALIA, R. K.; NAKANO, A.; RINO, J. P.; VASHISHTA, P. Molecular Dynamics Simulation of Structural Transformation in Silicon Carbide under Pressure. **Phys. Rev. Lett.** **84**, 3338 (2000).
- [16] EBBSJO, I.; KALIA, R. K.; NAKANO, A.; RINO, J. P.; VASHISHTA, P. Topology of amorphous gallium arsenide on intermediate length scales: A molecular dynamics study. **Appl. Phys. Lett.** **87**, 7708 (2000).
- [17] LI, W.; KALIA, R. K.; VASHISHTA, P. Amorphization and Fracture in Silicon Diselenide Nanowires: A Molecular Dynamics Study. **Phys. Rev Lett.** **77**, 2241 (1996).
- [18] KALIA, R. K.; NAKANO, A.; TSURUTA, T.; VASHISHTA, P. Morphology of Pores and Interfaces and Mechanical Behavior of Nanocluster-Assembled Silicon Nitride Ceramic. **Phys. Rev. Lett.** **78**, 689 (1997).
- [19] KALIA, R. K.; NAKANO, A.; OMELTCHENKO, A.; TSURUTA, K.; VASHISHTA, P. Role of Ultrafine Microstructures in Dynamic Fracture in Nanophase Silicon Nitride. **Phys. Rev. Lett.** **78**, 2144 (1997).
- [20] RINO, J. P.; CHATTERJEE, A.; EBBSJO, I.; KALIA, R. K.; NAKANO, A.; SHIMOJO, F.; VASHISHTA, P. Pressure-induced structural transformation in GaAs: A molecular-dynamics study. **Phys. Rev. B** **65**, 195206-1 (2002).
- [21] RINO, J. P. ; STUDART, N. Um Potencial de Interação para o Estudo de Materiais e Simulações por Dinâmica Molecular. **Química Nova**, **24**, N.6, 838 (2001).
- [22] PAULING, L. *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, p. 527 (1979).
- [23] VERLET, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. **Phys. Rev.** **159**, 98 (1967); Computer "Experiments" on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions. **Phys. Rev.** **165**, 201 (1968).

- [24] VIDAL-VALAT,G.; VIDAL, J. P. ; KURKI-SUONIO, K. X-ray study of the atomic charge densities in MgO, CaO, SrO and BaO. **Acta Cryst. A****34**, 594 (1978).
- [25] *Handbook of Chemistry and Physics*, Edited by D. R. Lide, CRC Press, New York (1995-1996).
- [26] SAUNDERSON, D. H.; PECKHAM, G. The lattice dynamics of calcium oxide. **J. Phys. C** **4**, 2009 (1971).
- [27] RIEDER, K. H.; MIGONI, R.; RENKER, B. Lattice dynamics of strontium oxide. **Phys. Rev. B** **12**, 3374 (1975).
- [28] CHANG, S. S.; TOMPSON, C. W.; GÜRMEEN, E.; MÜHLESTEIN, L. D. Lattice dynamics of BaO. **J. Phys. Chem. Solids** **36**, 769 (1975).
- [29] GUINIER, A. *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies* (W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1963).
- [30] RICHET,P.; MAO, H. K.; BELL, P. M. Static compression and equation of state of CaO to 1.35 Mbar. **J. Geophys. Res. (Solid Earth)**, **93**, 15279 (1988).
- [31] SATO, Y.; JEANLOZ, R. Phase transition in SrO. **J. Geophys. Res.**, **86**, 1773 (1981).
- [32] MEHL, M. J.; COHEN, R.E.; KRAKAUER, H. Linearized augmented plane wave electronic structure calculations for MgO and CaO. **J. Geophys. Res. (Solid Earth)**, **93**, 8009 (1988).
- [33] MEHL, M. J.; HAMLEY, R.; BOYER, L. L. Potential-induced breathing model for the elastic moduli and high-pressure behavior of the cubic alkaline-earth oxides. **Phys. Rev. B**, **33**, 8685 (1986).
- [34] CORTONA, P.; MONTELEONE, A. V. Ab initio calculations of cohesive and structural properties of the alkali-earth oxides. **J. Phys.: Condens. Matter**, **8**, 8983 (1996).
- [35] SIMS, C. E.; BARRERA, G. D.; ALLAN, N. L.; MACKRODT, W. C. Thermodynamics and mechanism of the B1-B2 phase transition in group-I halides and group-II oxides. **Phys. Rev. B**, **57**, 11164 (1998).
- [36] MAMMONE, J. F.; MAO,H. K.; BELL, P. M. Equations of State of Cao under Static Pressure Conditions. **Geophys. Res. Lett.**, **8**, 140 (1981).
- [37] HABAS, M. P.; DOVESI, R.; LICHANOT, A. The B1 reversible arrow B2 phase transition in alkaline-earth oxides: a comparison of ab initio Hartree-Fock and density functional calculations. **J. Phys.: Condens. Matter**, **10**, 6897 (1998).

- [38] ULUDOGAN, M.; ÇAGIN, T.; STRACHAN, A.; GODDARD III, W. A. Ab-initio studies of pressure induced phase transitions in BaO. **J. Comp.-Aided Materials Design** **8**, 193 (2001).
- [39] AGUADO, A.; BERNASCONI, L.; MADEN, P.A. Interionic potentials from ab initio molecular dynamics: The alkaline earth oxides CaO, SrO, and BaO. **J. Chem. Phys.**, **118**, 5704 (2003).
- [40] WEIR, S. T.; VOHRA, Y. K.; RUOFF, A. L. High-pressure phase transitions and the equations of state of BaS and BaO. **Phys. Rev B** **33**, 4221 (1986).
- [41] LIU, L.G.; BASSET, W. A. Effect of pressure on the crystal structure and the lattice parameters of BaO. **J. Geophys. Res.** **77**, 4934 (1972).
- [42] JEANLOZ, R.; AHRENS, T. J.; MAO, H. K.; BELL, P. M. B1-B2 Transition in Calcium-Oxide from Shock-Wave and Diamond-Cell Experiments. **Science**, **206**, 829 (1979).
- [43] MURNAGHAN, F. D. *Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America*, **30**, N. 9, 244 (1944).
- [44] TSUCHIYA, T.; KAWAMURA, K. Systematics of elasticity: Ab initio study in B1-type alkaline earth oxides. **J. Chem. Phys.** **114**, 10086 (2001).
- [45] CHANG, Z. P.; GRAHAM, E. K. Elastic properties of oxides in the NaCl-structure. **J. Phys. Chem. Solids** **38**, 1355 (1977).
- [46] BOSLOUGH, M. B.; AHRENS, T. J.; MITCHELL, A. C. Shock Temperatures in CaO. **J. Geophys. Res.** **89**, 7845 (1984).
- [47] LIU, L.G.; BASSET, W. A. Changes of the crystal structure and the lattice parameter of SrO at high pressure. **J. Geophys. Res.** **78**, 8470 (1973).
- [48] KALPANA, G.; PALANIVEL, B.; RAJAGOPALAN, M. Electronic and Structural-Properties of Alkaline-Earth Oxides under High-Pressure. **Phys. Rev B** **52**, 4 (1995).
- [49] MADELUNG, O. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Landolt-Börnstein, Group III, Vol. 17, part b (New York; Springer).