

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

SIMULAÇÕES POR DINÂMICA
MOLECULAR DE COMPOSTOS DO TIPO
 ABO_3 ($SrTiO_3$ e $CaTiO_3$)

James Alves de Souza

UFSCar - São Carlos

Fevereiro/2009

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

SIMULAÇÕES POR DINÂMICA
MOLECULAR DE COMPOSTOS DO TIPO
 ABO_3 ($SrTiO_3$ e $CaTiO_3$)

James Alves de Souza

Dissertação submetida ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos - DF/UFSCar, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Rino

UFSCar - São Carlos

Fevereiro/2009

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

S729sp

Souza, James Alves de.

Simulações por dinâmica molecular de compostos do tipo ABO_3 ($SrTiO_3$ e $CaTiO_3$) / James Alves de Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2009.
107 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Dinâmica molecular. 2. Coulomb, Potencial de. 3. Modelagem computacional e simulação. 4. Perovskitas. 5. Titanatos. I. Título.

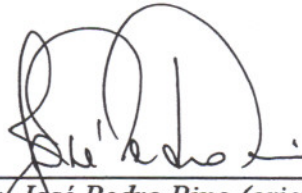
CDD: 531 (20^a)

James Alves de Souza

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 26 de fevereiro de 2009

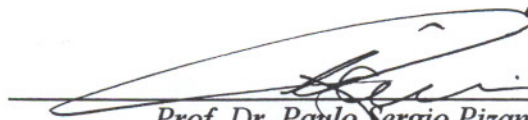
BANCA EXAMINADORA



*Prof. Dr. José Pedro Rino (orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DF*



*Prof. Dr. Maurice de Koning
Universidade Estadual de Campinas - IFGW*



*Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani
Universidade Federal de São Carlos – DF*

*Dedico este trabalho ao meu pai Alberto, a minha mãe
Cárta, a minha irmã Márcia e ao meu amor Jacqueline.
Dedico também à memória de minha mãe biológica Zélia.*

Sumário

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. MECÂNICA ESTATÍSTICA	4
2.1. Espaço de Fase de um Sistema Clássico	6
2.2. Teorema de Liouville.....	8
2.3. Ergodicidade.....	9
2.4. Equivalência entre Ensembles	10
3. PEROVSKITAS	11
3.1. Titanato de Estrôncio – SrTiO ₃	13
3.2. Titanato de Cálcio – CaTiO ₃	15
3.3. Transições de Fase em Sólidos.....	16
4. O MÉTODO DA DINÂMICA MOLECULAR.....	18
4.1. Potencial Efetivo de Interação.....	19
4.2. Equações de Movimento e Ensembles Considerados.....	24
4.2.1. Ensemble Microcanônico	26
4.2.2. Ensemble Isobárico-Isoentálpico.....	27
4.3. Algoritmo	30
4.4. Condições Iniciais	31
4.5. Condições de Contorno	35
4.6. Linguagem de Programação	37
5. MEDIDA DE OBSERVÁVEIS	38
5.1. Simulação	39
5.2. Experimentação	46
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50

6.1.	Calibração do Potencial de Interação	51
6.2.	SrTiO ₃ Cúbico (Pm3m)	56
6.3.	SrTiO ₃ Tetragonal (I4/mcm)	73
6.4.	CaTiO ₃ Ortorrômico (Pbnm)	85
7.	CONCLUSÕES	99
	Continuidade do Trabalho	100
	REFERÊNCIAS	101

Lista de Figuras

- Figura 1:** Sistema em equilíbrio mostrando que apesar de existir flutuações microscópicas, seus parâmetros macroscópicos tais como pressão, temperatura, etc., se mantêm em média constantes. 5
- Figura 2:** Estrutura perovskita ABX_3 ideal, mostrando os octaedros BX_6 com o cátion A ocupando o centro do cubo octaedral. 11
- Figura 3:** (a) Variação da constante elástica c_{11} do $SrTiO_3$ com a temperatura mostrando um comportamento anômalo em torno de 110K e (b) aparecimento de novas linhas no espectro Raman em 110K. Ambos confirmam uma transição de fase cúbica – tetragonal em torno desta temperatura. 14
- Figura 4:** Potencial de interação Ti – O deslocado para supressão da descontinuidade apresentada no raio de corte r_C 24
- Figura 5:** Flutuação da pressão, volume e entalpia por partícula durante a fusão do $CaTiO_3$. Os valores de α_V e α_H fornecem a inclinação das retas que ajustam os valores médios do volume e da entalpia do sistema, respectivamente, após o equilíbrio ser atingido. Neste caso temos $M \sim 7,3 \times 10^8$ U.A. (unidades arbitrárias) e $\Delta t = 1,935 \times 10^{-15}$ s. 29
- Figura 6:** Cella primitiva do $SrTiO_3$, estrutura perovskita cúbica $Pm\bar{3}m$, formada por 1 átomo de Sr (0,0,0) em azul, 1 de Ti ($1/2, 1/2, 1/2$) em preto e 3 de O $\{(1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2)$ e $(0, 1/2, 1/2)\}$ em vermelho e a rede periódica cristalina obtida pela repetição desta cela primitiva. 33
- Figura 7:** (a) Distribuição de velocidades para as partículas do $SrTiO_3$ cúbico e em (b) efeito de temperatura obtido pelo escalonamento das velocidades. 33
- Figura 8:** Espaço de velocidades para as partículas do $SrTiO_3$ cúbico. 34
- Figura 9:** Sistema periódico em duas dimensões, mostrando o efeito das condições periódicas de contorno, com a caixa central em vermelho e suas réplicas em preto. 36

- Figura 10:** (a) Função $g(r)$ parcial para o par de partículas estrôncio-estrôncio (Sr-Sr) à temperatura ambiente ($T = 300\text{K}$), sendo r_m a menor distância possível entre as duas partículas e r_a sua separação mais provável. A linha pontilhada indica o número de coordenação do elemento Sr no sistema Pm3m. (b) $g(r)$ como um critério de fusão e recristalização para o SrTiO₃ nas temperaturas de 300K (sólido), 2450K (líquido) e 250K (amorfo)..... 43
- Figura 11:** Efeito de temperatura no $g(r)$, caracterizado pelo alargamento dos picos com o aquecimento do sistema. Em 0K, linhas verticais, não há nenhum movimento de agitação térmica das partículas. 43
- Figura 12:** Deslocamento quadrático médio do Sr a diferentes temperaturas, quando o sistema está no estado sólido, $T = 300$ e 1000K , e no estado líquido $T = 2400\text{K}$ 44
- Figura 13:** Espectro Raman experimental a 297K, curva de dispersão (E vs q) e $G(\omega)$ do SrTiO₃ cúbico a 300K. O primeiro pico Raman, $E = 0$, não é observado no $G(\omega)$, pois está relacionado ao espalhamento elástico de fótons e é conhecido como espalhamento Rayleigh. 49
- Figura 14:** Curvas de energia por temperatura e $g_{\text{Sr-Sr}}(r)$ do SrTiO₃ cúbico em duas tentativas de calibração considerando os termos atrativos de Van der Waals em (a) $W_{\text{Sr-O}}$ e $W_{\text{Ti-O}}$ e em (b) somente $W_{\text{Ti-O}}$. Em ambos o potencial não reproduz um sistema físico real..... 55
- Figura 15:** Transição de fase sólido-líquido obtido a partir do potencial devidamente calibrado do SrTiO₃ e as contribuições do potencial de dois corpos, eq. (13), referentes a este sistema, respectivamente. O potencial de interação total é dado pela soma de todas as contribuições, eq. (11). 55
- Figura 16:** Termalização da rede cristalina do SrTiO₃ cúbico (Pm3m) a 0K mostrando uma pequena expansão dos parâmetros de rede do material que se mantém essencialmente na estrutura cúbica inicial..... 57
- Figura 17:** Função distribuição de pares parcial para as partículas de mesma espécie a 300K. A ilustração à direita serve para mostrar a disposição de primeiros (6), segundos (12) e terceiros (8) vizinhos de uma espécie em um arranjo cúbico simples que é caso do Ti e Sr, confirmando os valores do número de coordenação obtido (acumulado) por DM. 57
- Figura 18:** Função distribuição de pares parcial para os demais pares de partículas a 300K. Note que o pico de menor distância é dado para Ti-O, que é mais correlacionado e seu número de coordenação revela que há seis oxigênios mais próximos, caracterizando o octaedro TiO₆ na estrutura. 58
- Figura 19:** Distribuição angular entre os elementos formadores do SrTiO₃ na estrutura cúbica Pm3m a 300K. 58
- Figura 20:** Função distribuição de pares total obtida por DM em comparação com dados experimentais para o SrTiO₃ na estrutura cúbica Pm3m a 300K..... 59

- Figura 21:** Expansão térmica do SrTiO_3 mostrando excelente concordância com a curva obtida experimentalmente. A curva de DM foi deslocada para melhorar a comparação com os parâmetros experimentais. 61
- Figura 22:** Ilustração dos planos Sr-O e Ti-O, respectivamente, mostrando que um oxigênio pode estar em ambos os planos dependendo apenas da maneira em que a estrutura é observada. Os estrôncios ocupam os vértices da cela unitária, os oxigênios as faces e o titânio (menor) o centro do cubo. 61
- Figura 23:** Fatores $B_{DW}(\alpha)$ calculados para o SrTiO_3 em função da temperatura. 62
- Figura 24:** (a) Flutuação no cálculo das constantes elásticas do SrTiO_3 decorrente da variação da magnitude da tensão obtida pelo movimento das partículas na caixa de simulação. No exemplo temos o cálculo de $c_{66} = c_{44}$ a 300K. (b) Variação das constantes elásticas, estrutura cúbica $\text{Pm}3\text{m}$, com a temperatura. 64
- Figura 25:** Variação do módulo volumétrico B com a temperatura. A descontinuidade é devido à fusão do cristal. 64
- Figura 26:** (a) Termalização do sistema após a fusão mecânica do “bulk” caracterizada pela mudança abrupta no volume atômico e em (b) mostra a temperatura em que o sistema se estabiliza após a termalização. 65
- Figura 27:** Descolamento quadrático médio e autodifusão de cada espécie do sistema SrTiO_3 , respectivamente. 65
- Figura 28:** Função distribuição de pares parcial para todos os pares do cristal SrTiO_3 antes e após a fusão do sistema. 66
- Figura 29:** Diagrama de fases do SrTiO_3 . A temperatura T_E ($\sim 2300\text{K}$) indica a temperatura real de fusão do material enquanto que T_M ($\sim 3300\text{K}$) é a temperatura máxima de superaquecimento do cristal. 67
- Figura 30:** Função distribuição de pares total para o SrTiO_3 nas temperaturas $T \sim T_E = 2250\text{K}$ e $T = T_M = 3300\text{K}$ 68
- Figura 31:** Imagens do sistema a $T = 2450\text{K}$ mostrando que após a fusão ainda há uma forte correlação entre os íons Ti e O, sendo a instabilidade do Sr responsável pelo desencadeamento da fusão do cristal. Na primeira imagem temos uma região mais ordenada sendo nítida a disposição dos octaedros TiO_6 , mas mesmo na segunda imagem que mostra uma região mais desordenada ainda é possível observar alguns octaedros. 68
- Figura 32:** (a) Autodifusão de cada espécie do SrTiO_3 durante seu resfriamento, tendendo a zero quando o material é solidificado. (b) Função distribuição de pares total do material na fase cristalina, líquida e amorfa. 69
- Figura 33:** Imagem do sistema na fase amorfa a 315K. Não é possível identificar qualquer ordem cristalina no material. 69

- Figura 34:** Obtenção do $G(\omega)$ do SrTiO_3 a partir da curva de dispersão de fônons do material a 297K. 71
- Figura 35:** Comparação entre o $G(\omega)$ do SrTiO_3 obtido pelo método descrito na figura anterior a 297K com o $G(\omega)$ obtido por DM a 300K. 71
- Figura 36:** Efeito de temperatura no $G(\omega)$ do SrTiO_3 . O alargamento e deslocamento dos picos devem-se ao aumento das anarmonicidades no cristal. 72
- Figura 37:** Dependência do calor específico a volume (DM) e pressão constante (Exp.) e do termo de Debye (C_p/T^3) com a temperatura para o SrTiO_3 , respectivamente. 72
- Figura 38:** (a) Posições dos oxigênios (pontos abertos) no plano tetragonal ab deduzido por Unoki e Sakudo. Os titânios são os pontos pretos e os estrôncios os pontos cinzas; (b) Configuração inicial dos átomos obtidos pelos parâmetros apresentados na tabela 7, mostrando a mesma disposição dos oxigênios descritos em (a); (c) Cella unitária do SrTiO_3 tetragonal (I4/mcm). As partículas mais claras no plano dos Sr (azul) são os O_1 e as vermelhas no plano do Ti (menores) são os O_2 74
- Figura 39:** Energia potencial total por partícula para as estruturas cúbica Pm3m e tetragonal I4/mcm com o mesmo potencial de interação, e para a tetragonal com a modificação da polarizabilidade do íon estrôncio ($\alpha_{\text{Sr}^{2+}} = 1,1\text{\AA}^3$). O ajuste é devido a equação de Murnaghan (eq.52). 75
- Figura 40:** (a) Termalização da rede do SrTiO_3 na estrutura tetragonal e (b) Mudança do fator de tetragonalidade com a temperatura. Note que este tende a 1 na transição para a fase cúbica. 77
- Figura 41:** (a) Variação dos parâmetros de rede do SrTiO_3 tetragonal (a, b, c) com a temperatura. (b) Comportamento experimental mostrando a semelhança do comportamento do parâmetro c obtido por DM. 77
- Figura 42:** (a) Observação do aumento de simetria da estrutura pelo aumento da intensidade do $g_{\text{Sr-O}}(r)$ com a temperatura e em (b) temos a justificativa deste fenômeno pelo ajuste do primeiro pico através de gaussianas a 25 e 40K. 78
- Figura 43:** Intensidade do primeiro pico do $g_{\text{Sr-O}}(r)$ em função da temperatura apresentando um máximo em torno de 45K, transição I4/mcm – Pm3m. (b) Efeito de temperatura nos $g_{\text{ii}}(r)$ de mesma espécie. 79
- Figura 44:** Aumento da simetria cristalina também observado pela maior magnitude da distribuição dos ângulos que formam as ligações Sr-Ti-O e Ti-Ti-O. O efeito de temperatura é observado nos ângulos da ligação O-Ti-O que compõem o octaedro TiO_6 79
- Figura 45:** Comparação entre o comportamento das constantes elásticas c_{11} e c_{44} , respectivamente, em função da temperatura obtidas por DM com as mesmas obtidas experimentalmente. 81
- Figura 46:** Dependência do módulo volumétrico B com a temperatura para o SrTiO_3 tetragonal. 82

- Figura 47:** Dependência do $G(\omega)$ obtido por DM para o SrTiO_3 tetragonal com a temperatura. 82
- Figura 48:** Comparação entre o $G(\omega)$ do SrTiO_3 cúbico obtido após a transição com aquele descrito na seção anterior, ambos a 300K. 83
- Figura 49:** Dependência da energia dos modos de vibração com a temperatura do SrTiO_3 tetragonal obtida por DM e por espectroscopia Raman. 83
- Figura 50:** Dependência do calor específico do SrTiO_3 cúbico, seção anterior, e tetragonal a volume (DM) e pressão constantes e do termo de Debye (C_p/T^3) com a temperatura. 84
- Figura 51:** (a) Variação do volume relativo com a pressão do SrTiO_3 cúbico a 300K obtido por DM após a transição de fase em comparação com dados experimentais obtidos a 298K. (b) Estimativa da curva de energia para a estrutura tetragonal através da pressão ($\sim 6,5\text{GPa}$) em que ocorre uma transição cúbica-tetragonal do material. 84
- Figura 52:** Celas unitárias das diferentes fases do CaTiO_3 , ortorrômbica (Pbnm), tetragonal (I4/mcm) e cúbica (Pm3m) respectivamente. As partículas menores são os Ti, as verdes os Ca e as demais O. 85
- Figura 53:** Energia potencial total por partícula das três estruturas do CaTiO_3 obtidas por DM. O ajuste refere-se à equação de Murnaghan (53). 86
- Figura 54:** Alteração nos parâmetros de rede do material após a termalização inicial do sistema. Os parâmetros da cela unitária são dados por $A = \sqrt{2}a$, $B = \sqrt{2}b$ e $C = 2c$, sendo a , b e c os lados de um paralelepípedo ortorrômbico unitário. 87
- Figura 55:** Mudança nas posições das partículas devido a termalização da rede. Note que os picos do $g_{\text{CaCa}}(r)$ a 300K, último gráfico, abrange todos os picos a 0K. 88
- Figura 56:** Distribuição dos ângulos formados pelas ligações entre os elementos Ca-Ca-Ca, obtida a partir da termalização da rede do cristal. 88
- Figura 57:** Mudanças de fase do CaTiO_3 obtidas por DM molecular à esquerda em comparação com o comportamento real do material à direita. 90
- Figura 58:** (a) Fator de tetragonalidade (c/a) e razão b/c no intervalo de temperatura em que ocorrem as transições de fase. (b) Mudança do $g_{\text{Ca-O}}(r)$ devido ao aumento de simetria da estrutura. 90
- Figura 59:** (a) Diagrama de fases sólido-líquido do CaTiO_3 , sendo T_E a temperatura de fusão experimental e (b) mudança da inclinação na curva de aquecimento devido à transição de fase ortorrômbica – tetragonal em torno de 2150K. 91
- Figura 60:** Temperatura de fusão do CaTiO_3 em função do número de partículas (N) do sistema. Observa-se que T_F cresce na forma de um logaritmo natural de N [$\ln(N)$]. 92

- Figura 61:** (a) Autodifusão dos íons formadores do CaTiO_3 e (b) comparação entre os $g_{\text{Total}}(r)$ do sistema na fase líquida a 2570K, como monocristal e policristal a 300K, mostrando que de fato o sistema é recristalizado durante o resfriamento. 92
- Figura 62:** Imagens do sistema resfriado a 300K. Os planos cristalinos bem definidos mostram que o material é recristalizado durante o resfriamento formando um policristal. 92
- Figura 63:** Comportamento das constantes elásticas com a temperatura mostrando que o sistema se mantém na estrutura ortorrômbica. No último gráfico temos a variação do módulo volumétrico na região em que ocorre as transições de fase..... 94
- Figura 64:** Variação do volume relativo e do módulo volumétrico B do CaTiO_3 em função da pressão aplicada respectivamente. 95
- Figura 65:** Densidade de modos vibracionais parciais dos átomos Ca, Ti, O e total, respectivamente, do CaTiO_3 ortorrômbico obtido a 300K e $P = 0\text{GPa}$ por DM em comparação com os mesmos obtidos por cálculos *ab initio* a 0K e $P = 0\text{GPa}$ 97
- Figura 66:** Dependência da energia dos modos vibracionais do CaTiO_3 com a pressão aplicada, obtidos por DM e por espectroscopia Raman. 98
- Figura 67:** Dependência da energia dos modos vibracionais do CaTiO_3 com a temperatura ($P = 0\text{GPa}$), obtidos por DM e por espectroscopia Raman..... 98
- Figura 68:** Dependência do calor específico a volume constante e do fator C_v/T^3 do CaTiO_3 em comparação com os mesmos obtidos para o SrTiO_3 cúbico por DM..... 98

Lista de Tabelas

Tabela 1: Caracterização das posições dos elementos do SrTiO ₃ cúbico, grupo espacial Pm3m.....	32
Tabela 2: Esquema de simulação desenvolvido para o estudo de temperatura e pressão do SrTiO ₃	50
Tabela 3: Esquema de simulação desenvolvido para o estudo de temperatura e pressão do CaTiO ₃	51
Tabela 4: Parâmetros utilizados para a calibração do potencial do SrTiO ₃ cúbico (Pm3m)...	53
Tabela 5: Parâmetros utilizados para a calibração do potencial do CaTiO ₃ ortorrômbico (Pbnm).....	54
Tabela 6: Comparação dos ângulos formados pelas ligações entre os elementos do SrTiO ₃ na estrutura Pm3m obtidos por DM a 300K com os mesmos obtidos pela construção de uma rede perfeita de mesma estrutura.....	59
Tabela 7: Fator $B_{DW}(\alpha)$ [\AA^2] de cada espécie do SrTiO ₃ calculados por DM e comparados com valores teóricos obtidos por Stirling, um dos modelos de Evans baseado em dados obtidos por difração de raios-X e o modelo de Harada o qual utilizou técnicas de difração de nêutrons.....	62
Tabela 8: Parâmetros utilizados para construção do SrTiO ₃ na estrutura I4/mcm refinados por Kiat e Roisnel.....	73
Tabela 9: Comparação entre a energia de rede (E_0), volume atômico ($V_0=V/N$), o módulo volumétrico (B) e a constante B'_0 obtidos por DM, equação de Murnaghan (52) e alguns dados experimentais.....	76
Tabela 10: Ajustes do primeiro pico do $g_{\text{Sr-O}}(r)$ por Gaussianas nas temperaturas de 25 e 40K.....	78
Tabela 11: Comparação entre a energia estrutural (E_0), volume atômico (V_0), módulo volumétrico (B) e sua derivada primeira a pressão zero B'_0 obtidos por DM, equação de Murnagahn (52) e alguns dados experimentais das estruturas Pbnm, I4/mcm e Pm3m do CaTiO ₃	86

Tabela 12: Comparação entre o volume atômico (V_0), módulo volumétrico (B) e sua derivada primeira a pressão zero B'_0 obtidos por DM, equação de estado de Murnagahn (53) e dados experimentais para o CaTiO_3 à $T = 300\text{K}$ 95

Resumo

Utilizando o método da Dinâmica Molecular clássica foram realizadas simulações de sistemas perovskitas formados por óxidos (ABO_3), em particular $SrTiO_3$ e $CaTiO_3$. A vantagem em trabalhar com estes materiais é que os titanatos são facilmente preparados como cerâmicas policristalinas, são química e mecanicamente muito estáveis, o que torna possível caracterizá-los em várias condições de temperatura e pressão, nos proporcionando resultados experimentais confiáveis para construção e consolidação de modelos teóricos. Outro fato importante é que estes materiais possuem ampla aplicabilidade tecnológica além de propriedades como transições de fase decorrentes do efeito de temperatura e pressão que podem ser exploradas para o melhor entendimento das interações entre seus constituintes. O potencial interatômico efetivo utilizado possui a mesma forma funcional dos potenciais propostos por Vashishta e Rahmann sendo composto pela soma dos termos de interação de Coulomb, de van der Waals, estereométrica e carga-dipolo induzido. Os sistemas foram tratados nos ensembles microcanônico (N, V, E) e isobárico-isoentálpico (N, P, \mathcal{H}) para verificação da influência da temperatura e aplicação de pressão em suas propriedades estruturais e dinâmicas. O método empregado nos permitiu descrever de maneira satisfatória várias propriedades como coeficiente de expansão térmica, distribuição de ângulos, número de coordenação, propriedades elásticas, função distribuição de pares, densidade de modos vibracionais, fator de Debye-Waller entre outros. O comportamento dos sistemas na região em que ocorrem as transições de fase também foi explorado apresentando resultados fantásticos.

Abstract

Using the classical molecular dynamics simulations, Perovskites systems composed by oxides (ABO_3), in particular $SrTiO_3$ and $CaTiO_3$, were performed. The titanates are easily prepared as polycrystalline ceramics; chemically and mechanically stable they can be characterized in various temperature and pressure conditions. These provide us reliable experimental results for construction and consolidation of theoretical models. Another important fact is that these materials have wide variety of technological applications and many important properties as well as the phase transitions arising from the effect of temperature and pressure. That can be explored to understand the interactions among its constituents. The effective interatomic potential used has the same functional form of the potential proposed by Vashishta and Rahman and it's composed by the sum of terms Coulomb interaction, van der Waals, esthereometric and dipole-induced. The system was treated in (N, V, E) and (N, P, \mathcal{H}) ensembles to verify the influence of temperature and pressure application on structural and dynamics properties of perovskites. The method used allowed us to describe various properties such as thermal expansion coefficient, angles distribution, coordination number, elastic properties, pair distribution function, density of vibrational states, Debye-Waller factor and so on. The phase transitions of systems were explored showing fantastic results.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido saúde e disposição para enfrentar todas as adversidades e conseguir tudo que almejei até o momento, sem exceções. Agradeço também aos familiares, meu pai Alberto, minha mãe Cárta e minha irmã Márcia pela confiança inabalável e ao amor da minha vida Jacqueline que esteve comigo nesses dois anos em que desenvolvi este trabalho.

Ao Prof. José Pedro Rino pela orientação, ao Luiz, Giovano e Hélio pelas dicas computacionais e a todos os professores da UFSCar que contribuíram de maneira efetiva para minha formação.

Aos amigos Claudécir da UNICAMP e Felipe da USP pelos vários artigos fornecidos.

A UFSCar e toda comunidade de funcionários que tem me acolhido durante os quatro anos de Graduação e estes últimos dois anos de Mestrado.

Agradeço especialmente à FAPESP por ter me concedido recursos financeiros já a quatro anos e meio (IC e MS) sem os quais não teria conseguido chegar até aqui.

Em minha caminhada como cientista sempre acreditei que o conhecimento experimental dos fatos era primordial para interpretar o fenômeno em questão. Mas ao se aventurar nas simulações atomísticas eu percebi que esse primeiro passo não era possível de ser obtido, pois o mundo microscópico não se revela aos nossos olhos de maneira simples. Outro inconveniente relacionado é que a nossa intuição é sempre macroscópica. É aí que entra a questão da verdade na ciência. Não sabemos ainda os mecanismos exatos que regem a matéria na escala microscópica. Será que um dia chegaremos à verdade absoluta? Não sei dizer, mas enquanto isso continuarei caminhando em busca de verdades cada vez mais convincentes neste apaixonante mundo atomístico que nos permite imaginar e escapar dos apuros da realidade.

James Alves de Souza.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A ciência se fundamenta na observação e compreensão de sistemas reais a partir de estudos teóricos e experimentais. Quando nos referimos a um sistema estamos voltando nossa atenção a uma porção do mundo físico que temos interesse em entender.

Sabemos que sem observação não há fatos para serem compreendidos e sem compreensão a ciência seria meramente documentação [1]. Sendo assim a ciência teórica e experimental se completam de modo que, mesmo as duas trabalhando separadamente seus procedimentos gerais são muito semelhantes. Em ambos os casos há a manipulação de certos observáveis durante a preparação do sistema. O sistema por sua vez responde, nos permitindo medir ou calcular outros observáveis.

Porém, ainda hoje permanece sem uma resposta final e definitiva, como transformar a reversibilidade microscópica na irreversibilidade macroscópica. A partir de quantos átomos ganha a entropia significado e utilidade? Como surge a memória e o esquecimento numa coletividade de átomos [2]?

Estas questões, formuladas talvez primeiramente na Filosofia, viriam encontrar na Mecânica Estatística um excelente domínio quer para desenvolvimentos mais precisos, matemáticos, quer para exames exigentes das suas conseqüências, com recurso a métodos analíticos convincentes e meios computacionais poderosos. Os meios computacionais juntamente com a física estatística se estendem a várias áreas da Física como, Física Atômica ou Molecular, Física da Matéria Condensada, etc., e também da Química, Biologia, Cibernética, Economia, entre outros.

Seria então os meios computacionais uma ciência teórica ou experimental?

Podemos afirmar que as simulações são baseadas em modelos, não em sistemas reais. Sendo assim, a ciência da simulação está necessariamente vinculada à arte de construir

modelos. A vantagem desta ciência é nos fornecer um laboratório virtual possibilitando estreitar ainda mais a relação entre teoria e experimentação pela observação microscópica dos sistemas em estudo, além de expandir o universo acessível, ou seja, a simulação não está limitada a processos que ocorrem na natureza. Neste sentido, problemas cujos princípios científicos básicos que ainda não estão bem estabelecidos podem ser abordados por métodos numéricos avançados, possibilitando por exemplo, a melhoria do processamento e desempenho de materiais estruturais bem como a previsão do comportamento de uma ampla gama de sistemas biológicos [3]. Felizmente estamos numa era em que o avanço da tecnologia através de computadores cada vez mais eficientes tem nos permitido desenvolver simulações de alto desempenho e fazer previsões cada vez mais próximas da realidade sobre o comportamento individual da matéria.

Dentre os precursores das simulações computacionais atomísticas podemos citar Metrópolis *et al.* [4] os quais foram os primeiros a estudar a matéria condensada utilizando o método de Monte Carlo. Este método está limitado à obtenção de propriedades estáticas do sistema, pois o mesmo gera apenas o espaço das configurações.

Um método mais abrangente, denominado por Dinâmica Molecular (DM), gera o espaço de fases de um sistema a partir da solução numérica das equações de movimento. As primeiras simulações foram desenvolvidas visando estudar o paradoxo da reversibilidade, por Alder e Wainwright [5], mostrando que um sistema simples de 100 esferas impenetráveis convergia rapidamente para o equilíbrio. O uso do método no estudo de materiais é creditado pioneiramente a Vineyard *et al.* [6] que, através de um potencial repulsivo de curto alcance e outro responsável pela coesão do cristal investigou o processo de dano por radiação no material. Rahman [7] através de um trabalho surpreendente simulando o argônio líquido foi o primeiro a investigar sistemas descritos por potenciais contínuos.

Os métodos computacionais de investigação de materiais podem ser divididos em duas classes: os chamados métodos de primeiros princípios (*ab initio*) os quais não utilizam qualquer quantidade obtida empiricamente ou experimentalmente e os métodos empíricos ou semi-empíricos que utilizam valores experimentais de quantidades físicas para obtenção dos potenciais de interação [8]. Neste trabalho utilizamos o método da dinâmica molecular o qual se enquadra na segunda classe. O potencial interatômico adotado possui a mesma forma funcional do potencial de Vashishta-Rahman e sua calibração se dá a partir de dados experimentais. Este potencial descreve satisfatoriamente as propriedades estruturais das fases cristalinas e da fase amorfa de sólidos super-iônicos, monóxidos AX e óxidos binários BX₂.

Nosso objetivo foi estender sua aplicabilidade a compostos ternários ABX_3 , especificamente para os titanatos de estrôncio ($SrTiO_3$) e de cálcio ($CaTiO_3$).

A primeira parte desta dissertação contém 4 capítulos dedicados a descrição dos materiais estudados e à metodologia utilizada. Na segunda parte, capítulos 6 e 7, apresentamos e discutimos os excelentes resultados obtidos além das perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

MECÂNICA ESTATÍSTICA

A mecânica estatística é um formalismo que visa explicar as propriedades físicas da matéria em função do comportamento dinâmico dos seus constituintes microscópicos, os átomos. A extensão de seu formalismo é quase tão ilimitada como a própria quantidade de fenômenos naturais existentes. O sucesso de sua aplicação é marcado por estudos da matéria no estado sólido, líquido e gasoso, na forma de modelos biológicos, entre outros. Além disso, o formalismo da mecânica estatística nos permite investigar a matéria em seus estados de equilíbrio, bem como fora do equilíbrio; na verdade, essas investigações nos ajudam a entender o mecanismo pelo qual um sistema físico “em equilíbrio” fica “fora do equilíbrio” a partir de um determinado momento, espaço de tempo.

Em contraste com o atual estado de seu desenvolvimento, com o êxito e a amplitude de suas aplicações, a mecânica estatística iniciou-se de maneira extremamente modesta. Dentre os precursores desta teoria vale a pena lembrar das contemplações de Bernoulli (1738), Herapath (1821) e Joule (1851) [9] que, individualmente tentaram estabelecer bases para a chamada teoria cinética dos gases, que acabou por se tornar o ponto de partida para o desenvolvimento da mecânica estatística. Dentre outros grandes nomes que contribuíram com impulsos decisivos para sua fundamentação e desenvolvimento da Termodinâmica temos Maxwell, Boltzmann, Gibbs e Einstein [2].

Partindo de modelos realistas de um sistema constituído por um número finito de átomos e de suas interações é possível efetuar previsões seguras sobre o comportamento macroscópico de qualquer substância, independentemente de sua composição. Estes modelos são descritos por teorias bem estabelecidas, como a Mecânica Clássica, a Eletrodinâmica Clássica, etc., onde o determinismo e a reversibilidade na evolução dos sistemas são aceitos como princípios fundamentais. Pelo contrário, a descrição macroscópica é freqüentemente

fenomenológica como a Elasticidade, Teoria dos Fluidos e Calor, Dielétricos, Magnetismo, etc. A Termodinâmica intervém nesta descrição de forma essencial e conclusiva se ocupando do comportamento irreversível da matéria, onde surgem conceitos tão abstratos quanto importantes, como a entropia e a temperatura, nos permitindo estabelecer relações existentes entre os parâmetros macroscópicos do sistema.

Com a criação de modelos, por vezes muito simples, dos comportamentos individuais (átomos) da matéria, a mecânica estatística mostra como passar para o comportamento da “multidão”, com propriedades coletivas por vezes tão ricas que nos fazem esquecer a sua origem no modelo inicial. Porém, quase sempre a execução de um modelo realista de átomo corresponde a uma formulação matemática intratável pelos métodos de análise disponíveis. A introdução de aproximações, as vezes arbitrárias, levanta dúvidas sobre a legitimidade dos resultados finais obtidos. Neste sentido é que fica clara a enorme importância que os métodos computacionais trouxeram à mecânica estatística, nos permitindo simular experiências bem controladas e facilmente reproduzíveis.

Aqui vamos tratar de sistemas em equilíbrio, ou seja, seus parâmetros macroscópicos como temperatura e pressão não variam com o tempo. Claro que mesmo o sistema estando em equilíbrio as flutuações microscópicas são inevitáveis, como ilustra a Fig.1 abaixo.

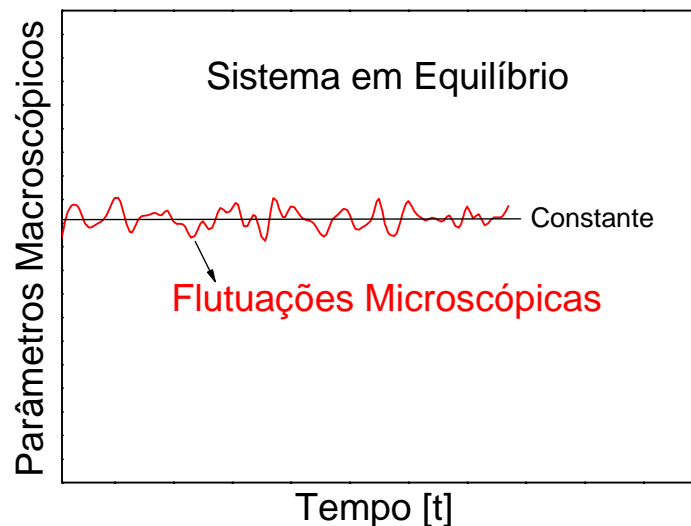


Figura 1: Sistema em equilíbrio mostrando que apesar de existir flutuações microscópicas, seus parâmetros macroscópicos tais como pressão, temperatura, etc., se mantêm em média constantes.

Para estudar o comportamento médio de um sistema, devemos observá-lo durante um grande intervalo de tempo* e calcular a média no tempo dos valores que as quantidades físicas de interesse tomam nos diversos microestados acessíveis. Uma forma alternativa do ponto de vista formal é considerar que em um certo instante um grande número de sistemas seja caracterizado pelo mesmo macroestado, mas cada um pode estar em qualquer dos microestados compatíveis com o macroestado. A esta coleção de sistemas, os quais são similarmente preparados, dá-se o nome de *ensemble*.

A probabilidade de ocorrência de um particular evento é definida em relação ao ensemble e corresponde à fração de elementos que são caracterizados pela ocorrência deste evento específico. Os ensembles em que pretendemos tratar os sistemas em estudo, são o Microcanônico (N, V, E), em que o número de partículas (N), o volume (V) e a energia (E) do sistema são parâmetros constantes, e o Isobárico-Isoentálpico (N, \mathcal{H}, P) com o número de partículas, a entalpia (\mathcal{H}) e a pressão (P) constantes, os quais serão descritos na seção referente ao método da Dinâmica Molecular.

2.1. Espaço de Fase de um Sistema Clássico

O microestado de um sistema clássico pode ser definido, em cada instante t , pela especificação de suas $3N$ coordenadas generalizadas (q_1, q_2, \dots, q_{3N}) e $3N$ momenta conjugados (p_1, p_2, \dots, p_{3N}). A escolha destas grandezas (coordenadas retangulares, esféricas, etc.) é, em grande parte, arbitrária e sujeita à maior ou menor conveniência do estudo do sistema. Claro que os $3N$ graus de liberdade devem ser mantidos, pois é o número mínimo de variáveis necessárias para a descrição completa do sistema. Ao espaço abstrato, $6N$ dimensional, onde cada ponto é representado pelo conjunto de coordenadas ($q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N}$) dá-se o nome de *espaço de fase* (Γ). Exceto para casos triviais, não é possível visualizar o espaço de fase, sobretudo para $N = 10^{23}$, o que também não é necessário. As vezes é útil analisar sua projeção no espaço bidimensional para conferir, por exemplo, se um algoritmo está fornecendo resultados confiáveis.

* Quando nos referimos a grandes intervalos de tempo estamos trabalhando com intervalos da ordem de 10^{-9} a 10^{-15} s que, para nosso senso comum é uma quantidade de tempo desprezível, mas em termos microscópicos é suficiente para diversas interações entre os constituintes do sistema.

A evolução temporal do sistema obedece ao princípio de Hamilton, a partir do qual se obtém as equações de Euler-Lagrange. Sendo as coordenadas q_i e p_i funções do tempo, as equações de movimento do sistema são dadas pelas equações de Hamilton:

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial q_i} \end{aligned} \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (1)$$

sendo $H(q_i, p_i)$ o Hamiltoniano do sistema. Este sistema de equações é totalmente equivalente às equações de Newton, porém exibe propriedades e simetrias que estas outras não explicitam. A evolução do sistema é caracterizada por uma trajetória no espaço Γ constituída por uma seqüência contínua de pontos (q_i, p_i) .

Como a energia E do sistema limita os valores das posições e dos momenta, a trajetória deve estar confinada em uma região de Γ . Se a energia tem um valor bem definido, então a trajetória estará restrita à hipersuperfície,

$$H(q_i, p_i) = E. \quad (2)$$

Mas se a energia total for variável, entre E e $E + \Delta E$, a trajetória estará restrita à hipercamada

$$E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E. \quad (3)$$

Se considerarmos um ensemble em um dado instante, cada sistema estará em um determinado microestado e a cada um destes corresponderá um ponto no espaço de fase. Logo, teremos uma grande quantidade de trajetórias traçadas com o passar do tempo. Portanto, o ensemble pode ser representado por um “enxame” de pontos no espaço de fase.

Para tomarmos a média de uma certa quantidade física $f(q, p)$ no ensemble é preciso definir a função densidade $\rho(q, p, t)$. O significado desta função nos diz que em um determinado instante t , o número de pontos no volume $d\omega = d^{3N}q d^{3N}p$ em torno do ponto (q, p) é dado por $\rho(q, p, t)d\omega$, mostrando como os elementos do ensemble se distribuem entre os microestados no decorrer do tempo. Portanto, a média no ensemble é dada por:

$$\langle f(q, p) \rangle = \frac{\int f(q, p) \rho(q, p, t) d\omega}{\int \rho(q, p, t) d\omega}, \quad (4)$$

com as integrações sendo feitas em todo o espaço.

2.2. Teorema de Liouville

Se considerarmos uma região R do espaço de fase (q,p) , delimitada por um volume Ω e mapeada por uma transformação canônica após um tempo t na região R' do espaço de fase (Q,P) , dada pelo volume Ω' , qual será a medida deste volume? O *teorema de Liouville* nos diz que:

$$\Omega = \Omega' \quad (5)$$

isto é, o volume de qualquer região do espaço de fase é invariante sob transformações canônicas, pois o jacobiano destas transformações é unitário. Como a evolução temporal do sistema, gerada pela hamiltoniana, é uma transformação canônica o teorema dado pela eq. (5) se verifica [10].

Outra maneira de expressar o teorema de Liouville é pela equação de continuidade dada pela conservação do número de pontos representativos do espaço de fase [9], ou seja,

$$\frac{d\rho}{dt} \equiv \frac{\partial\rho}{\partial t} + [\rho, H] = 0, \quad (6.a)$$

sendo $[\rho, H]$ os parênteses de Poisson dados pela soma,

$$[\rho, H] = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right). \quad (6.b)$$

De acordo com a eq. (6.a) a densidade local dos pontos representativos pode ser visualizada por um observador movendo-se junto a um destes pontos, permanecendo constante no tempo. Sendo assim, o número de pontos representativos se conserva e move-se no espaço de fase, essencialmente da mesma maneira que um fluido incompressível move-se no espaço físico.

2.3. Ergodicidade

Para executar a medida de uma grandeza física f (propriedade macroscópica) de um sistema, é necessário certo intervalo de tempo. Durante este intervalo o sistema pode transitar por vários microestados gerando diversos valores para f , os quais podem ser obtidos computacionalmente para qualquer instante. Para evitar a dificuldade sobre qual valor obtido para f deve corresponder à medida realizada, associamos uma média temporal de todos esses valores obtidos durante o intervalo de tempo $(t_0, t_0 + T)$ em que se decorreu a medida, ou seja,

$$\overline{f(q, p)} = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(q, p; t) dt \quad (7)$$

com a barra representando a média temporal de f . Contudo, esta não é a forma mais usual de pensarmos no comportamento médio de um sistema. Em vários experimentos nós executamos uma série de medidas durante certo intervalo de tempo e então determinamos a média deste conjunto de medidas. A idéia por trás das simulações por DM é que, podemos estudar o comportamento médio de um sistema de muitas partículas pelo cálculo numérico da evolução temporal deste sistema e pela média da quantidade de interesse (f) sobre um tempo suficiente longo. Sendo assim, a média temporal de uma grandeza f de um sistema de N partículas em um volume V e a uma energia constante E é dada por,

$$\overline{f(q, p)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(q, p; t) dt \quad (8)$$

supondo não haver perda de significado físico ao fazer t tendendo ao infinito. A existência deste limite para quase toda condição inicial é assegurada pelo Teorema de Birkhoff [11]. A característica mais importante admitida implicitamente na eq. (8) é que para t suficientemente longo a média temporal passa a ser independente das condições iniciais e o sistema é considerado um sistema ergódico.

Formalmente um sistema é dito ergódico quando qualquer de seus microestados pode ser atingido a partir de qualquer outro por uma seqüência de transições. Logo, seu valor coincide com a média espacial (eq. 4) sobre o ensemble,

$$\overline{f(q, p)} = \langle f(q, p) \rangle. \quad (9)$$

Essa igualdade é muitas vezes interpretada pelos físicos como “*Hipótese Ergódica*”, o que não é verdade, pois esta hipótese se refere a uma condição sobre a dinâmica do sistema, ou seja, está mais relacionada ao conjunto de transições possíveis do que ao conjunto de microestados, e é devido a essa condição que se torna possível demonstrar a igualdade dada

pela eq. (9). Por exemplo, se uma das variáveis que define os microestados assume valores inteiros e só ocorrem transições em que esta variável varia de dois, os estados em que ela é par nunca poderão ser atingidos a partir de estados em que ela é ímpar, valendo a recíproca. Logo, este sistema não seria ergódico e a igualdade (9) não seria válida.

Como o problema da ergodicidade não possui ainda uma solução genérica aceitável, nós simplesmente, desprezando sutilezas matemáticas supomos que, uma vez especificadas as grandezas N , V e E , médias temporais não dependem das coordenadas e momenta iniciais. Portanto, consideramos a hipótese ergódica como uma hipótese de trabalho nos restringindo a escolha de um intervalo de tempo razoável para as simulações. As vantagens desse procedimento são enormes, pois podemos calcular a média de uma função de fase de um sistema de muitas partículas temporalmente ou por média de ensemble, o que for mais conveniente.

2.4. Equivalência entre Ensembles

A princípio todas as propriedades termodinâmicas de um sistema físico podem ser obtidas a partir de qualquer um dos vários espaços de fases de ensembles, como por exemplo, o canônico, grande-canônico, microcanônico, isobárico-isoentálpico, etc., comumente utilizados em mecânica estatística. A razão para isto é que, no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, mas N/V constante) apropriado para os diversos ensembles, os valores esperados das funções de fase, que são funções mensuráveis definidas sobre Γ correspondentes a propriedades intensivas (pressão, temperatura, etc.) ou por unidade de volume (por partícula) do sistema, são independentes do ensemble utilizado [12]. Sucintamente queremos dizer que, as medidas invariantes que geram as termodinâmicas de sistemas avaliados em ensembles diferentes, são consideradas termodinâmicas equivalentes.

Esta equivalência é muito útil, pois podemos trabalhar com o ensemble microcanônico, que é mais fácil de ser implementado para obtermos as propriedades físicas do sistema. Outros ensembles são mais trabalhosos de se manipular teoricamente e mais dispendiosos computacionalmente. Experimentalmente o ensemble microcanônico é impossível de ser concebido, pois trata-se de um sistema isolado, energia constante.

Capítulo 3

PEROVSKITAS

O termo ‘perovskita’ é utilizado para denotar uma categoria de sólidos cristalinos inorgânicos com fórmula geral ABX_3 , onde A e B são cátions e X é um ânion que pode ser F, O, Cl, etc. No caso ideal esta estrutura pode ser descrita por uma rede cúbica (grupo espacial $Pm3m$) formada por octaedros BX_6 , com o cátion A ocupando o interstício do cubo octaedral, como mostra a Fig.2.

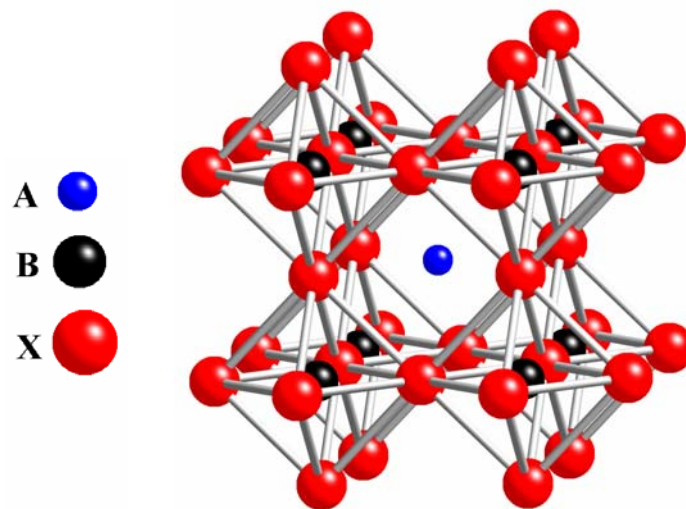


Figura 2: Estrutura perovskita ABX_3 ideal, mostrando os octaedros BX_6 com o cátion A ocupando o centro do cubo octaedral.

Esta estrutura pode se transformar em uma série de estruturas polimórficas distorcidas. Sua geometria exata depende da composição química, temperatura, pressão e, em alguns casos, do campo elétrico aplicado [13]. Como regra geral, com o aumento da temperatura, as perovskitas tendem a sofrer uma série de transições aumentando progressivamente sua simetria, culminando assim em estruturas cúbicas. Diante das várias temperaturas de transição

a mais importante para esta classe de materiais é a temperatura de Curie T_C . Abaixo desta temperatura a estrutura se distorce podendo ser encontrada nas simetrias ortorrômbica, tetragonal e romboédrica resultando no aparecimento de dipolos elétricos permanentes (polarização espontânea não nula). Portanto, T_C define a temperatura na qual, durante o resfriamento, ocorre a transição de uma fase paraelétrica para uma fase ferroelétrica (ou antiferroelétrica) de origem estrutural. Desta forma, ferroelétricos com estrutura perovskita são conhecidos como sendo da classe dos ferroelétricos distorcíveis. As várias simetrias estruturais possíveis podem ser observadas experimentalmente por difração de raios-X ou por espalhamento de nêutrons.

Dentre as perovskitas com grande utilidade industrial estão as formadas por óxidos, que são basicamente de dois tipos: óxidos ternários do tipo ABO_3 como o titanato de bário $BaTiO_3$ e óxidos complexos do tipo $A(B'_x B''_y)O_3$, onde B' e B'' são dois elementos diferentes em diferentes estados de oxidação com $x + y = 1$. Como exemplo destes últimos materiais podemos citar o niobato de magnésio e chumbo $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. Poucas perovskitas óxidas apresentam simetria cúbica à temperatura ambiente, apesar desta estrutura ser estável para a maioria delas a altas temperaturas.

Neste trabalho estudamos um modelo fenomenológico para perovskitas do tipo $ATiO_3$. Os titanatos além de apresentarem alto potencial de aplicações [14] são materiais que possuem características fascinantes que podem ser essenciais para o entendimento da relação entre suas propriedades físicas e as características químicas (raio iônico, ionicidade, etc.) do íon A. Por exemplo, os titanatos de bário ($BaTiO_3$) e de chumbo ($PbTiO_3$) possuem estrutura tetragonal e apresentam ferroeletricidade à temperatura ambiente com os valores de T_C dados por 393 e 763K respectivamente [15,16]. A razão para esta discrepância em T_C ainda não é bem entendida. O titanato de estrôncio ($SrTiO_3$) por sua vez, tem estrutura cúbica e apresenta paraeletricidade à temperatura ambiente além de não possuir transição ferroelétrica [17]. Nossos estudos foram delineados especificamente com os titanatos de estrôncio ($SrTiO_3$) e de cálcio ($CaTiO_3$) pelo fato de ambos serem amplamente estudados e caracterizados experimentalmente e também por apresentarem propriedades e características incomuns, as quais descreveremos a seguir, podendo fornecer maior generalidade ao método e modelo de potencial interatômico proposto.

3.1. Titanato de Estrôncio – SrTiO₃

O titanato de estrôncio (SrTiO₃) já foi tratado como modelo de sistema ABO₃ básico sendo utilizado como exemplo de estrutura perovskita cúbica ideal, invariante sob o efeito de temperatura. Contudo, entre 1960 e 1970 intensos estudos foram realizados envolvendo ressonância paramagnética eletrônica [18], medidas por pulso ultra-sônico [19], ressonância nuclear magnética [20], microscopia de polarização [21], espectroscopia vibracional [22], propriedades de piezoresistência [23] e espalhamento Brillouin [24], todos evidenciando uma transição de fase de segunda ordem em torno de 110K. Acima desta temperatura o cristal é paraelétrico e exibe uma estrutura cúbica, enquanto que abaixo da mesma o campo cristalino exibe uma distorção tetragonal. Outra característica muito interessante nesta transição é que esta não é acompanhada por qualquer anomalia na constante dielétrica, ou seja, a transição é não-ferroelétrica. A mudança mais marcante nesta transição é revelada pelas medidas das constantes elásticas deste material, como mostrado na Fig.3.a para c_{11} .

Cowley em seu trabalho de 1964 [25] propôs um mecanismo para esta transição baseado na degenerescência das frequências de dois ramos de fônons das curvas de dispersão. Já em 1967 Unoki e Sakudo [26] sugeriram um mecanismo inteiramente diferente através de medidas por ESR (“*Electron Spin Resonance*”) deduzindo a estrutura cristalina do material, abaixo da temperatura de transição, através das posições atômicas dos íons oxigênio. Esta estrutura contém uma cela unitária de $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2c$ e grupo espacial I4/mcm (D_{4h}^{18}), sendo a e c correspondentes aos lados de um paralelepípedo tetragonal unitário. Unoki e Sakudo também afirmaram que esta estrutura parecia sugerir a ocorrência da instabilidade em algum ramo óptico para grandes valores dos vetores de onda.

Motivado por esta sugestão em 1968, Fleury *et al.* [22] interpretaram o espectro Raman abaixo de 110K baseando-se no modelo de que o phonon Γ_{25} no ponto R , direção [111] do contorno da zona de Brillouin, “amolece” com o decréscimo da temperatura a partir de 110K, Fig.3.b. Em 1969, Shirane e Yamada [27] a partir de medidas por espalhamento inelástico de nêutrons provam conclusivamente que esta transição de fase é certamente causada por uma instabilidade (“*soft-mode*”) na direção [111] do contorno da zona. Os mecanismos de transição foram também fenomenologicamente interpretados por Thomas *et al.* [28,29] e Pytte *et al.* [30,31] através de diferentes aproximações.

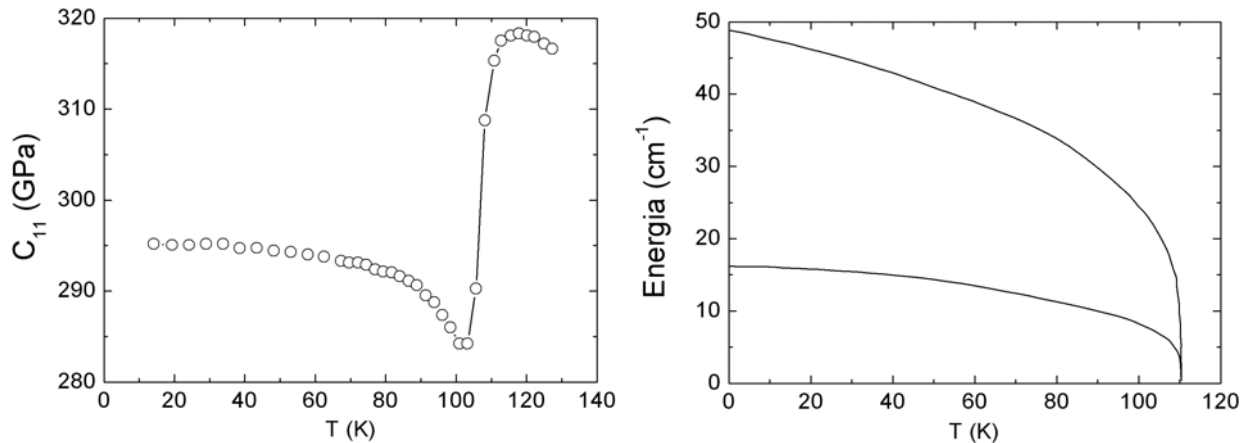


Figura 3: (a) Variação da constante elástica c_{11} do SrTiO_3 com a temperatura mostrando um comportamento anômalo em torno de 110K [32] e (b) aparecimento de novas linhas no espectro Raman em 110K [22]. Ambos confirmam uma transição de fase cúbica – tetragonal em torno desta temperatura.

Outra propriedade fantástica do SrTiO_3 ocorre a baixas temperaturas. À medida que a temperatura do material é diminuída há um aumento considerável em sua constante dielétrica, atingindo uma ordem de 10^4 no intervalo de temperatura do He – líquido, mantendo-se estável abaixo de 4K. Isto é evidenciado pela ocorrência de um regime mecânico-quântico que estabiliza flutuações ferroelétricas na fase paraelétrica [17].

Dentre outros métodos de caracterização de materiais cristalinos devemos reconhecer que a aplicação de pressão externa ao sistema, hidrostática ou uniaxial, é uma variável muito útil no estudo de propriedades como transições de fase, devido à instabilidades na rede cristalina. A aplicação de pressão hidrostática no SrTiO_3 induz uma transição de fase cúbica-tetragonal em torno de 6,5 GPa [33].

Diante de tantas propriedades, o SrTiO_3 é um material que possui diversas aplicações tecnológicas. Os materiais ferroelétricos são atrativos para dispositivos de memória DRAM (“*Dynamic Random Access Memory*”) devido a suas altas permissividades além de outros dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Tais dispositivos, principalmente nos dias de hoje, requerem maior capacidade de armazenamento aliada ao menor espaço físico possível. O SrTiO_3 foi um dos primeiros materiais estudados para esta proposta por apresentar características como, ausência de histerese em sua curva de polarização vs campo elétrico ou picos de permissividade em suas temperaturas características. Este material apresenta também alta constante dielétrica à temperatura ambiente, superioridade aos ferroelétricos convencionais do ponto de vista de processamento na forma de filmes finos e retenção de uma magnitude razoável para a constante dielétrica com o decréscimo de sua espessura, até 50nm

[34]. Dentre outras propriedades especiais temos a semicondutividade [35], supercondutividade [36, 37] e atividade catalítica [38].

Vemos então que o SrTiO_3 é um material amplamente caracterizado experimentalmente pelo seu alto potencial de aplicabilidade tecnológica e fácil processamento, seja na forma de filmes finos ou mesmo monocristais. Portanto torna-se um material extremamente atraente para simulações computacionais, na tentativa de explicarmos e entendermos em escala microscópica os mecanismos de interação entre seus constituintes (íons), os quais regem suas diversas propriedades.

3.2. Titanato de Cálcio – CaTiO_3

Além de outras importâncias o CaTiO_3 tem uma relevância histórica na família das perovskitas. Em 1839, o mineralogista russo Rose descobriu um novo mineral (CaTiO_3) que batizou de *perovskita*, em homenagem ao ministro russo L. A. Perovsky. Este nome foi posteriormente utilizado para designar o grupo de compostos ABO_3 o qual abrange uma diversidade de materiais, ferroelétricos ou não, conhecidos.

O CaTiO_3 é um dielétrico amplamente utilizado como material cerâmico eletrônico e também na imobilização de resíduos altamente radioativos [39,40,41], além de ser um sistema promissor em propriedades dielétricas de microondas de alta qualidade [42].

Outra característica interessante é que este sistema é cristalograficamente próximo da perovskita MgSiO_3 , uma vez que ambos são perovskitas ortorrômbicas $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ em condições ambientes. A importância disto está relacionada à geofísica terrestre, podendo o MgSiO_3 ser o maior constituinte do manto inferior, o que o tornaria de longe, o silicato mais abundante da Terra. O CaTiO_3 é estável à pressão ambiente e comercialmente disponível sendo assim acessível a várias caracterizações com altas temperaturas incluindo raios-X e calorimetria. Por outro lado o MgSiO_3 é altamente metaestável à pressão e temperatura ambiente, tornando seu estudo experimental dificultado [43,44]. As semelhanças estruturais entre estes dois sistemas podem permitir explorar as propriedades do MgSiO_3 a partir do estudo do CaTiO_3 .

O titanato de cálcio possui estrutura ortorrômbica e grupo espacial Pbnm a temperatura ambiente. Esta estrutura prevalece para um amplo intervalo de temperatura sofrendo uma transição de ortorrômbica para tetragonal (I4/mcm) entre 1373 e 1423K e em

seguida para cúbica ($Pm\bar{3}m$) em torno de 1500K [43]. Estudos de compressão mostram que não há mudanças significativas na estrutura do material pelo menos até 36GPa [44,45].

A vantagem de tentar simular o CaTiO_3 está na complementação que este material fornece ao SrTiO_3 com relação às transições de fase podendo fornecer maior generalidade ao método de simulação que descreveremos mais adiante.

3.3. Transições de Fase em Sólidos

O advento das simulações computacionais nos permite construir sistemas cristalinos que podem ou não existir na natureza. Estes sistemas compostos por um conjunto de átomos ou moléculas podem ser dispostos de maneira homogênea ou inhomogênea. As partes homogêneas de um dado sistema são chamadas de fases e são caracterizadas termodinamicamente por propriedades como volume, pressão, temperatura e energia. Para sabermos em que condições de equilíbrio o sistema se encontra devemos conhecer a energia livre do mesmo para condições termodinâmicas especificadas. Para que uma fase isolada seja estável a energia livre deve ser mínima. Se tal energia apresenta mais de um mínimo separados por barreiras o sistema (fase) estará em um estado metaestável. Se não existem barreiras o estado do sistema torna-se instável e o mesmo se moverá em busca de um estado de equilíbrio caracterizado pela menor energia livre possível. Alterações na energia de um sistema podem ser causadas por quaisquer alterações em sua temperatura, pressão ou durante a aplicação de um campo elétrico ou magnético. Dizemos que uma *transformação* ou *transição de fase* ocorre quando qualquer variação da energia livre do sistema estiver associada com alterações em detalhes estruturais da fase em questão, seja esta atômica ou em configurações eletrônicas [46]. Não daremos detalhes sobre o desenvolvimento teórico relacionado aos parâmetros de ordem envolvidos nas transições de fase de materiais.

As transições de fase são fenômenos de extrema importância para físicos, químicos, metalúrgicos, ceramistas e outros profissionais envolvidos com o estudo de sólidos. Além de sua importância acadêmica é também um assunto de fantástica relevância tecnológica. Podemos citar um simples exemplo para o caso das memórias DRAM, cuja principal característica do material componente é o alto valor da constante dielétrica para que o dispositivo tenha maior memória de integração. Muitos materiais ferroelétricos possuem altas constantes dielétricas mas não são indicados para estes tipos de dispositivos devido à presença de histerese dielétrica. Para alguns materiais o problema é resolvido fazendo com que o

dispositivo opere próximo à temperatura de transição (T_C) na fase paraelétrica do material, se esta temperatura for coincidente com a temperatura de trabalho do dispositivo. Portanto o conhecimento das transições de fase dos materiais, seja sob temperatura ou pressão, nos permite explorar de maneira mais eficiente suas propriedades.

A evolução dos equipamentos de caracterização de sólidos tem permitido observar detalhes em transições que antes eram comprometidos pela sua baixa precisão. Estas técnicas aliadas aos fascinantes laboratórios virtuais fornecidos pelas técnicas computacionais têm exigido dos físicos e químicos modelos microscópicos cada vez mais elaborados para a descrição e entendimento da natureza destas transições. O método computacional que empregamos nos permitiu explorar algumas propriedades que identificam as transições de fase nos materiais em estudo tais como o cálculo de suas constantes elásticas, a obtenção do módulo volumétrico e sua dependência com a temperatura e pressão e o cálculo de seus parâmetros de rede. Estes recursos podem ser úteis para explicar em escala microscópica os mecanismos responsáveis pela transição dos materiais. Contudo, neste trabalho nós apenas identificamos as transições de fase dos materiais, observadas experimentalmente.

Capítulo 4

O MÉTODO DA DINÂMICA MOLECULAR

Quase toda tecnologia e métodos disponíveis nos dias atuais foram desenvolvidos para fins militares ou pesquisas espaciais. As simulações computacionais não são exceções. Estas começaram como uma ferramenta para explorar máquinas eletrônicas desenvolvidas durante e após a Segunda Guerra Mundial. Estas máquinas foram construídas para realizar cálculos muito dispendiosos envolvidos no desenvolvimento de armas nucleares e quebra de códigos. No início dos anos 1950 os computadores eletrônicos foram disponibilizados para uso não militar e então a partir daí, houve espaço para o desenvolvimento das simulações. Dentre os vários métodos de simulação molecular existentes [1,47,48,49] neste trabalho exploramos o Método da Dinâmica Molecular Clássica (DM).

A simulação por DM clássica é a realização de uma velha, essencialmente antiquada idéia na ciência, ou seja, o comportamento de um sistema pode ser compreendido se tivermos por parte deste, um conjunto de condições iniciais adicionado às forças de interação que o compõe. Desde o tempo de Newton até os dias atuais esta interpretação mecânica determinística da Natureza tem dominado a ciência. Em 1814, quase um século depois de Newton, Laplace escreveu [1]:

“Dada por um instante uma inteligência que pudesse compreender todas as forças pela qual a natureza é animada e as respectivas situações dos entes que a compõe - uma inteligência suficientemente vasta para submeter esses dados a análises - seria possível conter na mesma fórmula os movimentos dos maiores corpos do universo e os dos átomos leves; para ele, nada seria incerto e o futuro, tal como o passado, estaria presente aos seus olhos”.

Se esta abordagem é frustrada pelas complexidades da realidade, então nós substituímos a realidade com um modelo. Em uma de suas palestras em Baltimore, quase um século depois de Laplace, Thomsom fez a observação [48]:

Parece-me que o teste de “Vamos ou não compreender um determinado assunto em física?” é, “Será que podemos fazer um modelo mecânico dela”?

Hoje, quase um século depois de Thomsom continuamos intrépidos no sonho de Laplace. Agora a requerida “inteligência” é fornecida por computadores digitais, as “respectivas situações” é um conjunto de posições e velocidades iniciais, a “mesma fórmula”, embora não literalmente verdadeira, poderia ser interpretada como o mesmo programa algorítmico e o universo de Laplace deu lugar aos modelos. Na atualidade, modelos matemáticos determinísticos permeiam não só as ciências físicas e engenharias, mas também a vida e as ciências sociais.

A DM é uma técnica computacional de resolver as equações de movimento dos átomos, considerados como partículas puntiformes interagindo com os demais constituintes do sistema e, possivelmente, com campos externos. As posições atômicas obtidas numericamente revelam a dinâmica das partículas individuais como em uma representação de movimento.

A simulação molecular que desenvolvemos consiste de três passos principais:

1. Elaboração de um modelo;
2. Cálculo das trajetórias das partículas;
3. Análise destas trajetórias para determinação de propriedades.

A seguir descreveremos cada passo detalhadamente.

4.1. Potencial Efetivo de Interação

A elaboração do modelo de simulação consiste na escolha de um potencial efetivo de interação. Como pretendemos descrever a matéria na escala microscópica é de extrema importância que o potencial represente da melhor maneira possível a interação entre as partículas que constituem o sistema. Apesar da física do átomo ser governada, a princípio, pela Mecânica Quântica nota-se a importância da técnica de DM que fornece um método mais

simplificado. Geralmente a DM adota um ponto de vista clássico, pois esta calcula as trajetórias de átomos ou moléculas com massas pontuais interagindo através de forças dependentes de suas distâncias relativas.

A energia potencial que descreve as interações entre N partículas pode ser descrita geralmente por contribuições de um corpo, dois corpos, três corpos, etc., como segue [50]:

$$U(1, \dots, N) = \sum_i U_1(i) + \sum_{i < j} U_2(i, j) + \sum_{i < j < k} U_3(i, j, k) + \dots + U_N(1, \dots, N). \quad (10)$$

Para que essa representação seja útil para os habituais tipos de modelagem teórica, é necessário que as componentes U_N da eq. (10) convirjam rapidamente para zero com o aumento de N . O potencial para uma partícula, U_1 , descreve normalmente a ação de forças externas, as quais o sistema está sujeito. O potencial de três corpos é geralmente requerido em sistemas cujas forças de interação são direcionais, como no caso de moléculas ou cristais de silício (Si). Estas características são marcantes em ligações covalentes.

Como estamos trabalhando com cristais iônicos, o modelo de potencial tratado é descrito pela soma dos pares de interação isolados, U_2 . Essa asserção é chamada de aditividade entre pares ou “pairwise”[48]. Logo, nosso potencial será dado por,

$$U = \sum_{i < j} U_2(r_{ij}) \quad (11)$$

com $U_2(r_{ij})$ sendo uma função potencial da energia do par e r_{ij} é a distância entre as partículas i e j .

Dentre as muitas formas de potencial já existentes na literatura [50,51], utilizamos uma função conhecida como potencial de Vashishta-Rahman [52], já utilizada para descrever diversos tipos de sistemas [53,54,55,56,57,58]. A forma funcional deste potencial é dada por,

$$U_2(r_i, r_j) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} e^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\alpha_j Z_i^2 + \alpha_i Z_j^2) e^2}{2 r_{ij}^4} + \frac{A_{ij} (\sigma_i + \sigma_j)^{n_{ij}}}{r_{ij}^{n_{ij}}} - \frac{W_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (12)$$

o qual foi concebido a partir das idéias de Pauling relacionadas à descrição de cristais iônicos. Portanto o potencial resultante será a soma de todas as combinações possíveis, dois a dois, entre os elementos $i = Ca, Sr, O, \dots$ e $j = Ca, Sr, O, \dots$, eq. (11). A seguir descreveremos respectivamente cada termo deste potencial.

- **Potencial de Coulomb**

O primeiro termo da eq. (12),

$$U_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} e^2 \quad (12.a)$$

descreve as interações de Coulomb decorrente da transferência de cargas entre diferentes tipos de elementos como, por exemplo, estrôncio (Sr) e titânio (Ti), estrôncio e oxigênio (O), etc. Os íons i e j são atraídos ou repelidos pela interação das cargas $Z_i e$ e $Z_j e$. A carga efetiva Z_e é definida em termos da densidade eletrônica integrada no volume do íon. Como a escolha deste volume é de algum modo arbitrária, o conceito de carga iônica não é precisamente determinado, fazendo com que os valores das cargas sejam parâmetros ajustáveis no modelo.

- **Interação Carga-Dipolo Induzido**

O segundo termo da eq. (12) está relacionado à contribuição atrativa devido a polarização sofrida por cada íon, a qual é provocada pelo campo elétrico produzido por outro íon, ou seja, é a contribuição da interação carga-dipolo induzido para o potencial,

$$U_{Carg\ a-Dipolo} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\alpha_j Z_i^2 + \alpha_i Z_j^2)}{2} \frac{e^2}{r_{ij}^4} \quad (12.b)$$

sendo α a polarizabilidade eletrônica. Este termo é relativamente desprezível à repulsão ou atração Coulombiana, e em geral tem sido desprezado em vários modelos de potencial de interação. Entretanto, vários íons negativos como o oxigênio, por exemplo, presentes nos sistemas que estamos estudando estão entre aqueles que apresentam maior polarizabilidade eletrônica (α) e, portanto, altamente polarizáveis, o que justifica a utilização deste termo na descrição do potencial interatômico.

- **Repulsão Estereométrica**

A repulsão estereométrica é um análogo do princípio de exclusão de Pauli o qual estabelece que, dois elétrons não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos, orbitais e de spin. Como nosso modelo é clássico não há sentido em tratar o spin do elétron, mas podemos reproduzir o efeito descrito acima classicamente levando-se em

conta que um íon não pode se aproximar indefinidamente de outro. Portanto, este termo é adicionado fenomenologicamente ao potencial para representar esta repulsão de origem quântica entre os íons.

Born, baseando-se na estabilidade do cristal, sugeriu que este potencial repulsivo deveria decair algebricamente com uma potência inversa de r_{ij}^η . Pauling incorporou esta sugestão supondo a forma b_{ij}/r_{ij}^η para este potencial, onde os parâmetros b_{ij} e η seriam determinados a partir de condições de equilíbrio. Ele também introduziu o conceito de “raio iônico” e que esta grandeza seria melhor representada pelas distâncias interiônicas. O que é bastante razoável já que as mesmas são determinadas pela natureza da distribuição eletrônica nos íons e pela estrutura em que o cristal se encontra [59]. A forma de potencial adotada por Pauling é descrita pelo terceiro termo da eq. (12),

$$U_{\text{Estereométrica}} = \frac{A_{ij}(\sigma_i + \sigma_j)^{\eta_{ij}}}{r_{ij}^{\eta_{ij}}} \quad (12.c)$$

sendo que σ representa o raio iônico do íon i ou j , A_{ij} é a contribuição de energia de cada “contato iônico” e η_{ij} é o expoente de Born.

Como afirmou Pauling esta é uma forma conveniente porque as forças repulsivas aumentam de intensidade com o aumento dos tamanhos dos íons. Assim, o conceito de Pauling de raios iônicos constitui um modo de expressar o comprimento da ligação química. Este conceito é utilizado literalmente quando se define $(\sigma_i + \sigma_j)$ como a menor distância entre íons vizinhos na estrutura cristalina.

- **Interações de van der Waals**

Por fim consideramos as interações de van der Waals introduzidas por London e Margeneau [60] no estudo de gases nobres. Sua origem física está relacionada ao fato de que o quadrado do momento de dipolo elétrico, $\langle p^2 \rangle$, dos átomos é diferente de zero mesmo que o seu valor esperado seja nulo.

Estas interações são comumente tratadas em termos da interação clássica dipolo-dipolo, com os momentos de dipolo sendo formados instantaneamente por flutuações nas distribuições de cargas. Utilizando um modelo simplificado de dois osciladores (dipolos representando os átomos) acoplados pela força de Coulomb, é possível mostrar que a interação de van der Waals, dada pelo quarto termo da eq. (12), é atrativa e varia com a sexta potência da distância entre eles,

$$U_{VanderWaals} = -\frac{W_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (12.d)$$

sendo W_{ij} a intensidade da interação, a qual é diretamente proporcional às polarizabilidades.

Estando descritas todas as contribuições para o potencial de Vashishta-Rahman devemos nos atentar para a forma de cada contribuição. Como o potencial de Coulomb é de longo alcance, cuidados extras devem ser considerados durante a simulação. Para este tipo de potencial a técnica de soma de Ewald [61] ou expansão de multipolos são imprescindíveis para o devido computo das interações entre partículas. Estes métodos são computacionalmente custosos. Por esta razão é introduzida uma pequena modificação (exponenciais de decaimento) de modo a evitar a dependência de longo alcance destes potenciais, mas sem perda de precisão [62]. Se considerarmos um íon positivo (negativo) rodeado de íons negativos (positivos) teremos o efeito de blindagem tornando o potencial de longo alcance em um potencial de curto alcance. Logo a forma final do potencial efetivo de interação será dada por:

$$U_2(r_i, r_j) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\lambda}\right) - \frac{D_{ij}}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}^4} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\zeta}\right) + \frac{\Pi_{ij}}{r_{ij}^{n_{ij}}} - \frac{W_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (13)$$

sendo

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

e

$$\Pi_{ij} = A_{ij} (\sigma_i + \sigma_j)^{n_{ij}}.$$

Os parâmetros λ e ζ são as constantes de blindagem. Uma vez que os σ 's e α 's são conhecidos da literatura, as demais constantes são os parâmetros ajustáveis do modelo. Para sua determinação consideramos dados experimentais acerca da estrutura cristalina, energia de coesão e compressibilidade disponíveis em tabelas padrão.

Para maior eficiência computacional a interação é truncada em um intervalo dado por um raio de corte r_C . Esta manobra cria uma descontinuidade próximo a r_C , comprometendo a conservação de energia e o movimento das partículas próximas a esta distância. Este inconveniente é eliminado pelo deslocamento do potencial de interação, cuja implementação é dada por,

$$U_2^{Deslocado}(r) = \begin{cases} U_2(r) - U_2(r_C) - (r - r_C) \left(\frac{dU_2(r)}{dr} \right)_{r_{ij}=r_C} & r \leq r_C \\ 0 & r > r_C \end{cases}. \quad (14)$$

A Fig.4 abaixo ilustra o efeito do deslocamento na curva do potencial do par Ti-O para o raio de corte de $r_C = 8\text{\AA}$, utilizado nas simulações.

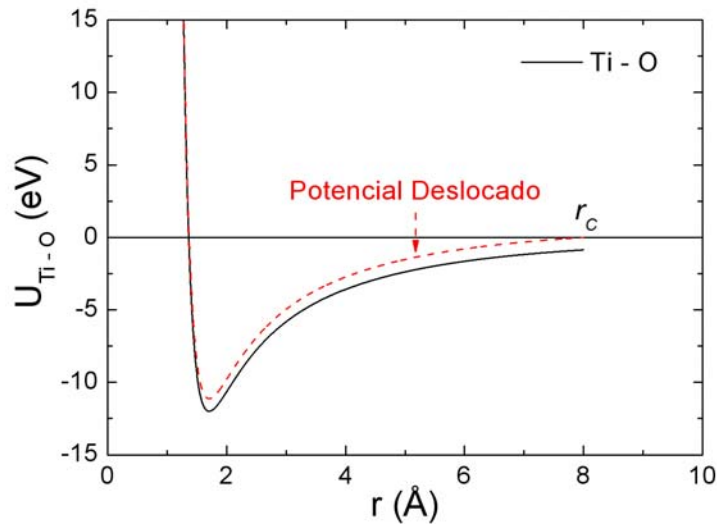


Figura 4: Potencial de interação Ti – O deslocado para supressão da descontinuidade apresentada no raio de corte r_C .

4.2. Equações de Movimento e Ensembles Considerados

O segundo passo para simulação molecular constitui a própria simulação. A base teórica da DM incorpora muitos dos importantes resultados produzidos por grandes nomes da mecânica analítica, tais como Euler, Hamilton, Lagrange, Newton [1].

Para descrever as equações de movimento de nosso sistema devemos lidar com o conceito de força. A força é uma idéia científica criada pelos físicos para explicar as interações, que são ações recíprocas, entre corpos e a conseqüente existência de movimento. Sendo assim, para um sistema contendo N partículas supõe-se que a força sobre cada uma delas possa ser decomposta em forças externas, produzidas por fontes exteriores ao sistema, e forças internas, que devem-se à influência das demais partículas do mesmo. Logo, a trajetória clássica da i -ésima partícula é obtida resolvendo-se a equação de movimento de Newton:

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{F}_{ij} + \vec{F}_i^{(e)}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (15)$$

sendo m_i a massa da partícula i .

O problema do formalismo Newtoniano é a alta dependência do sistema de coordenadas escolhido para resolver as equações de movimento. Isso implicaria no uso de variáveis redundantes para especificar a configuração do sistema em cada instante, o que é inviável computacionalmente. Daí a vantagem de utilizarmos o formalismo lagrangiano. Este além de descrever as equações de movimento em termos de qualquer sistema de coordenadas, também está baseado na energia potencial do sistema que consiste na descrição do modelo de simulação molecular.

Dado então um conjunto de $3N$ coordenadas e velocidades generalizadas $\{q_i, \dot{q}_i\}$ independentes, as quais descrevem o estado de um sistema conservativo de modo que a lagrangiana $L = L(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}, t)$ satisfaça as equações de Lagrange,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad , \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (16)$$

as equações de movimento serão dadas por

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\nabla_i U \quad , \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (17)$$

Portanto, as equações de Lagrange fornecem um meio mais econômico de escrever as equações de movimento, pois envolvem um número mínimo de coordenadas, além de eliminar qualquer referência às forças de vínculo, pois o potencial U refere-se apenas às forças aplicadas ao sistema [10].

Podemos ainda, de maneira alternativa, reduzir estas equações de movimento de segunda ordem em equações de primeira ordem, substituindo as velocidades generalizadas $\{\dot{q}_i\}$ na formulação lagrangiana pelos momenta generalizados $p_i = \partial L / \partial \dot{q}_i$. Considerando a Hamiltoniana do sistema definida por,

$$H = \sum_i \dot{q}_i p_i - L, \quad (18)$$

as equações de movimento de primeira ordem associadas com cada coordenada serão dadas pelas eqs. (1) de \dot{q}_i e \dot{p}_i , seção 2.1. Se H não tem nenhuma dependência temporal explícita, a energia do sistema é uma quantidade conservativa.

As simulações que pretendemos desenvolver serão descritas nos ensembles isobárico-isotérmico (N, P, \mathcal{H}), durante o aquecimento, aplicação de pressão e termalização (busca por equilíbrio) do sistema, e no microcanônico (N, V, E) para o cálculo das propriedades termodinâmicas. O formalismo de cada ensemble é descrito nas seções seguintes.

4.2.1. Ensemble Microcanônico

No ensemble microcanônico o macroestado do sistema é definido pelo número de partículas N que o constituem, o volume V e a energia E , sendo por esta razão chamado de (N, V, E) . Este é caracterizado por uma coleção de sistemas cuja função densidade ρ não depende explicitamente do tempo e, portanto, os valores médios $\langle f(q, p) \rangle$, dados pela eq. (4), são independentes do tempo. Esta é a condição para que o ensemble seja estacionário, $\partial\rho/\partial t = 0$. Pela eq. (6.a) temos,

$$[\rho, H] = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0 \quad (19)$$

e a condição microcanônica que satisfaz a equação acima é $\rho(q, p) = cte$. Esta corresponde a uma distribuição uniforme dos pontos representativos numa certa região relevante do espaço de fase, hipersuperfície com energia E , e fora dela $\rho = 0$. Em outras palavras, isso significa que todos os elementos do ensemble estão uniformemente distribuídos entre os microestados compatíveis com um macroestado, em qualquer instante de tempo.

O ensemble (N, V, E) estabelece a idéia principal da DM em sua versão mais elementar ao manter o número de partículas, o volume da célula de simulação e a energia constantes. A equivalência entre ensembles (seção 2.4.) nos permite calcular as propriedades termodinâmicas de maneira mais simplificada no (N, V, E) , mesmo que o sistema seja tratado em outro ensemble até a condição de equilíbrio. Como já citado anteriormente este ensemble não pode ser concebido experimentalmente sendo o isobárico-isotérmico (N, P, T) o que representa as condições termodinâmicas mais usuais para o tratamento real de cristais.

A função lagrangiana neste caso é definida pela energia cinética (K) e potencial (U) do sistema, ou seja,

$$L = K - U. \quad (20)$$

Como nosso sistema está livre de forças dissipativas sua Hamiltoniana (H) é uma constante de movimento e será igual a energia total do sistema, que logicamente, se conserva,

$$H = K + U = E, \quad (21)$$

o que se verifica também para o momento linear do centro de massa e o momento angular do sistema.

4.2.2. Ensemble Isobárico-Isoentálpico

Nesta seção procuramos desenvolver de maneira simplificada as idéias que permitem realizar simulações em diferentes ensembles. Vamos nos deter ao caso da pressão constante que caracteriza o ensemble isobárico-isoentálpico (N, P, \mathcal{H}) , definido pelo número de partículas N , pressão P e entalpia \mathcal{H} do sistema. A extensão para outros ensembles é semelhante.

A idéia básica para simulações de DM à pressão constante, proposta por Andersen em 1980 [63], é o uso de uma lagrangiana estendida. Este método consiste em adicionar graus de liberdade à lagrangiana do sistema e aplicar as equações de Hamilton e Lagrange a estas novas variáveis dinâmicas. Estes novos graus de liberdade estão relacionados ao volume da célula de simulação que pode, a partir de condições periódicas de contorno, “pulsar” isotropicamente em torno de seu valor de equilíbrio sem mudar sua forma. Este processo não traz maiores conseqüências para o estudo de líquidos, que são sistemas essencialmente isotrópicos, mas pode comprometer significativamente a evolução de sistemas sólidos que são anisotrópicos. Sem deformações da célula de simulação não há como observar transições de fase estruturais já que não é possível compensar as tensões internas, que podem ser anisotrópicas, com a pressão hidrostática isotrópica aplicada. Sob estas condições torna-se uma necessidade permitir a deformação da célula de DM para o estudo de sistemas sólidos. Para este tratamento devemos utilizar o método de Parrinello-Rahman (PR) [64,65], que é a extensão da DM de Andersen.

Os eixos do paralelepípedo que definem a caixa de simulação são escritos como três vetores independentes $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$ os quais obedecem a condições periódicas de contorno. São introduzidas também coordenadas escaladas que se relacionam com as coordenadas reais do sistema da seguinte maneira:

$$\vec{r}_i = s_i^x \vec{a} + s_i^y \vec{b} + s_i^z \vec{c} \quad (22)$$

sendo $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ os vetores primitivos da cela do cristal e s_i^j as coordenadas escaladas. A diferença entre as coordenadas escaladas de Andersen e de PR é que as segundas se ajustam independentemente a cada uma das direções dos vetores primitivos.

Uma maneira compacta de escrever a eq. (22) está representada pela eq. (23.a), sendo h a matriz de transformação definida em termos dos vetores $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$. Logo, a distância entre

os vetores de coordenadas r_i e r_j e o volume da caixa de simulação serão dados pelas eqs. (23.b) e (23.c) respectivamente.

$$\vec{r}_i = h\vec{s}_i \quad (23.a)$$

$$(r_i - r_j)^2 = (s_i - s_j)^\dagger h^\dagger h (s_i - s_j) \equiv (s_i - s_j)^\dagger G (s_i - s_j) \quad (23.b)$$

$$\Omega = \det h = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}. \quad (23.c)$$

O tensor métrico introduzido é dado por $G = h^\dagger h$. Utilizando o formalismo da rede recíproca, define-se a matriz σ , que descreve o tamanho e a orientação das faces da célula dinâmica,

$$\sigma = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{b} \times \vec{c}, \vec{c} \times \vec{a}, \vec{a} \times \vec{b}). \quad (24)$$

A partir destas considerações a lagrangiana estendida para este caso específico, sendo cada vetor da caixa uma nova variável dinâmica, é definida por [64],

$$L = \frac{1}{2} \sum m_i \dot{\vec{s}}_i^\dagger G \dot{\vec{s}}_i - \sum_i \sum_{j>i} U(r_{ij}) + \frac{1}{2} M Tr(\dot{h}^\dagger \dot{h}) - P_{ext} \Omega \quad (25)$$

sendo P_{ext} a pressão hidrostática externa aplicada ao sistema, M uma constante que tem dimensão de massa e Tr indica o traço do produto matricial.

As equações de movimento para as coordenadas escaladas e os vetores da célula de simulação são agora escritas na forma,

$$\ddot{\vec{s}}_i = - \sum_{j \neq i} \frac{(\vec{s}_i - \vec{s}_j)}{m_i r_{ij}} \frac{dU(r_{ij})}{dr} - G^{-1} \dot{G} \dot{\vec{s}}_i \quad (26)$$

e

$$M \ddot{h} = (\pi - P_{ext}) \sigma. \quad (27)$$

A matriz σ tem elementos $\sigma_{ij} = d\Omega/dh_{ij}$ e o tensor de stress interno $\vec{\pi}$ é definido por,

$$\Omega \vec{\pi} = \sum_i m_i \vec{v}_i \vec{v}_i - \sum_i \sum_{j>i} \frac{\vec{r}_{ij} \vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{dU(r_{ij})}{dr} \quad (28)$$

fornecendo a pressão interna do sistema. A velocidade é dada por $\vec{v}_i = h \dot{\vec{s}}_i$.

A interpretação da eq. (27) é que a variação temporal do volume é determinada pelo desequilíbrio entre a pressão aplicada externamente (P_{ext}) e o valor instantâneo das tensões internas. Este desequilíbrio ocorre nas faces σ da caixa de simulação e M determina uma escala de tempo no qual as variações de h ocorrem, ou seja, M determina um tempo de relaxação para que o equilíbrio entre a pressão externa e o stress interno ocorra tornando-se um fator fundamental na dinâmica de termalização. A Fig.5 mostra a otimização de M para as simulações do titanato de cálcio, $N = 1280$ partículas, durante a fusão do sistema. Note que a

pressão do sistema flutua em torno de zero e os valores médios do volume total ($\alpha_V = 0,003$) e da entalpia por partícula ($\alpha_H = 9 \times 10^{-9}$) se mantêm praticamente constantes.

O hamiltoniano correspondente à lagrangiana proposta na eq. (25) é dado pela entalpia $\mathcal{H} = H_e$ mais a energia cinética da caixa de DM, eq. (29.a). Desde que o sistema não esteja sujeito a forças externas dependentes do tempo esta é uma constante de movimento.

$$H = H_e + \frac{1}{2} M \text{Tr}(\dot{h}^\dagger \dot{h}) \quad (29.a)$$

$$H_e = \frac{1}{2} \sum m_i v_i^2 + \sum_i \sum_{j>i} U(r_{ij}) + P_{ext} \Omega \quad (29.b)$$

Como foram adicionados mais 9 graus de liberdade ao sistema teremos, pelo teorema da equi-partição, no equilíbrio à temperatura T uma contribuição de $(9/2)k_B T$ para o termo cinético da caixa de DM contra $(3N/2)k_B T$ para o termo cinético das partículas do sistema. Sendo N da ordem de 10^3 a 10^6 , a constante de movimento é em boa aproximação a entalpia dada pela eq. (29.b). Portanto, a lagrangiana proposta gera o ensemble isobárico-isoentálpico (N, P, \mathcal{H}) .

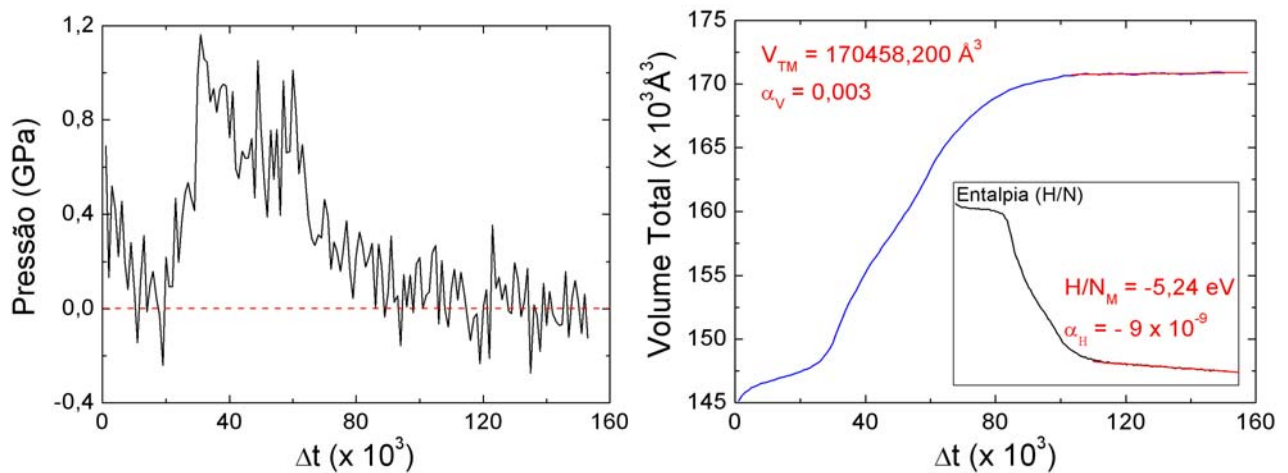


Figura 5: Flutuação da pressão, volume e entalpia por partícula durante a fusão do CaTiO_3 . Os valores de α_V e α_H fornecem a inclinação das retas que ajustam os valores médios do volume e da entalpia do sistema, respectivamente, após o equilíbrio ser atingido. Neste caso temos $M \sim 7,3 \times 10^8$ U.A. (unidades arbitrárias) e $\Delta t = 1,935 \times 10^{-15}$ s.

4.3. Algoritmo

A atualização das posições e velocidades é realizada pela integração das equações de movimento utilizando-se um algoritmo conveniente, cuja escolha está relacionada à precisão e custo computacional exigidos para o sistema a ser simulado. Dentre os algoritmos utilizados em DM temos o de *Verlet* [66], o *Velocity Verlet* [67,68], o *predictor-corrector de Gear* [49] dentre outros.

O algoritmo de Verlet é geralmente obtido pela expansão em série de Taylor da coordenada de uma partícula em uma pequena variação do instante t , resultando em [47]

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \ddot{r}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (30.a)$$

ou

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{F(r(t))}{m} \Delta t^2. \quad (30.b)$$

O erro do algoritmo na estimativa das novas posições da partícula é da ordem de Δt^4 , sendo Δt o passo de tempo no esquema de simulação. Observa-se ainda que no algoritmo de Verlet as velocidades não são utilizadas para o cálculo de novas posições. Quando requeridas, para calcular a energia cinética, por exemplo, as mesmas podem ser obtidas a partir do conhecimento da trajetória da partícula, logo,

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2\dot{r}(t)\Delta t + O(\Delta t^3) \quad (31.a)$$

$$\dot{r}(t) = \frac{[r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)]}{2\Delta t} + O(\Delta t^2), \quad (31.b)$$

cuja a acurácia é da ordem de Δt^2 . Note que para calcular $r(t + \Delta t)$ pelo algoritmo de Verlet necessita-se conhecer r nos dois instantes anteriores $r(t)$ e $r(t - \Delta t)$. Usualmente as condições iniciais fornecem a posição e a velocidade no instante inicial, de modo que não é possível aplicar diretamente o algoritmo de Verlet. Alternativamente, existem outros algoritmos do tipo Verlet como o Velocity-Verlet. Este algoritmo é equivalente a Verlet na determinação das trajetórias, mas determina a velocidade $\dot{r}(t)$, nos mesmos instantes em que determina $r(t)$, como parte do algoritmo, utilizando as seguintes operações,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \dot{r}(t)\Delta t + \frac{F(r(t))}{m} \frac{\Delta t^2}{2} \quad (32.a)$$

$$\dot{r}(t + \Delta t) = \dot{r}(t) + \frac{\Delta t}{2m} [F(t + \Delta t) + F(t)] \quad (32.b)$$

Note que a atualização das velocidades deve ser feita após a atualização das posições, pois a força utilizada nas velocidades é a média dos valores no início e no fim do intervalo, necessitando-se portanto, utilizar $r(t + \Delta t)$ para calcular $F(t + \Delta t)$ e a seguir, $\dot{r}(t + \Delta t)$.

Os algoritmos do tipo Verlet são importantes para simulações em DM não só pela sua simplicidade matemática e eficácia computacional mas também pelos critérios físicos que são possíveis observar no tratamento dos sistemas simulados.

Uma característica muito interessante destes algoritmos é sua reversibilidade temporal. Como as equações de movimento de Newton são reversíveis no tempo é indispensável que o algoritmo também o seja. Logo, as coordenadas do espaço de fase referentes ao passado e futuro entram simetricamente no algoritmo. Outro fato extremamente relevante, e que também é apresentado pelo algoritmo, está relacionado às equações de movimento de Hamilton. Pelo teorema de Liouville (seção 2.2) o volume de qualquer região do espaço de fase será invariante se as equações de movimento de Hamilton agir sobre todos os pontos deste volume, o que é compatível com a conservação da energia do sistema.

Uma demonstração sistemática da reversibilidade temporal e preservação do espaço de fase para algoritmos tipo Verlet foi apresentada em um elegante trabalho de 1992 por Tuckerman, Berne e Martina [69] através da formulação de Liouville da mecânica clássica.

Devemos nos atentar que a acurácia destes critérios não é ideal, pois há a limitação dos computadores que são máquinas com precisão numérica finita. Para grandes intervalos de tempo de simulação há o acúmulo de erros de arredondamento causados pela aritmética de pontos flutuantes, podendo causar pequenos deslocamentos na energia.

4.4. Condições Iniciais

Entre as especificações de grande importância em DM, como a escolha de um algoritmo eficiente, está a escolha das condições iniciais do sistema, ou seja, qual será a configuração, volume, densidade, passo de tempo, número de partículas que devemos impor ao sistema para que sejam iniciadas as simulações.

As posições iniciais das partículas de um sistema devem ser compatíveis com a estrutura cristalina do material que pretende-se simular. Para obtenção dos dados necessários existem várias técnicas de caracterização estrutural dentre as quais podemos citar refinamentos Rietveld obtidos a partir de difração de raios-X, experimentos de ressonância, espectros vibracionais, entre outros. Por exemplo, se quiséssemos realizar uma simulação com

o SrTiO₃ a partir da estrutura cúbica perovskita, as informações que temos disponíveis é o parâmetro de rede do material, $a = 3,905\text{Å}$, e seu grupo espacial de simetria, Pm3m [70]. Estes dados são suficientes para construirmos a rede requerida, pois as notações adotadas pelos cristalógrafos, neste caso a de Hermann-Mauguin, é extremamente rica em informações sobre as operações de simetria do cristal. No caso da simetria Pm3m a letra P simboliza o modo estrutural da rede que é cúbica e m3m simboliza um eixo giro de grau 3 na intersecção de espelhos, simbolizados por m. Para maiores detalhes sobre operações de simetria e elementos de cristalografia, veja a referência [71]. Estes dados são importantes por nos fornecerem um conjunto de operações de translação para a localização de cada espécie atômica na rede do SrTiO₃. A tabela 1 abaixo ilustra os dados fornecidos na literatura:

Tabela 1: Caracterização das posições dos elementos do SrTiO₃ cúbico, grupo espacial Pm3m [70].

Elemento Químico	Nº de posições equivalentes	Notação de Wyckoff	Coordenadas
Sr	1	a	(0,0,0)
Ti	1	b	(1/2,1/2,1/2)
O	3	c	(1/2,1/2,0); (1/2,0,1/2); (0,1/2,1/2)

A novidade na tabela 1 é a notação de Wyckoff dada pelas letras a, b, c, etc., as quais descreve cada tipo posicional dos átomos em um determinado grupo espacial. A partir destes dados construímos a cela unitária do material mostrada na Fig.6. Note que os oxigênios (O) estão dispostos nos centros das faces do cubo em cujas arestas estão os elementos estrôncio (Sr). O titânio (Ti) ocupará o centro deste cubo. As posições equivalentes indicam que toda rede cristalina será obtida a partir da célula primitiva contendo cinco átomos, 1 Sr, 1 Ti e 3 O.

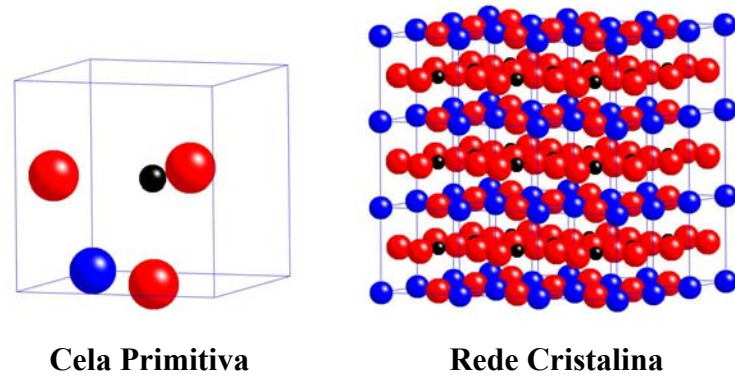


Figura 6: Cela primitiva do SrTiO_3 , estrutura perovskita cúbica $\text{Pm}3\text{m}$, formada por 1 átomo de Sr (0,0,0) em azul, 1 de Ti ($1/2, 1/2, 1/2$) em preto e 3 de O $\{(1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2) \text{ e } (0, 1/2, 1/2)\}$ em vermelho e a rede periódica cristalina obtida pela repetição desta cela primitiva.

Dadas as posições iniciais das partículas devemos especificar agora suas velocidades iniciais. Geralmente a escolha é feita aleatoriamente para cada componente da velocidade de cada partícula através da distribuição de velocidades de Maxwell. Esta nos permite fazer o sistema evoluir a partir de uma temperatura arbitrária escalonando as velocidades das partículas, já que $v^2 \propto T$.

Continuando com o exemplo do SrTiO_3 cúbico temos na Fig.7.a a distribuição de velocidades dos três elementos químicos para um sistema constituído por 5000 partículas sendo 1000 Sr, 1000 Ti e 3000 O. A diferença na amplitude das Gaussianas é devido às massas de cada elemento químico. Para um único elemento a distribuição nas três direções é semelhante. Na Fig.7.b mostramos o efeito de temperatura com o sistema à 300K, ajustado pelo escalonamento das velocidades das partículas. A isotropia da distribuição no espaço de velocidades, Fig. 8, mostra que não há direção privilegiada para as velocidades.

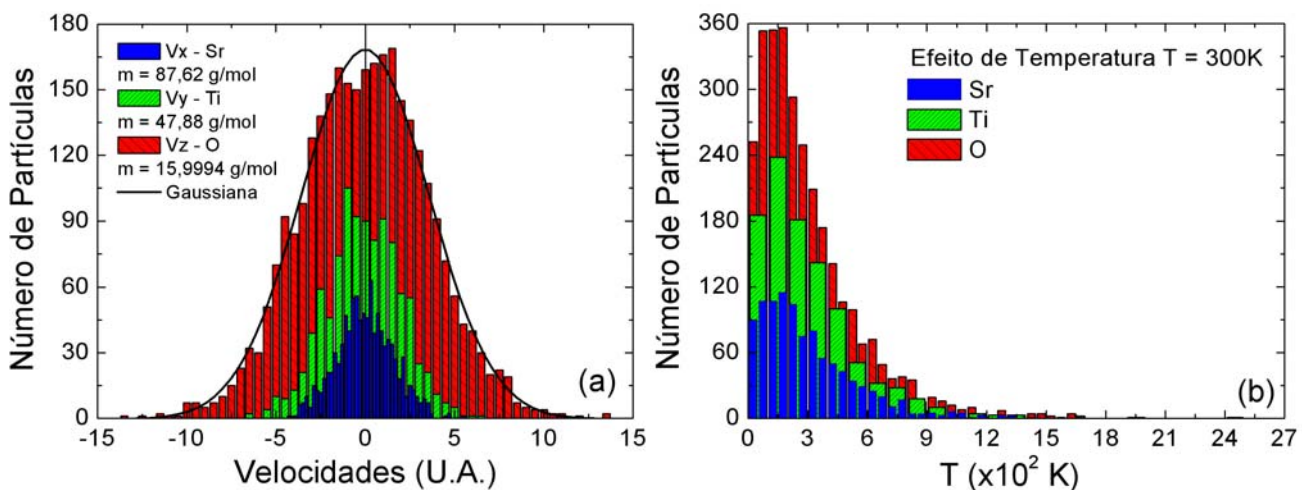


Figura 7: (a) Distribuição de velocidades para as partículas do SrTiO_3 cúbico e em (b) efeito de temperatura obtido pelo escalonamento das velocidades.

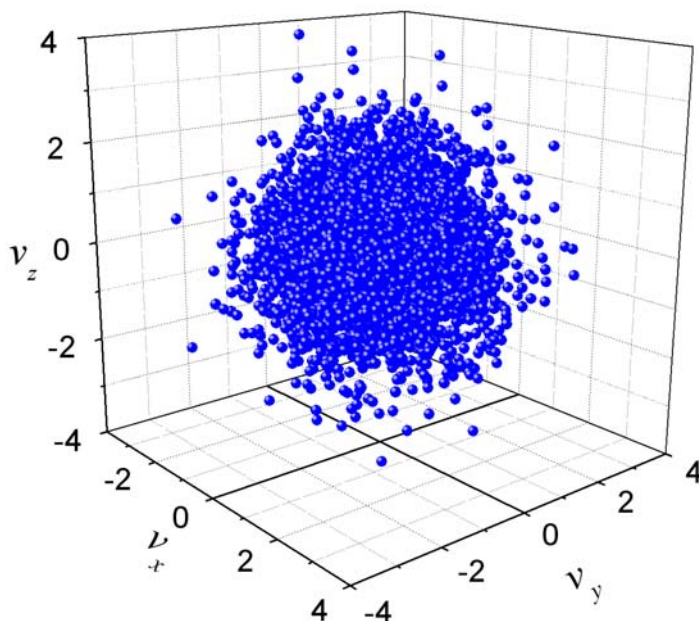


Figura 8: Espaço de velocidades para as partículas do SrTiO₃ cúbico.

Outra limitação das simulações numéricas é representada pelo tempo e tamanho máximos do sistema. Os tempos acessíveis para as simulações vão desde uns poucos picosegundos (10^{-12} s) até centenas de nanosegundos (10^{-9} s). Logo, um processo de relaxação da ordem de segundos *ainda* não pode ser estudado através de simulações atomísticas.

A escolha do passo de tempo (Δt) deve ser minuciosa já que o algoritmo a ser utilizado é de integração temporal. Sendo este baseado em expansões em série de Taylor truncadas, seria interessante tomarmos um passo de tempo muito pequeno aproximando-se de uma variável contínua, o que nos proporcionaria a redução de erros de truncamento. Mas deve-se tomar cuidado, pois diminuindo o Δt aumentaremos o número de cálculos. Isto pode acarretar em um aumento considerável de erros de arredondamento, sem contar que será necessária uma quantidade de passos de tempo imensa para que alguma mudança significativa no sistema seja observada. Portanto a escolha de Δt deve ser realizada visando minimizar a combinação desses erros. Uma maneira de satisfazer esta exigência é através do conhecimento prévio de alguma característica do sistema tais como, a frequência de Einstein do cristal em estudo, massa, comprimento e energia de ligação, entre outros. Geralmente Δt varia em torno de 10^{-15} s para garantir que a energia total ou a entalpia do sistema sejam conservadas em uma parte em 10^4 , em milhares de passos de tempo.

O tamanho do sistema é outro fator importante, com o mesmo podendo conter de milhares a milhões de partículas, dependendo da infra-estrutura computacional e programas em paralelo disponíveis. Neste ponto deve-se atentar à interpretação dos resultados, pois o sistema em estudo pode apresentar dependência com o tamanho da célula de simulação em suas propriedades. Logo, é interessante simular vários tamanhos de célula e verificar as possíveis dependências.

Os sistemas estudados neste trabalho possuem número de partículas da ordem de 10^4 (40-60Å) e tempos de simulação em torno de 10^{-9} a 10^{-12} s.

4.5. Condições de Contorno

Para determinar que tipo de condições de contorno precisam ser utilizadas deve-se atentar primeiramente às propriedades físicas que se deseja observar, pois tais condições poderão influenciar de maneira significativa nos resultados obtidos.

No presente trabalho o interesse está voltado às propriedades volumétricas (bulk) do sistema, portanto, utilizaremos condições de contorno periódicas (CCP). Estas atuarão no sistema de maneira a menosprezar os efeitos de superfície de maneira matematicamente bem definida.

Com estas condições teremos um cristal contínuo, produzido por réplicas de uma caixa central cúbica de aresta a , onde está confinado todo o sistema (N partículas). Esta caixa central se repete indefinidamente por translações nas três direções ortogonais. Logo, se uma partícula deixa a caixa central por uma face na direção- x , por exemplo, outra partícula idêntica, imagem daquela, e de mesma velocidade entra pela face oposta na mesma direção. As partículas imagens se comportam de maneira exatamente idêntica àquelas da caixa central, fazendo com que o número de partículas do sistema se mantenha constante. Portanto, a posição das partículas no sistema passa a ser [72],

$$\vec{r}_{im} = \vec{r}_{i0} + \vec{m}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (33)$$

sendo $\vec{m} = \vec{m}_1 a_1 + \vec{m}_2 a_2 + \vec{m}_3 a_3$, cujas componentes \vec{m}_i são os vetores de translação da caixa designados por números inteiros ou zero. Os a_i são escalares que representam os lados da caixa de simulação. A Fig.9 ilustra a idéia envolvida nas CCP em duas dimensões. Quando se deseja observar propriedades em que os efeitos de superfície são relevantes, como a fusão de

um material à temperatura real, por exemplo, outras condições de contorno devem ser especificadas.

Existem vários truques computacionais de grande utilidade para fornecer maior eficiência ao programa de simulação. Mesmo não possuindo um significado físico relevante estes truques não influenciam, de maneira geral, na obtenção dos resultados. Dentre os mais utilizados podemos citar a limitação das interações das partículas através de um raio de corte (r_C), a subdivisão das células de simulação que fornecem um meio de organizar a informação sobre as posições das partículas para evitar trabalho computacional desnecessário, o método da lista de vizinhos que organiza as possíveis interações no meio microscópico entre outros. Maiores detalhes sobre estes procedimentos podem ser encontrados nas referências [1,47,48,49].

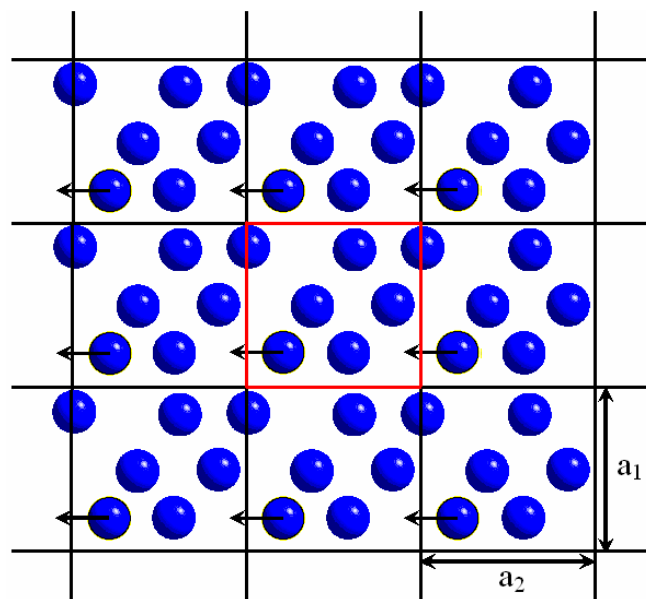


Figura 9: Sistema periódico em duas dimensões, mostrando o efeito das condições periódicas de contorno, com a caixa central em vermelho e suas réplicas em preto.

4.6. Linguagem de Programação

A linguagem de programação utilizada para escrever todo o programa de simulação utilizado neste trabalho foi o FORTRAN. Esta linguagem data de 1954, quando o primeiro sistema de tradução de fórmulas (“FORMula TRANslation”) foi desenvolvido na IBM por uma equipe liderada por John Backus. Desde os primeiros dias houve um número de etapas definitivas para o desenvolvimento do Fortran – FORTRAN II, FORTRAN IV, FORTRAN 66, FORTRAN 77 e o FORTRAN 90. Este último passo é, em muitos aspectos, o mais importante de todos, pois assinala a plena emergência do Fortran como uma linguagem de programação moderna, com várias funcionalidades novas baseadas na experiência adquirida com conceitos semelhantes em outras linguagens e outros de própria contribuição para o desenvolvimento de novos conceitos de programação.

O Fortran é amplamente explorado no meio acadêmico científico e nas engenharias, pois a investigação de experimentos controlados de partículas subatômicas que constituem a matéria de nosso universo, a modelagem de sistemas que possam otimizar o processamento de materiais cristalinos, a análise estrutural de pontes e prédios, a modelagem de geradores elétricos entre outros são usualmente realizados a partir de programas escritos em Fortran. Uma boa base sobre o ferramental do Fortran 90 pode ser obtida pela leitura do livro escrito por Ellis, Philips e Lahey [73].

Capítulo 5

MEDIDA DE OBSERVÁVEIS

A simulação molecular se conclui analisando as trajetórias do espaço de fase obtidas para determinação das propriedades termodinâmicas, estruturais ou dinâmicas do sistema. Deve-se atentar que todas estas propriedades físicas são observadas quando o sistema se encontra em equilíbrio. Logo, para garantir esta condição, devemos deixar o mesmo evoluir por alguns milhares de passos de tempo, naquela temperatura desejada, antes de se iniciar as medidas, cálculos.

É interessante observar a semelhança no tratamento teórico e experimental durante a preparação e manipulação de um sistema. Teoricamente temos a liberdade de escolher o ensemble mais conveniente para a realização de cálculos de grandezas que pretendemos observar. Experimentalmente não temos esta liberdade, mas podemos controlar bem o meio, laboratório, para otimizar as condições no ensemble isobárico-isotérmico (N, P, T) tais como, climatização e controle de vibrações e ruídos na sala de medição. Teoricamente nos preocupamos com a calibração do potencial de interação para o sistema responder da maneira mais real possível. Experimentalmente a preocupação é em calibrar bem o equipamento de medida para que não haja interferência de outras propriedades no que se está observando. Teoricamente a Mecânica Estatística, aliada à computação, nos fornece os meios para descrever e prever propriedades macroscópicas da matéria a partir de seus constituintes microscópicos, enquanto que experimentalmente os princípios e métodos da Termodinâmica aliados a um raciocínio lógico, nos permite correlacionar muitas das propriedades observáveis da matéria, tais como coeficientes de expansão, compressibilidades, calores específicos, tensões de vapor, calores de transformação entre outros. É realmente impressionante a necessidade das duas frentes de pesquisa, que se completam, para a evolução do conhecimento científico e tecnológico.

A seguir faremos uma modesta descrição de alguns procedimentos teóricos utilizados para obtenção de propriedades físicas através do método da DM e também de alguns métodos conhecidos de caracterização experimental de materiais cristalinos.

5.1. Simulação

- **Temperatura e Pressão**

A energia interna e a entalpia do sistema podem ser calculadas a partir das eqs. (21) e (29.b) respectivamente, através de médias estatísticas temporais das grandezas envolvidas sobre o espaço de fase do sistema. A temperatura, diretamente relacionada com a energia cinética, e a pressão podem ser calculadas a partir de dois teoremas muito importantes, da equipartição de energia e do virial [9], obtidos a partir das equações,

$$\begin{aligned} \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle &\equiv \langle p_i \dot{q}_i \rangle = k_B T \\ \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle &\equiv -\langle q_i \dot{p}_i \rangle = k_B T \end{aligned} \quad (34)$$

sendo q_i e p_i as coordenadas e momenta generalizados de uma partícula para cada grau de liberdade i . Definindo uma função instantânea que designaremos como uma “temperatura cinética” dada por,

$$T_C(t) = \frac{2K(t)}{3Nk_B} = \frac{1}{3N} \sum_1^N \frac{\bar{p}_i^2}{m_i} \quad (35)$$

a temperatura do sistema será dada pela média temporal (eq. 8) desta função, ou seja,

$$T = \overline{T_C(t)}. \quad (36)$$

Considerando a soma sobre todas as partículas na segunda expressão da eq. (34) obtemos,

$$-\frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla} U \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{Tot} \right\rangle = -Nk_B T \quad (37)$$

estando representada a força total, interna e externa, atuantes no sistema. As forças externas estão relacionadas com a pressão externa da seguinte maneira,

$$\frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i^{ext} \right\rangle = P_{ext} V = Nk_B T. \quad (38.a)$$

Se definirmos o “virial interno” w^{int} nos restringimos às forças internas do sistema, logo,

$$w^{int} = \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i^{int} \right\rangle, \quad (38.b)$$

nos permitindo chegar em uma expressão para a pressão total no mesmo:

$$P = \frac{1}{V} (Nk_B T + w^{int}). \quad (39)$$

De maneira semelhante à temperatura definimos uma pressão instantânea ($P(t)$) a partir de $T_C(t)$ e $w^{int}(t)$, para monitoramento do sistema rumo ao equilíbrio, com a pressão total sendo a média sobre a trajetória de $P(t)$.

- **Caracterização Estrutural**

A caracterização estrutural na simulação é muito importante para identificarmos detalhes relacionados à estrutura do material, tanto do ponto de vista estático quanto dinâmico. Estes são obtidos a partir das posições e velocidades das partículas calculadas a cada instante com o uso de funções de distribuição.

Uma função de correlação espacial usualmente utilizada é a função de distribuição radial ($g_{ij}(r)$) que mede a probabilidade de encontrarmos uma partícula do tipo j a uma distância r de uma partícula do tipo i localizada na origem. A função $g(r)$ pode ser definida tomando a média de ensemble sobre os pares de interação [1], como

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle. \quad (40.a)$$

Esta definição é mais adequada para cálculos numéricos. A função distribuição de pares total é dada por,

$$g(r) = \sum_{i,j} c_i c_j g_{ij}(r), \quad (40.b)$$

sendo $c_{i(j)} = N_{i(j)}/N$ a concentração de partículas da espécie $i(j)$ no sistema. Se houver mais de duas espécies, como é o caso presente, teremos i e $j = 1, 2, 3, \dots$.

Continuando com o exemplo do SrTiO₃ cúbico mostramos na Fig.10.a a função $g(r)$ parcial para o par de partículas estrôncio-estrôncio (Sr-Sr) à temperatura ambiente ($T = 300K$). Note que a probabilidade de encontrarmos outro estrôncio a distância menor que r_m é nula. Então r_m nos fornece a menor distância possível entre duas partículas de estrôncio. Este fato está de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, já citado anteriormente, havendo uma região proibida de penetração. Já o valor de r_a nos permite definir a separação

mais provável entre estes elementos que neste caso é o próprio parâmetro de rede do material e é dado por $r_a = 3,915 \text{ \AA}$.

Segue da definição do $g(r)$ que, se colocarmos uma partícula i na origem e calcularmos o número médio de partículas j dentro de uma casca esférica de raio r e espessura dr a quantidade obtida será o número de coordenação n_C de uma determinada espécie, ou seja,

$$n_{ij}(r) = 4\pi\rho_j \int_0^r g_{ij}(r')r'^2 dr' \quad (41)$$

sendo $\rho_j = N_j/V$ a densidade de partículas da espécie j na amostra. Para o caso Sr-Sr, mostrado na Fig.10, temos a coordenação de uma estrutura cúbica simples, 6, 12, 8, etc., que é a configuração dos átomos de estrôncio na simetria Pm3m, veja Fig.6 seção 4.4. Note que os números que aparecem no gráfico são acumulados, ou seja, 6, 6+12, 18+8, etc.

Além destas informações podemos ainda observar se houve a fusão ou recristalização do sistema a partir do $g(r)$. A Fig.10.b mostra a diferença entre os $g_{\text{SrSr}}(r)$ para o SrTiO₃ nas temperaturas de 300K (sólido), 2450K (líquido) e 250K (amorfo). No líquido existe uma ordem local caracterizada pelo primeiro pico, enquanto que a distâncias maiores é possível encontrar outro átomo de estrôncio em qualquer posição, não havendo coordenação, pois a ordem cristalina deixa de existir. É interessante observar que para o amorfo, obtido pelo resfriamento do líquido, o $g(r)$ é semelhante ao do líquido com alguns picos mais pronunciados, mas ainda muito distante da configuração inicial do material no estado sólido, caracterizando a não recristalização do mesmo.

O $g(r)$ também pode ser útil para estudarmos a dependência da amplitude de oscilação das partículas em função da temperatura. Isto é observado pelo alargamento dos picos da distribuição, Fig.11. Este resultado é importante para a correção de expressões para aquisição de dados de difração de raios-X, as quais são obtidas geralmente, por hipóteses que negligenciam a agitação térmica dos átomos. O efeito da temperatura na difração de raios-X de um cristal é o de produzir espalhamento em todas as direções, resultando no decréscimo das reflexões seletivas. O parâmetro de correção é o fator de Debye-Waller dado por [74],

$$D_w = \exp\left(-\frac{1}{d^2} \left(\frac{2\pi\Delta x}{\sqrt{3}}\right)^2\right). \quad (42.a)$$

Nesta expressão d é o espaçamento reticular entre os planos de reflexão e $\Delta x/\sqrt{3}$ é o deslocamento atômico médio no plano de uma rede ideal. Podemos obter o valor de Δx facilmente ajustando-se o primeiro pico do $g(r)$ por uma Gaussiana. Este ajuste nos fornece a

variância da distribuição a qual designamos por σ na inserção da Fig.11. Logo, podemos extrair da simulação o coeficiente do fator de Debye-Waller de cada espécie α dado por,

$$B_{DW}(\alpha) = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}}\right)^2 \frac{1}{n_T^C} \sum_j n_{j-\alpha}^C (\Delta x_{j-\alpha})^2, \quad (42.b)$$

ou seja, o B_{DW} da espécie α é ponderado pelo número de coordenação (primeiros vizinhos) de cada espécie j referente à espécie α , sendo n_T^C a soma total destes números. No caso do $B_{DW}(Sr)$ teríamos os termos $\Delta x_{Sr-Sr} = \sigma_{Sr-Sr}$, σ_{Sr-Ti} e σ_{Sr-O} e $n_T^C = n_{Sr-Sr}^C + n_{Sr-Ti}^C + n_{Sr-O}^C$.

Ainda na Fig.11 é possível observarmos uma das limitações do nosso potencial de interação clássico em 0K, onde os picos do $g(r)$ são linhas verticais bem definidas. Isto acontece porque não há a presença de um termo que corresponda à energia de ponto zero no potencial, fazendo com que as partículas não apresentem nenhum tipo de vibração no zero absoluto. Por outro lado estes picos são de grande utilidade como meio de indexação para acompanhar a mudança da estrutura do material em função da temperatura.

Outra maneira de identificarmos se o sistema está no estado sólido ou líquido é através do deslocamento quadrático médio das partículas de cada espécie α do sistema, dado por,

$$\langle r^2(t) \rangle_\alpha = \left\langle \frac{1}{N_\alpha} \sum_{j(\alpha)} [\vec{r}_j(t+t_0) - \vec{r}_j(t_0)]^2 \right\rangle, \quad (43)$$

nos permitindo obter informações sobre a difusão das partículas, Fig.12. O coeficiente de autodifusão para cada espécie é obtido da eq. (43) por

$$D_f^\alpha = \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{\langle r^2 \rangle_\alpha}{6t} \right). \quad (44)$$

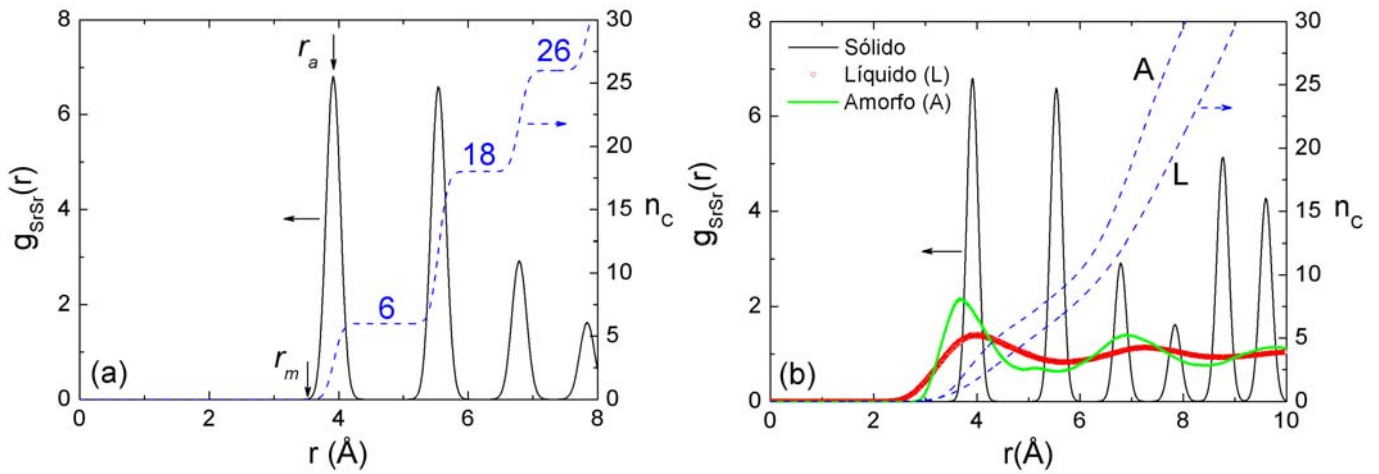


Figura 10: (a) Função $g(r)$ parcial para o par de partículas estrôncio-estrôncio (Sr-Sr) à temperatura ambiente ($T = 300\text{K}$), sendo r_m a menor distância possível entre as duas partículas e r_a sua separação mais provável. A linha pontilhada indica o número de coordenação do elemento Sr no sistema Pm3m. (b) $g(r)$ como um critério de fusão e recristalização para o SrTiO_3 nas temperaturas de 300K (sólido), 2450K (líquido) e 250K (amorfo).

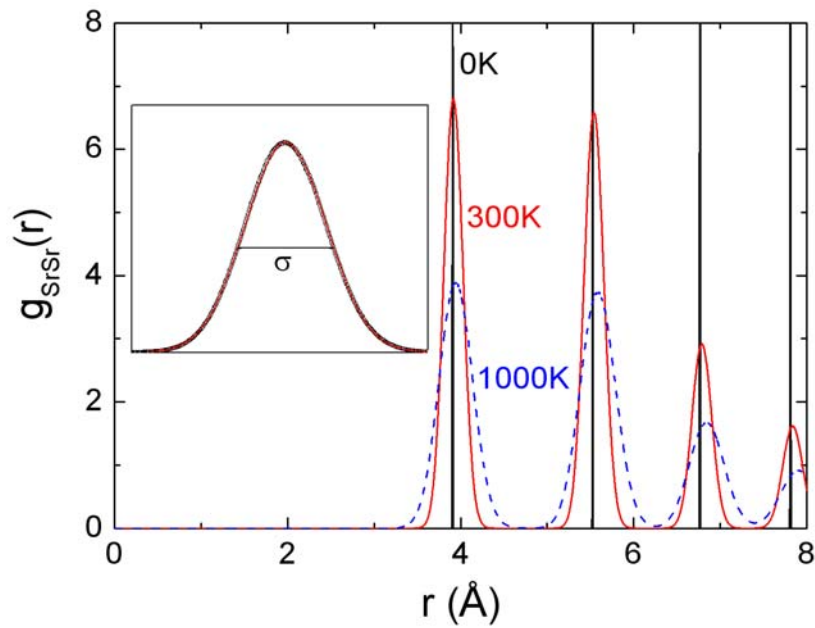


Figura 11: Efeito de temperatura no $g(r)$, caracterizado pelo alargamento dos picos com o aquecimento do sistema. Em 0K, linhas verticais, não há nenhum movimento de agitação térmica das partículas.

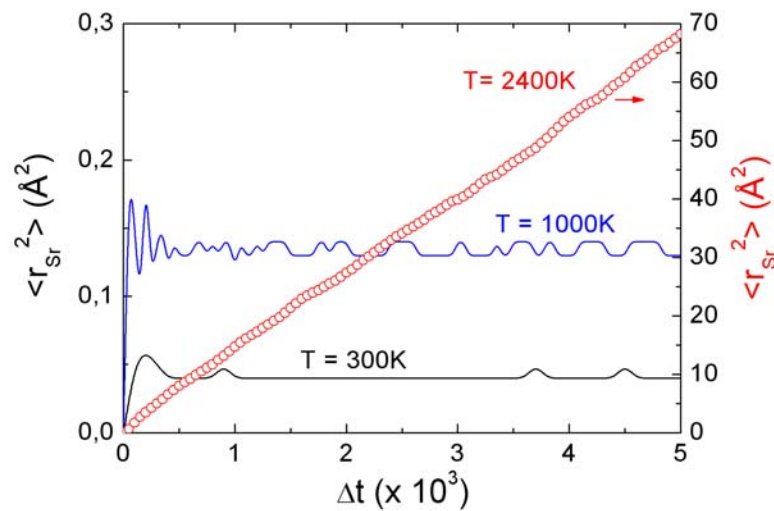


Figura 12: Deslocamento quadrático médio do Sr a diferentes temperaturas, quando o sistema está no estado sólido, $T = 300$ e 1000K , e no estado líquido $T = 2400\text{K}$.

- **Densidade de Modos Vibracionais**

Para analisar o comportamento dinâmico de um sistema cristalino o cálculo da densidade de modos vibracionais é de extrema importância, pois além de poder fornecer informações sobre transições de fase estrutural é possível calcular grandezas físicas, como o calor específico a volume constante, com maior precisão.

No estudo de propriedades dinâmicas é comum o uso de funções de correlação temporal que podem ser utilizadas para calcular coeficientes de transportes, condutividade térmica, coeficientes de difusão entre outros, além da quantidade que nos interessa que é a densidade de modos vibracionais. Estas funções medem como o valor de uma quantidade dinâmica $A(t)$ pode estar relacionada com outra $B(t)$ por uma média de ensemble, ou seja,

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t') \cdot B(t'') \rangle \quad (45)$$

sendo $t' > t''$. Se $B = A^*$, conjugado de A para assegurar que C_{AA} seja uma quantidade real, dizemos que C é uma função de autocorrelação.

Para este caso específico nos interessa trabalhar com a função de autocorrelação de velocidades que é invariante sob a escolha das condições iniciais, dependendo somente da diferença entre os instantes de tempo t' e t'' . Logo,

$$Z_{\alpha}(t) = \frac{\langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle_{\alpha}}{\langle v_i^2(0) \rangle_{\alpha}}. \quad (46)$$

O coeficiente α indica a espécie da partícula. A transformada de Fourier da equação acima está relacionada à densidade de modos vibracionais de modo que,

$$G_{\alpha}(\omega) = \frac{6N_{\alpha}}{\pi} \int_0^{\infty} Z_{\alpha}(t) \cos(\omega t) dt \quad (47)$$

sendo ω a frequência de vibração do modo.

A dependência do calor específico da rede com a temperatura a volume constante pode ser obtida através de $G(\omega)$ utilizando a relação de Debye [75],

$$C_V = 3Nk_B \int_0^{\omega_m} G(\omega) \left(\frac{h\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\omega}{k_B T}}}{\left[e^{\frac{h\omega}{k_B T}} - 1 \right]^2} d\omega \quad (48)$$

sendo h a constante de Planck, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

- **Constantes Elásticas**

Todo corpo sólido é deformado sob a ação de forças externas. No ato da deformação há o aparecimento de tensões internas, forças mecânicas, no mesmo. A elasticidade é uma propriedade física que pode ser descrita pela relação entre as deformações (ε) e tensões (τ) de um sistema. Pela lei de Hooke a magnitude de uma tensão suficientemente pequena aplicada é proporcional à deformação do sólido, ou seja,

$$\tau_i = c_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6) \quad (49)$$

sendo c_{ij} as constantes elásticas do material, que podem ser representadas por uma matriz simétrica 6x6, 36 termos independentes. A notação matricial e outros detalhes podem ser verificados nas referências [76,77].

A presença de simetria no cristal reduz o número de termos independentes de c_{ij} , permitindo identificar o grupo de simetria que o material em estudo pertence. Para ilustrar apresentamos abaixo as constantes elásticas presentes em materiais com simetria cúbica:

Representação Matricial	Sistema Cúbico
$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ & & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ & & & & c_{55} & c_{56} \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{44} & 0 \\ & & & & & c_{44} \end{pmatrix}$

Os únicos termos presentes nesta estrutura são c_{11} , c_{12} e c_{44} . Nos sistemas em estudo, SrTiO₃ e CaTiO₃, temos ainda a estrutura tetragonal e ortorrômbica que também apresentam diferentes constantes elásticas da simetria descrita acima.

Para o cálculo das constantes c_{ij} na simulação deformamos a caixa de DM em determinadas direções e obtemos as tensões do sistema relacionadas às mesmas. As deformações são da ordem de $\varepsilon = 5 \times 10^{-3}$ Å, ou seja, bem menores que as dimensões da caixa (~ 50 Å), para provocar pequenas tensões e satisfazer o critério de validade da eq. (49). Todo o processo foi realizado com os sistemas em equilíbrio.

Podemos também calcular o módulo volumétrico (B) dos materiais tomando a derivada segunda do potencial em relação ao volume do sistema. Logo,

$$B = \left\langle \frac{1}{9V} \sum_i r_i^2 \frac{\partial^2 U}{\partial r_i^2} \right\rangle, \quad (50)$$

o qual nos fornecerá informação sobre a compressibilidade dos cristais.

5.2. Experimentação

As técnicas de caracterização de materiais cristalinos evoluíram muito desde a descoberta dos raios-X em 1895, por W. R. Röntgen, e sua aplicação no estabelecimento das bases da radiocristalografia em 1912 pelos físicos britânicos W. H. Bragg e W. L. Bragg. Estes inspirados pelos trabalhos de Laue e por um sentido prático fantástico desenvolveram uma série de experimentos comprovando que os cristais correspondiam a uma distribuição periódica da matéria. Os cristalógrafos, em especial August Bravais, afirmavam esta idéia desde 1850.

Hoje contamos com uma série de equipamentos e métodos que podem descrever propriedades físicas da matéria com bastante precisão em várias escalas. Dentre as várias

técnicas de caracterização úteis para o fornecimento de dados que podem ser utilizados tanto na modelagem de um sistema como na comprovação de resultados obtidos por simulações computacionais citaremos algumas apenas do ponto de vista qualitativo.

A técnica de caracterização estrutural mais comumente utilizada é a difração de raios-X. Esta é uma propriedade descontínua, ou seja, ocorre segundo direções bem definidas, identificadas por picos de difração, nos fornecendo informações sobre os planos cristalinos do material e conseqüentemente de sua estrutura. O análogo desta técnica na simulação é o $g(r)$, que também nos permite construir a simetria do material por picos de coordenação, seção anterior. Outra grandeza que pode ser obtida pelo estudo de difração de raios-X e também pelo $g(r)$ é o fator de estrutura. Este fator é obtido em virtude das diferentes eficiências com que os diversos átomos de um arranjo estrutural dispersam os raios-X. As ondas por eles difratadas possuem diferentes intensidades e fases em conseqüência de suas posições no arranjo.

Para o estudo dinâmico de um material cristalino é necessário analisar como os fônons do sistema reagem com sua vizinhança. Os fônons são excitações elementares com energia $\hbar\omega(\vec{q})$, ou seja, é a quantização da energia de vibração de um cristal.

Para obter informações significativas sobre as vibrações da rede é necessário provocar uma excitação no material que deve ser controlada e sua resposta meticulosamente analisada. Esta excitação pode ser feita por meio de partículas adequadas, tais como nêutrons, elétrons, átomos de hélio, fótons e até mesmo outros fônons, que são produzidos externamente na forma de ondas ultra-sônicas ou hipersônicas.

Dentre as várias técnicas existentes a que mais nos interessa é a de espectroscopia Raman que é dada pelo espalhamento de fótons com energias da ordem de 2-4eV por fônons ópticos [78]. Pela teoria clássica o espalhamento Raman ocorre pela variação do momento de dipolo elétrico induzido pelo campo elétrico da radiação incidente ($\vec{p} = \alpha\vec{E}$). Esta é devido à variação da polarizabilidade eletrônica α . Apenas vibrações de rede com certos tipos de simetria dão origem ao espalhamento Raman, são os chamados modos Raman ativos. Portanto a comparação de um espectro Raman com a densidade de modos vibracionais obtidas pela simulação não é direta. A segunda pode nos fornecer um espectro mais completo de modos vibracionais, acústicos e ópticos, do material. Claro que a comparação nos fornece um bom guia para validade das simulações, pois um pico Raman provavelmente coincidirá com um pico da densidade de modos vibracionais. Na Fig.13 são mostrados o espectro Raman experimental a 297K, a curva de dispersão (E vs q) e o $G(\omega)$ do SrTiO₃ cúbico a 300K,

utilizado como exemplo até o momento. Note que os picos Raman são coincidentes com os valores de energia em torno do centro da zona de Brillouin Γ ($\vec{q} \cong 0$). Isto é devido ao espalhamento de primeira ordem onde somente fônons ópticos com $\vec{q} \cong 0$ estão envolvidos. Observe também que a quantidade de picos na densidade de modos vibracionais é bem maior que no Raman, que apresenta bandas mais alargadas. No exemplo dado $G(\omega)$ está em bom acordo com as curvas de dispersão.

A atividade Raman também é útil para identificação do grupo de simetria de cristais a partir da representação irreduzível dada pelos componentes do tensor polarizabilidade [79]. Os fônons têm também um papel fundamental para o entendimento de fenômenos básicos como expansão térmica, piezoelectricidade, transições de fase, condutividade térmica, resistividade elétrica, supercondutividade, difusão de átomos em sólidos, condutividade iônica, fusão entre outros [80].

Para a obtenção das constantes elásticas de um cristal os experimentais se deparam com um sério inconveniente que é o de produzir monocristais de dimensões razoáveis para se realizar as medidas. A técnica geralmente utilizada é a de interferometria ultra-sônica que consiste em gerar ondas sonoras em um determinado intervalo de frequência no cristal a partir de um transdutor piezoeletrico [81]. As velocidades de propagação no cristal são determinadas em diferentes direções dentro do material que deve ter dimensões tipicamente da ordem de uns poucos milímetros.

O estudo da elasticidade de sólidos também é importante para verificação de transições de fase, pois estas são acompanhadas por anomalias elásticas. Monocristais de SrTiO_3 são facilmente preparados permitindo a investigação de suas propriedades elásticas com a temperatura como vimos na seção 3.1, Fig.3.a. Diferentemente para o CaTiO_3 este tipo de caracterização é dificultado pelo aparecimento de defeitos estruturais decorrentes do aumento das dimensões do monocristal e efeitos de temperatura. Neste caso as simulações são importantes para a previsão do comportamento elástico do sistema.

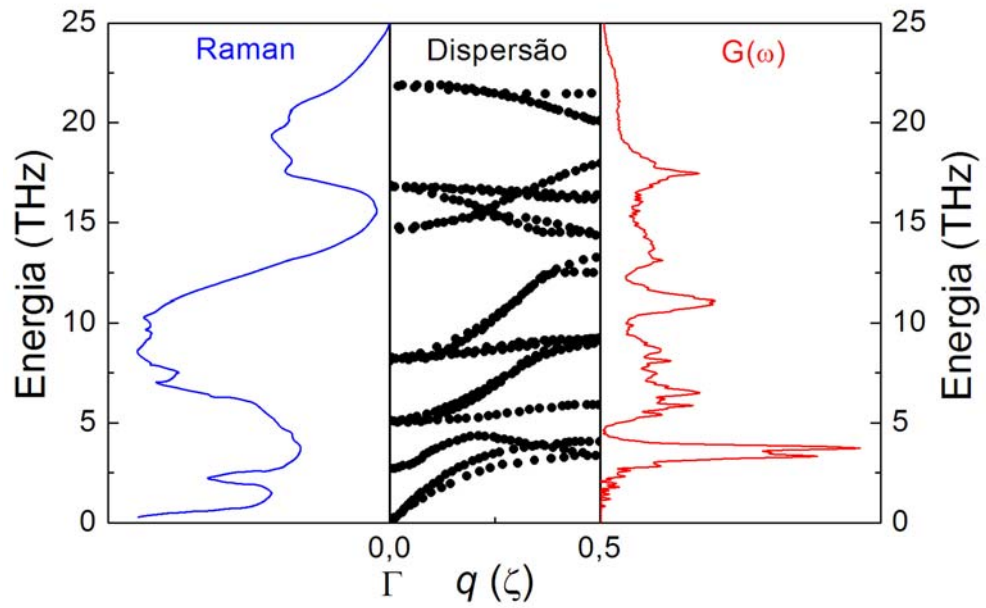


Figura 13: Espectro Raman experimental a 297K [82], curva de dispersão (E vs q) [83] e $G(\omega)$ do SrTiO_3 cúbico a 300K. O primeiro pico Raman, $E = 0$, não é observado no $G(\omega)$, pois está relacionado ao espalhamento elástico de fótons e é conhecido como espalhamento Rayleigh.

Capítulo 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados a seguir foram obtidos pela análise da dependência das propriedades dos titanatos de estrôncio (SrTiO_3) e de cálcio (CaTiO_3) com a temperatura e pressão obedecendo às considerações descritas anteriormente como ergodicidade, equivalência entre ensembles, teoremas de conservação entre outros. O esquema computacional de aquecimento, resfriamento, termalização e aplicação de pressão estão descritos abaixo nas tabelas 2 e 3 para o SrTiO_3 e o CaTiO_3 respectivamente. Esta descrição é dada para os potenciais interatômicos calibrados.

Tabela 2: Esquema de simulação desenvolvido para o estudo de temperatura e pressão do SrTiO_3 .

SrTiO₃			
Estudo de Temperatura			
<i>Condições Iniciais</i>	<i>Aquecimento</i>	<i>Termalização</i>	<i>Cálculo de Propriedades</i>
N = 10985 (Pm3m) N = 10240 (I4/mcm) $\Delta t = 2,177 \times 10^{-15} \text{s}$ M = 1,5972 U.A. Pressão = 0 GPa	1% T/1000 Δt Volume da caixa de simulação variável (N,P, \mathcal{H})	20000 Δt – na mesma fase (N,P, \mathcal{H}). 200000 Δt – durante a fusão (N,P, \mathcal{H}).	5000 Δt – Boa estatística. Volume fixo (N,V,E)
Estudo de Pressão			
$T_{\text{INICIAL}} \sim 300\text{K}$	Taxa – 1GPa/20000 Δt de 0 a 20 GPa. Volume variável.		Propriedades: 5000 Δt . Volume fixo.

Tabela 3: Esquema de simulação desenvolvido para o estudo de temperatura e pressão do CaTiO₃.

CaTiO₃			
Estudo de Temperatura			
<i>Condições Iniciais</i>	<i>Aquecimento</i>	<i>Termalização</i>	<i>Cálculo de Propriedades</i>
N = 10240			
Estrutura Ortorrômbica Pbnm $\Delta t = 1,9351 \times 10^{-15}$ s M = 7,3061 x 10 ⁸ U.A. Pressão = 0 GPa	1% T/1000 Δt Volume da caixa de simulação variável (N,P, \mathcal{H})	20000 Δt – na mesma fase (N,P, \mathcal{H}). 200000 Δt – durante a fusão (N,P, \mathcal{H}).	5000 Δt – Boa estatística. Volume fixo (N,V,E)
Estudo de Pressão			
$T_{\text{INICIAL}} \sim 300\text{K}$	Taxa – 2GPa/20000 Δt de 0 a 22 GPa. Volume variável.	Propriedades: 5000 Δt . Volume fixo.	

6.1. Calibração do Potencial de Interação

A obtenção e calibração de um potencial interatômico que forneça uma simulação realística se dá pelo ajuste de dados experimentais e cálculos quânticos *ab-initio*. Para os titanatos em questão foram utilizados estudos prévios que caracterizam o potencial de interação para os óxidos formadores das perovskitas correspondentes como o CaO, SrO [84] e TiO₂ [85], além de outras propriedades obtidas em tabelas padrão [86, 87, 88].

Para que um potencial esteja bem calibrado é necessário verificar se o mesmo é transferível. Isto significa que deve haver equilíbrio entre as grandezas iniciais do sistema tais como energia de coesão (0K), parâmetros estruturais e de compressibilidade para que seja possível reproduzir propriedades obtidas com a evolução do sistema, como expansão térmica, temperatura de fusão, entre outros. Claro que as exigências iniciais podem ser satisfeitas sem obtermos a transferibilidade desejada, o que torna a calibração do potencial uma verdadeira arte. Para tornar visível a beleza do processo mostramos na Fig.14 as curvas de energia por temperatura, obtidas para algumas tentativas de calibração do SrTiO₃ cúbico. Nestes exemplos a única diferença entre os modelos está relacionada aos termos atrativos de van der Waals $W_{\text{Sr-O}}$ e $W_{\text{Ti-O}}$, veja seção 4.1. No modelo mostrado em 14.a os dois termos atrativos foram considerados. Note que a transição sólido – líquido, reforçada pelo $g_{\text{Sr-Sr}}(r)$, é uma

transição de segunda ordem na energia. Em 14.b, onde foi utilizado somente o termo $W_{\text{Ti-O}}$, temos uma descontinuidade na energia, mas o processo é exotérmico. Ambos mostram que o sistema não apresenta comportamento físico real, pois devemos ter uma transição sólido – líquido de primeira ordem caracterizada por um processo endotérmico. Nos dois casos a energia de coesão e o módulo volumétrico estavam em bom acordo com a literatura.

Os parâmetros que descrevem a otimização da calibração do potencial para o SrTiO_3 cúbico (Pm3m) estão descritos na tabela 4, sendo $W_{\text{Sr-O}}$ o único termo atrativo de van der Waals considerado. Na Fig.15.a mostramos a curva de energia por temperatura que descreve a fusão do material de maneira correta.

Note na tabela 4 que desprezamos as polarizabilidades dos íons estrôncio e titânio. Esta consideração pode parecer um tanto deselegante, pois o tamanho do íon Sr^{2+} é bem maior que o do íon Ti^{4+} e como a dimensão da polarizabilidade é o volume, deveríamos negligenciar somente a polarizabilidade eletrônica (α) do íon Ti^{4+} . Mas a questão principal é que devemos balancear todos os termos do potencial e esta consideração foi feita para que o termo atrativo dipolo-dipolo induzido, que também depende de α_i , seja equilibrado. Ainda na tabela 4 observe que os valores das cargas dos íons Sr, Ti e O são reduzidos de +2, +4 e -2 para +1,009, +2,018 e -1,009 respectivamente, devido à transferência de cargas conferindo uma certa covalência às ligações.

Todas as contribuições de dois corpos para o potencial de interação, dado pela eq. (13), do SrTiO_3 estão mostradas na Fig.15.b. Para a calibração do CaTiO_3 utilizamos um procedimento análogo, pois a única diferença foi a mudança do íon Sr^{2+} pelo íon Ca^{2+} . Nesta calibração foi necessário introduzir a polarizabilidade eletrônica do íon cálcio, pois o raio deste é ainda maior que o do íon estrôncio. Os parâmetros do potencial estão descritos na tabela 5.

Nas próximas seções apresentaremos os resultados obtidos para o SrTiO_3 cúbico (Pm3m) e as considerações feitas para obtenção da fase tetragonal I4/mcm. São também apresentados os resultados para o CaTiO_3 ortorrômbico (Pbnm).

Tabela 4: Parâmetros utilizados para a calibração do potencial do SrTiO₃ cúbico (Pm3m).

Elemento Químico	Carga Z (e)	Raio Iônico $\sigma(\text{Å})$	Polarizabilidade Eletrônica (Å^3)
Sr	+ 1,009	1,00	0,0
Ti	+ 2,018	0,60	0,0
O	- 1,009	1,21	1,2
Potencial de Pares	Esteriométrico A_{ij} (erg)	Van der Waals W_{ij} (erg.Å⁶)	Expoentes de Born η_{ij}
Sr – Sr	$2,8953 \times 10^{-12}$	0	11
Sr – Ti	$2,8953 \times 10^{-12}$	0	9
Sr – O	$2,8953 \times 10^{-12}$	$1,4323 \times 10^{-10}$	9
Ti – Ti	$2,8953 \times 10^{-12}$	0	11
Ti – O	$2,8953 \times 10^{-12}$	0	9
O – O	$1,4477 \times 10^{-12}$	0	7
Raios de Corte (Å)			N (Partículas)
$r_C = 8,0$	$\lambda = 5,5$	$\zeta = 3,25$	10985
Propriedades	DM (0K)	Experimental – Pm3m (298K) [37,89,90,91]	
a (Å)	3,9051	3,905	
Densidade (g.cm ⁻³)	5,1170	5,1167	
E ₀ (eV)	- 31,699	- 31,7	
B ₀ (GPa)	182,7	173 – 183	
c ₁₁ (GPa)	336,8	348,17	
c ₁₂ (GPa)	105,8	100,64	
T _{Fusão} (K)	2250 – 2400	~ 2270	
Distância Interatômica (Å)			
Ti – O	1,952	1,953 – 1,965	
Sr – O	2,760	2,761 – 2,779	

Tabela 5: Parâmetros utilizados para a calibração do potencial do CaTiO₃ ortorrômbico (Pbnm).

Elemento Químico	Carga Z (e)	Raio Iônico $\sigma(\text{Å})$	Polarizabilidade Eletrônica (Å^3)
Ca	+ 0,9697	1,10	1,1
Ti	+ 1,9394	0,65	0,0
O	- 0,9697	1,21	1,2
Potencial de Pares	Esteriométrico A_{ij} (erg)	Van der Waals W_{ij} (erg.Å⁶)	Exponentes de Born η_{ij}
Ca – Ca	$2,2547 \times 10^{-12}$	0	11
Ca – Ti	$2,2547 \times 10^{-12}$	0	9
Ca – O	$2,2547 \times 10^{-12}$	$3,8872 \times 10^{-10}$	9
Ti – Ti	$2,2547 \times 10^{-12}$	0	11
Ti – O	$2,2547 \times 10^{-12}$	0	9
O – O	$2,2547 \times 10^{-12}$	0	7
Raios de Corte (Å)			N (Partículas)
$r_C = 8,0$	$\lambda = 5,5$	$\zeta = 3,25$	10240
Propriedades	DM (0K)	Experimental – Pbnm (296K) [13,39,90,92]	
a (Å)	5,3778	5,3789	
b (Å)	5,4367	5,4361	
c (Å)	7,6384	7,6388	
Densidade (g.cm ⁻³)	4,043	3,978 – 4,04	
E ₀ (eV)	- 31,652	- 31,72	
B ₀ (GPa)	177,4	175 – 212	
c ₁₁ (GPa)	352,6	-	
c ₁₂ (GPa)	124,9	-	
T _{Fusão} (K)	2500 – 2570	~ 2250	

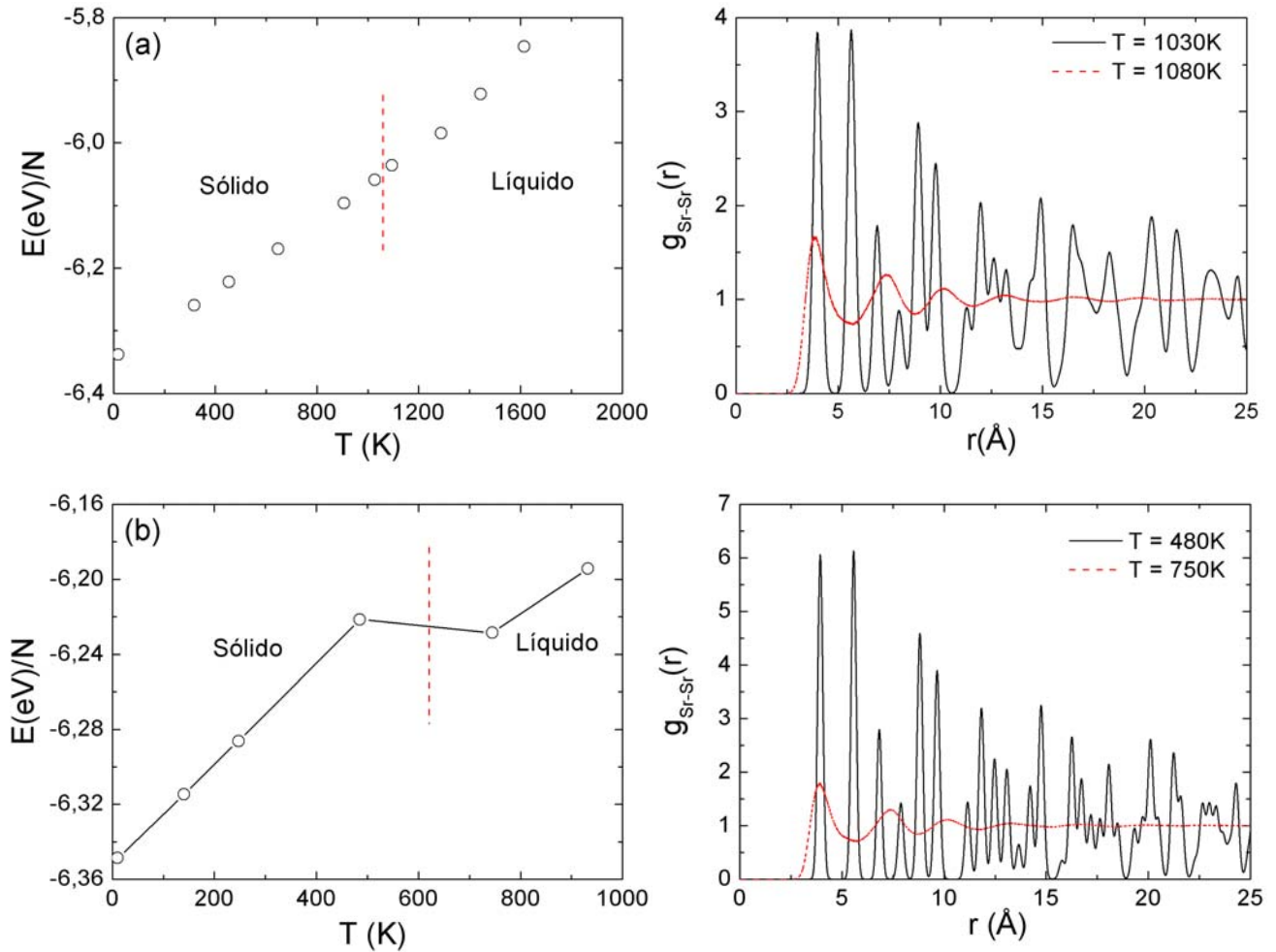


Figura 14: Curvas de energia por temperatura e $g_{\text{Sr-Sr}}(r)$ do SrTiO_3 cúbico em duas tentativas de calibração considerando os termos atrativos de Van der Waals em (a) $W_{\text{Sr-O}}$ e $W_{\text{Ti-O}}$ e em (b) somente $W_{\text{Ti-O}}$. Em ambos o potencial não reproduz um sistema físico real.

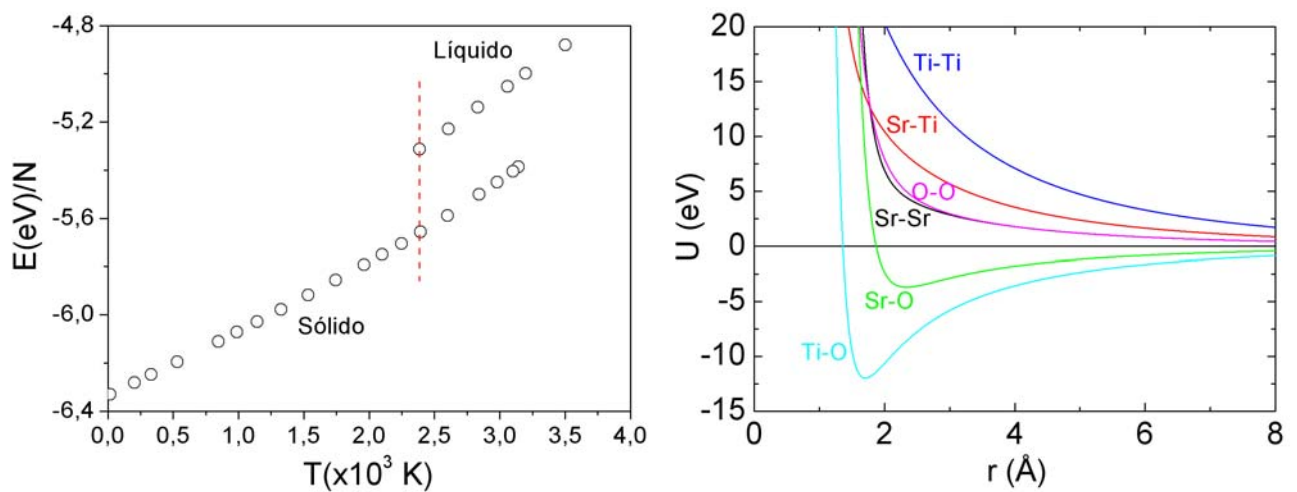


Figura 15: Transição de fase sólido-líquido obtido a partir do potencial devidamente calibrado do SrTiO_3 e as contribuições do potencial de dois corpos, eq. (13), referentes a este sistema, respectivamente. O potencial de interação total é dado pela soma de todas as contribuições, eq. (11).

6.2. SrTiO₃ Cúbico (Pm3m)

O motivo pelo qual começamos a simulação do SrTiO₃ na fase cúbica Pm3m foi que não tínhamos informação suficiente para calibração do potencial a partir da fase tetragonal I4/mcm.

Após a construção da rede cristalina do sistema foi feita uma termalização de 20000Δt para conferir se o mesmo ficaria na simetria inicial. Note pela Fig.16 que há uma pequena expansão dos parâmetros de rede da cela unitária de 3,9051 para 3,906Å com o volume mantendo-se constante ($\alpha = 5 \times 10^{-8}$) após a expansão. A temperatura em que o sistema se estabilizou foi de aproximadamente 17K. Apesar desta expansão o sistema se mantém na estrutura cúbica até a temperatura de fusão. A Fig.17 mostra o $g(r)$ parcial e o número de coordenação para os pares de mesma espécie a 300K. O estrôncio ocupa os vértices do cubo que forma a cela unitária, o titânio o centro e o oxigênio suas faces. A posição do primeiro pico no $g_{Sr-Sr}(r)$ nos fornece o valor do próprio parâmetro de rede do material. Pelo número de coordenação do Sr e Ti observa-se que ambos estão dispostos, independentemente, em um arranjo cúbico simples com seus primeiros vizinhos dados por 6, 8, 12, etc., veja a ilustração ao lado do $g(r)$ da Fig.17. O oxigênio forma uma estrutura de octaedros cujos primeiros vizinhos são 8, 6, etc., veja Fig.2 seção 3. As distâncias interatômicas, correspondentes ao comprimento das ligações entre as espécies do sistema, reveladas pelo $g_{ij}(r)$ nas Figs.17 e 18 são dadas por $d_{Sr-Sr} = 3,915\text{Å}$, $d_{Sr-Ti} = 3,391\text{Å}$, $d_{Sr-O} = 2,762\text{Å}$, $d_{Ti-Ti} = 3,916\text{Å}$, $d_{Ti-O} = 1,954\text{Å}$ e $d_{O-O} = 2,769\text{Å}$ a 300K. Os valores experimentais correspondentes a esta temperatura obtidos por difração de raios-X são respectivamente dados por $d_{Sr-Sr} = 3,905\text{Å}$, $d_{Sr-Ti} = 3,403\text{Å}$, $d_{Sr-O} = 2,779\text{Å}$, $d_{Ti-O} = 1,965\text{Å}$ [70].

Para garantir que não houve distorções na rede que comprometessem a simetria estrutural do material a Fig.19 mostra a distribuição dos ângulos formados pelas ligações entre os elementos Ti-Ti-O, Sr-Ti-O e Sr-Ti-Sr a 300K. Estas combinações são suficientes, pois envolvem a descrição da estrutura em várias direções. Os resultados são comparados na tabela 6 com os ângulos obtidos pela construção de uma rede perfeita na simetria Pm3m, apresentando boa concordância. A Fig.20 confirma que apesar da pequena expansão inicial da rede o $g_{Total}(r)$ obtido experimentalmente e por DM estão em ótimo acordo para o SrTiO₃ cúbico a 300K.

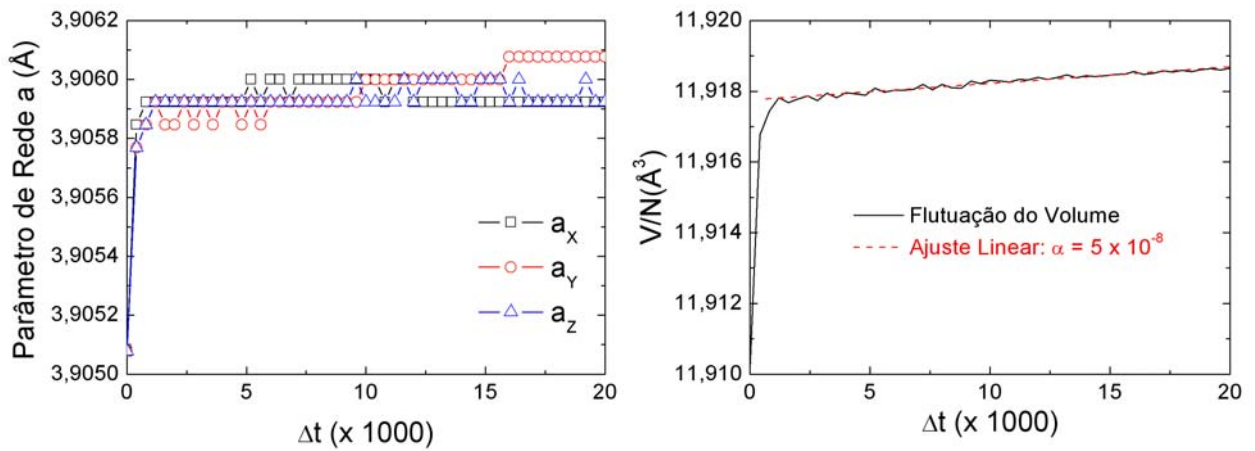


Figura 16: Termalização da rede cristalina do SrTiO_3 cúbico ($\text{Pm}3\text{m}$) a 0K mostrando uma pequena expansão dos parâmetros de rede do material que se mantém essencialmente na estrutura cúbica inicial.

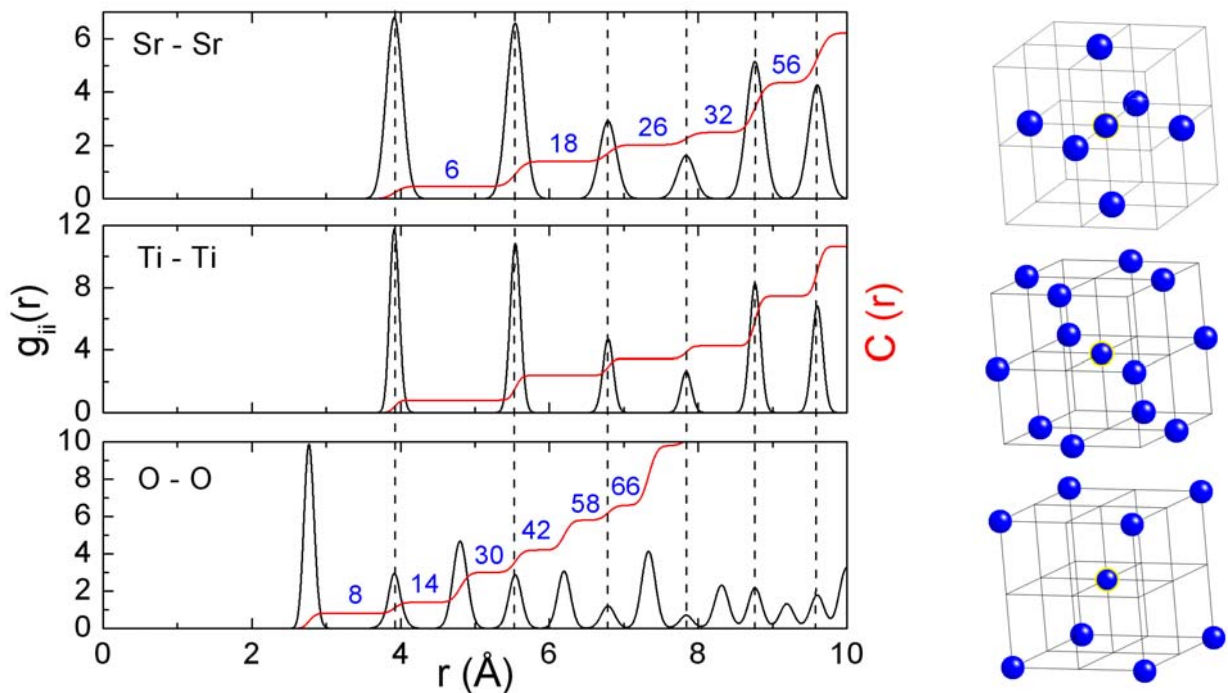


Figura 17: Função distribuição de pares parcial para as partículas de mesma espécie a 300K. A ilustração à direita serve para mostrar a disposição de primeiros (6), segundos (12) e terceiros (8) vizinhos de uma espécie em um arranjo cúbico simples que é caso do Ti e Sr, confirmando os valores do número de coordenação obtido (acumulado) por DM.

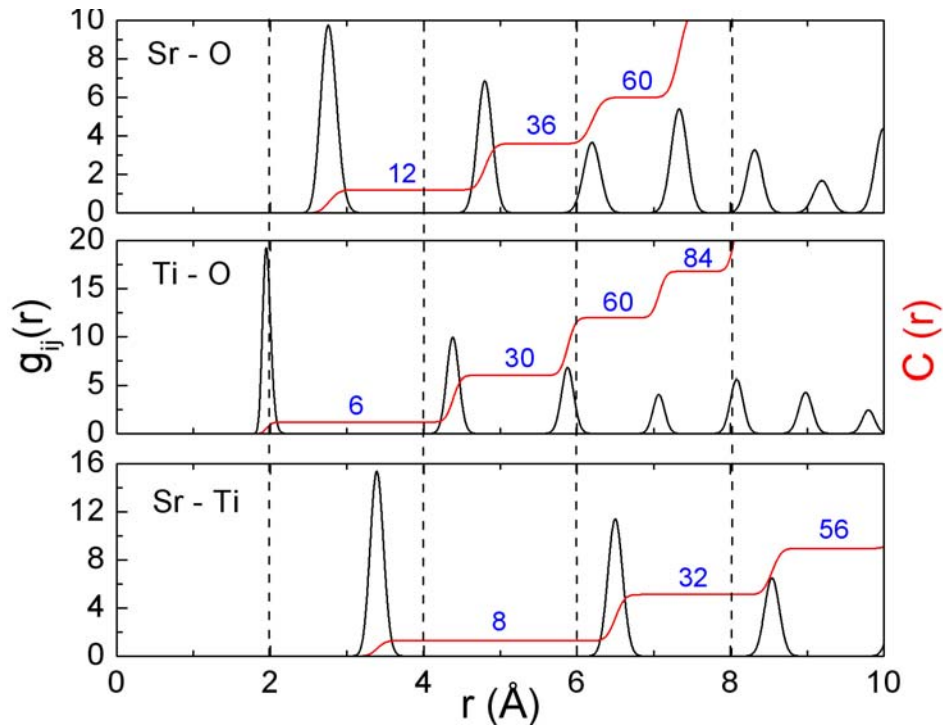


Figura 18: Função distribuição de pares parcial para os demais pares de partículas a 300K. Note que o pico de menor distância é dado para Ti-O, que é mais correlacionado e seu número de coordenação revela que há seis oxigênios mais próximos, caracterizando o octaedro TiO_6 na estrutura.

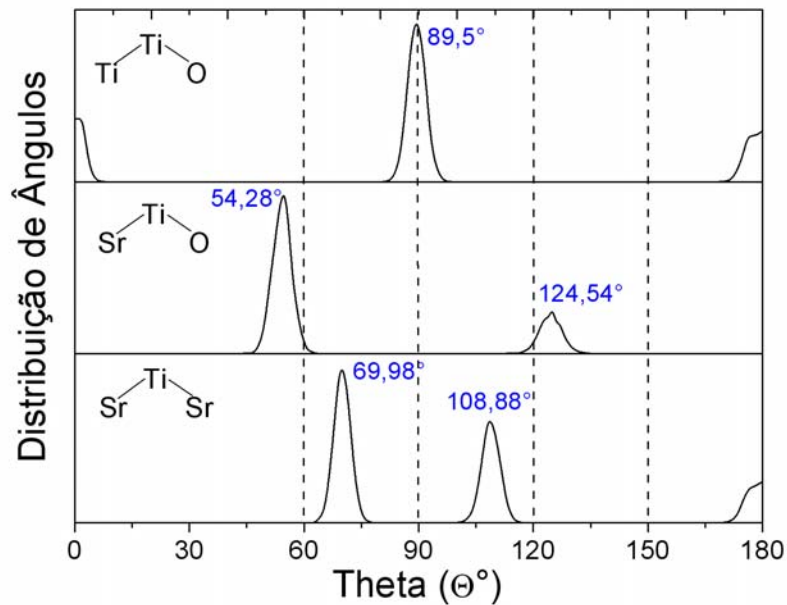


Figura 19: Distribuição angular entre os elementos formadores do SrTiO_3 na estrutura cúbica $\text{Pm}3\text{m}$ a 300K.

Tabela 6: Comparação dos ângulos formados pelas ligações entre os elementos do SrTiO₃ na estrutura Pm3m obtidos por DM a 300K com os mesmos obtidos pela construção de uma rede perfeita de mesma estrutura.

Ângulos formados pelas Ligações	Rede Perfeita (Pm3m) (°)	DM (~ 300K) (°)
Ti-Ti-O	0 – 90 – 180	0 – 90(5) – 180
Sr-Ti-O	54,7 – 125,3	55(5) – 125(7)
Sr-Ti-Sr	70,5 – 109,5 – 180	70(4) – 109(5) – 180

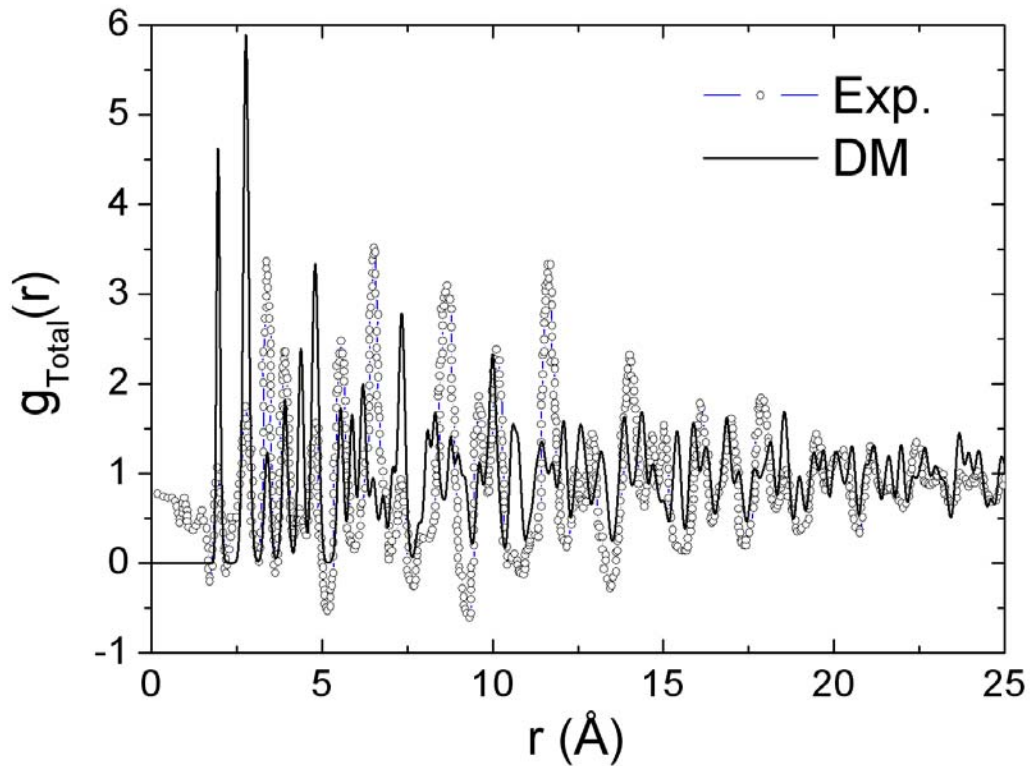


Figura 20: Função distribuição de pares total obtida por DM em comparação com dados experimentais [70] para o SrTiO₃ na estrutura cúbica Pm3m a 300K.

A expansão térmica do material, que corresponde a um aumento do espaçamento interatômico médio, está em bom acordo com os dados experimentais. Na Fig.21 mostramos a evolução dos parâmetros de rede, obtidos experimentalmente [93] e por DM, com a temperatura no intervalo de 110 a 300K. Pela inclinação da curva é possível calcular o coeficiente de expansão linear β do material nos fornecendo $\beta_{DM} = 9,48 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\beta_{Exp} = 9,46 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Devido a esta expansão, já citada anteriormente, o parâmetro de rede atingiu o valor de $a = 3,915 \text{ \AA}$ a 300K, pois a rede cristalina foi construída com $a = 3,9051 \text{ \AA}$ a

0K. Este último é próximo do valor obtido experimentalmente a temperatura ambiente. Na Fig.21 a curva de DM está deslocada para melhorar a comparação entre as inclinações das retas.

Outro efeito interessante que também podemos verificar é o das vibrações térmicas de uma partícula em torno de sua posição de equilíbrio. Estas podem ser consideradas como o resultado da superposição de ondas propagando-se no cristal. A amplitude destas vibrações aumentam com a temperatura e podem ser medidas pelo $g(r)$ de cada espécie, veja seção 5.1.

Como não temos informações precisas sobre qual plano reticular a partícula está vibrando, calculamos apenas o coeficiente do fator de Debye-Waller $B_{DW}(\alpha)$ de cada espécie α , em vez do próprio fator D_W . Os resultados são comparados na tabela 7 com outros obtidos por W.G. Stirling [83] em diferentes modelos de forças interatômicas, mostrando boa concordância entre os coeficientes do Sr e Ti. Observe que há uma distinção entre oxigênios (1 e 2) na descrição de Stirling apresentando uma diferença razoável nos valores de $B_{DW}(O)$. O mesmo justifica tal diferença como sendo devido ao movimento dos oxigênios em determinados planos, O_1 referente ao plano Ti – O e O_2 ao plano Sr – O. Este seria o indício de que as forças entre Ti – O são consideravelmente maiores que aquelas entre Sr – O, o que pela Fig.15 mostra que está de acordo com nosso modelo. Mas esta justificativa parece não ser razoável, pois se observarmos na Fig.22 não há como discernir um oxigênio no plano Sr – O e outro no plano Ti – O. Na simetria cúbica $Pm3m$ qualquer oxigênio pode estar em ambos os planos com os mesmos números de coordenação em relação às outras espécies, dependendo apenas da maneira que se observa a estrutura. O fato das forças entre Ti – O serem maiores irão conferir maior rigidez ao octaedro TiO_6 conferindo menor vibração tanto ao Ti quanto ao O, mas não havendo uma relação direta entre os determinados planos em que o O se encontra.

Pelo nosso $g(r)$ obtemos a amplitude de vibração de cada espécie devido a todas as outras partículas e como o peso (coordenação) para cada oxigênio é o mesmo, os valores de B_{DW} para O_1 e O_2 são também os mesmos. É interessante comparar os resultados com aqueles obtidos por Evans para o titanato de bário ($BaTiO_3$) tetragonal, através de modelos baseados em medidas de difração de raios-X [94], e por Harada, utilizando técnicas de difração de nêutrons [95]. A comparação direta entre o $SrTiO_3$ cúbico e o $BaTiO_3$ tetragonal é devido a Stirling. Dentre os sete modelos de Evans comparamos apenas com o primeiro, pois este é baseado em três parâmetros estruturais, estrutura cúbica não distorcida, e um fator de temperatura global. Os demais modelos são mais complicados envolvendo vários parâmetros de temperatura para melhor reproduzir a estrutura tetragonal do titanato de bário. Note que os

valores de B_{DW} para O_1 e O_2 tanto por Evans como por Harada são aproximadamente os mesmos.

A Fig.23 mostra a dependência dos coeficientes $B_{DW}(\alpha)$ calculados por DM com a temperatura. O comportamento para os três fatores é quase linear partindo de zero, pois no potencial que descreve nosso modelo não há energia de ponto zero. Experimentalmente as intensidades das reflexões de Bragg devem ser reduzidas mesmo a $T = 0K$ devido a esta energia.

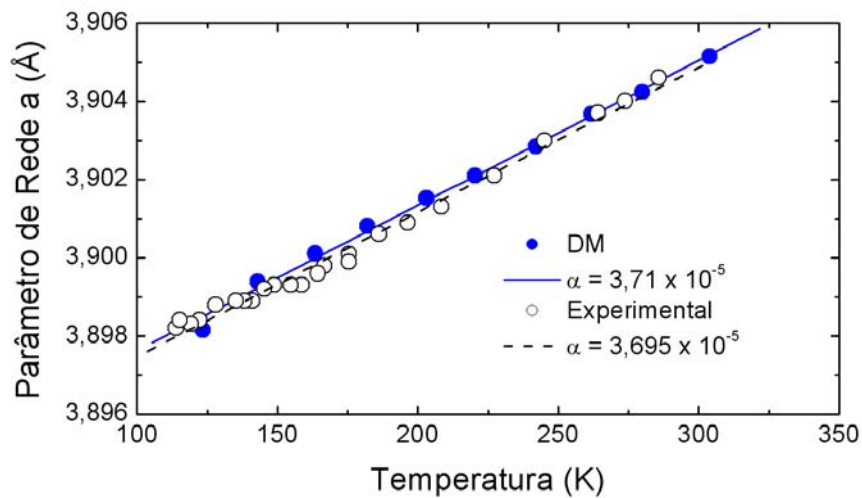


Figura 21: Expansão térmica do $SrTiO_3$ mostrando excelente concordância com a curva obtida experimentalmente [93]. A curva de DM foi deslocada para melhorar a comparação com os parâmetros experimentais.

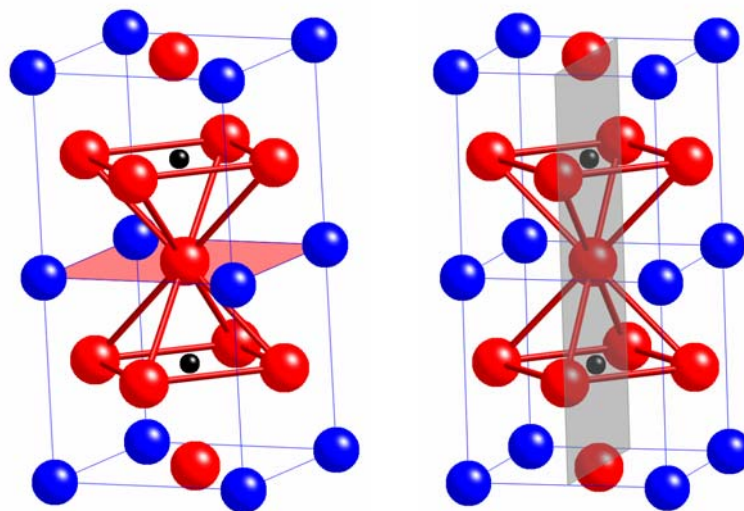


Figura 22: Ilustração dos planos Sr-O e Ti-O, respectivamente, mostrando que um oxigênio pode estar em ambos os planos dependendo apenas da maneira em que a estrutura é observada. Os estrôncios ocupam os vértices da cela unitária, os oxigênios as faces e o titânio (menor) o centro do cubo.

Tabela 7: Fator $B_{DW}(\alpha)$ [\AA^2] de cada espécie do SrTiO_3 calculados por DM e comparados com valores teóricos obtidos por Stirling, um dos modelos de Evans baseado em dados obtidos por difração de raios-X e o modelo de Harada o qual utilizou técnicas de difração de nêutrons.

Modelo SrTiO_3 (~ 300K)	$B_{DW}(\text{Sr})$	$B_{DW}(\text{Ti})$	$B_{DW}(\text{O}_1)$	$B_{DW}(\text{O}_2)$
DM	0,521	0,263	0,311	0,311
Stirling 4 [83]	0,492	0,251	0,278	0,807
Stirling 5	0,511	0,303	0,258	0,790
Stirling 6	0,526	0,352	0,275	0,783
BaTiO₃ –Exp.	$B_{DW}(\text{Ba})$	$B_{DW}(\text{Ti})$	$B_{DW}(\text{O}_1)$	$B_{DW}(\text{O}_2)$
Evans 1 [94]	0,27	0,42	0,43	0,49
Harada [95]	0,47	0,29	0,55	0,49

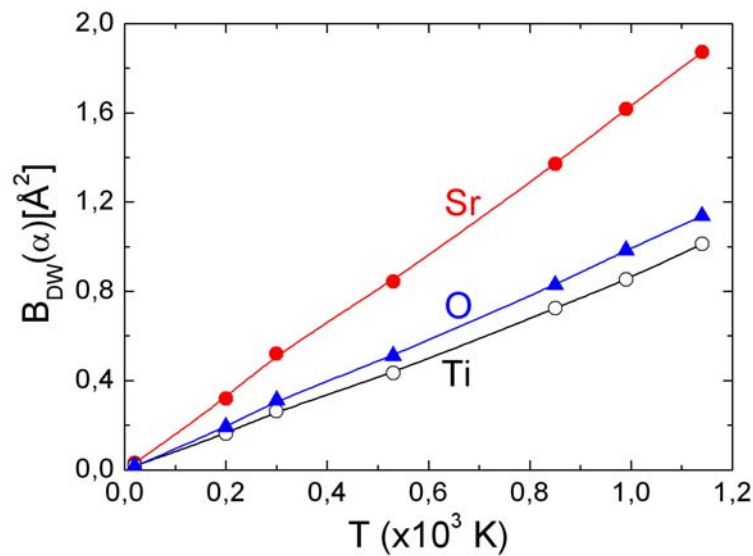


Figura 23: Fatores $B_{DW}(\alpha)$ calculados para o SrTiO_3 em função da temperatura.

O efeito de temperatura também é observado nas propriedades elásticas do material. Como não há nenhuma transição de fase estrutural a única consequência é a diminuição da magnitude do módulo volumétrico B e das constantes elásticas que caracterizam a estrutura cúbica $\text{Pm}3\text{m}$ descritas pela matriz abaixo.

$$\begin{pmatrix} 342(7) & 96(8) & 91(10) & 0,1(1) & 0,02(3) & 0,1(0,5) \\ & 340(5) & 90(10) & 0,03(4) & 0,01(4) & 0,1(0,5) \\ & & 256(100) & 0,02(5) & 0,04(10) & 0,1(0,2) \\ & & & 90(30) & 0,2(15) & 0,1(0,8) \\ & & & & 91(20) & 0,001(0,1) \\ & & & & & 106(4) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{44} & 0 \\ & & & & & c_{44} \end{pmatrix}$$

Esta matriz foi obtida à temperatura de aproximadamente 20K para todas as constantes elásticas c_{ij} . Note que mesmo a esta temperatura o erro associado (entre parênteses) é muito grande devido às flutuações nas tensões produzidas pelas deformações impostas, veja Fig.24.a. Comparando as duas matrizes nota-se que as únicas constantes presentes são, em grande aproximação principalmente em c_{33} , dadas por c_{11} , c_{12} e c_{44} . Como o erro associado a c_{66} é menor que em c_{44} e sendo $c_{44} = c_{66}$ nesta estrutura, obtemos c_{44} através do cálculo de c_{66} para as outras temperaturas. Por estes resultados fica evidente que o método utilizado para calcular as constantes elásticas em função da temperatura não é muito eficiente. As Figs.24.b e 25 mostram a variação das constantes elásticas e do módulo volumétrico do SrTiO₃, respectivamente, com a temperatura. Note que a medida que a temperatura aumenta os erros associados às constantes elásticas também aumentam devido à maior instabilidade dinâmica das partículas na caixa de simulação. Não foi possível observar a evolução de tais constantes até a temperatura de fusão, mas estas tenderão a zero abruptamente nesta temperatura como consequência da perda de cristalinidade do material, fusão mecânica [96]. A descontinuidade em B é devido à fusão do cristal após o seu superaquecimento. Note que neste intervalo de temperatura o erro de B é maior pelo fato do sistema apresentar uma forte heterogeneidade dinâmica caracterizando um estado de equilíbrio metaestável. O valor de B no líquido decresce mais rapidamente que para o sólido, como esperado, pois o sistema expande cada vez mais aumentando sua compressibilidade.

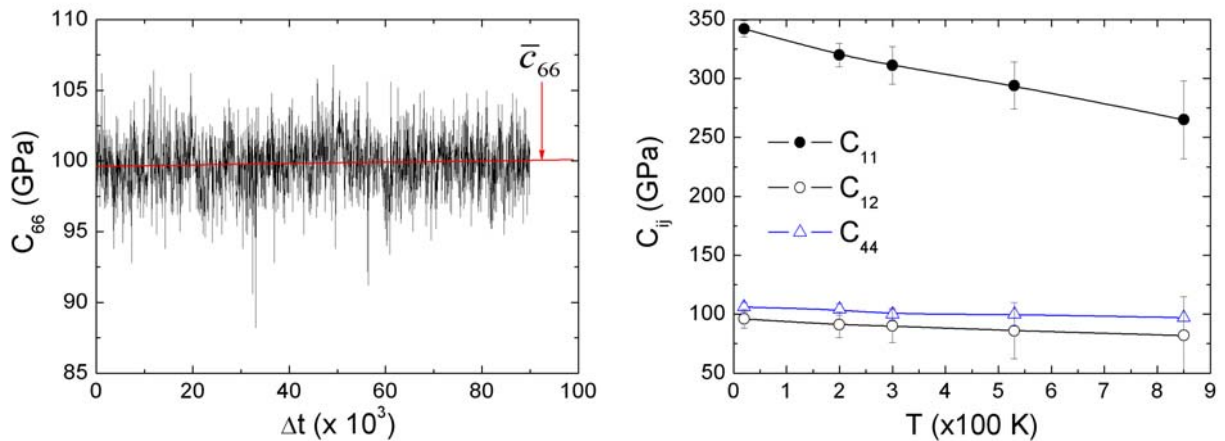


Figura 24: (a) Flutuação no cálculo das constantes elásticas do SrTiO₃ decorrente da variação da magnitude da tensão obtida pelo movimento das partículas na caixa de simulação. No exemplo temos o cálculo de $c_{66} = c_{44}$ a 300K. (b) Variação das constantes elásticas, estrutura cúbica Pm3m, com a temperatura.

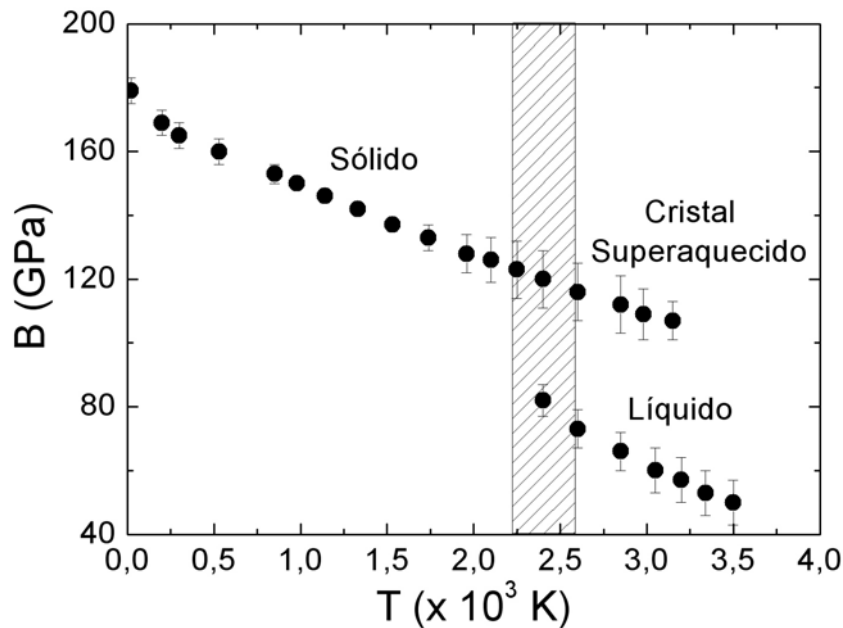


Figura 25: Variação do módulo volumétrico B com a temperatura. A descontinuidade é devido à fusão do cristal.

A fusão mecânica, citada anteriormente, é identificada por uma mudança abrupta no volume atômico que ocorre em torno de 3300K, como mostra a Fig.26.a. O cristal foi superaquecido em quase 50% de sua temperatura de fusão real (~ 2300 K). Esse processo nas simulações computacionais é normal pelo fato de desprezarmos as superfícies do material com o uso de condições periódicas de contorno, tratando apenas o seu “bulk”. Após a fusão o sistema foi termalizado por $10^5 \Delta t$ até atingir o equilíbrio, volume e energia constantes, em

torno de 2400K (Fig.26.b), valor bem próximo da temperatura de fusão real. Pela Fig.27.a observa-se que o deslocamento quadrático médio do Sr é maior que o do O e Ti e se mantém com uma autodifusão maior após a fusão, Fig.27.b. Este comportamento era esperado pelo fato das forças de interação entre Ti e O serem maiores.

Pela Fig.28 nota-se que após a fusão a intensidade do primeiro pico do $g_{Ti-O}(r)$ torna-se maior, ao contrário dos outros $g_{ij}(r)$. Isto sugere que há uma forte correlação espacial entre as espécies Ti e O. Os primeiros picos do $g(r)$ do sistema fundido caracterizam a ordem cristalina de curto alcance do líquido. Estes são seguidos por picos menos intensos e mais alargados tendendo a unidade a curtas distâncias ($\sim 10\text{\AA}$) como consequência da perda total da cristalinidade do sistema.

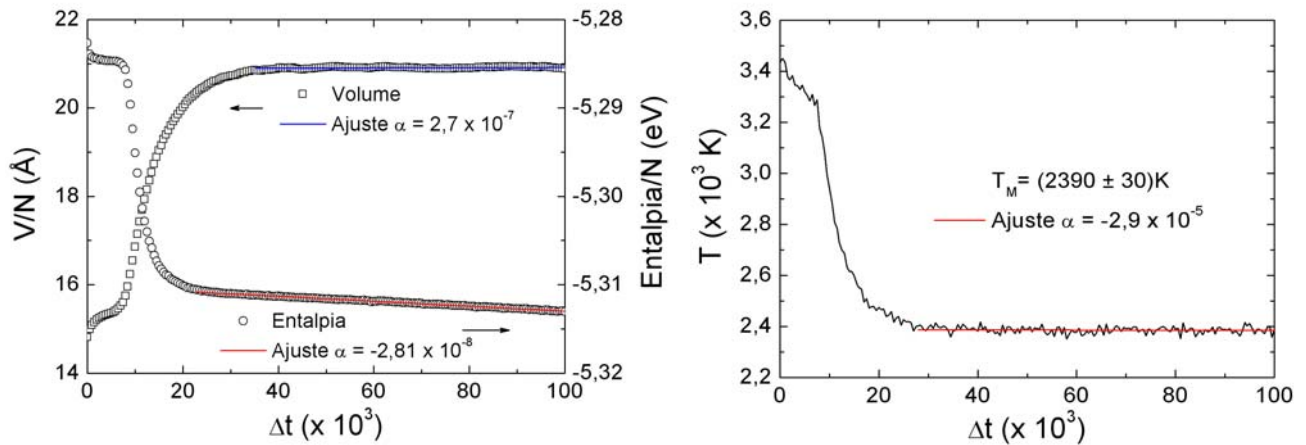


Figura 26: (a) Termalização do sistema após a fusão mecânica do “bulk” caracterizada pela mudança abrupta no volume atômico e em (b) mostra a temperatura em que o sistema se estabiliza após a termalização.

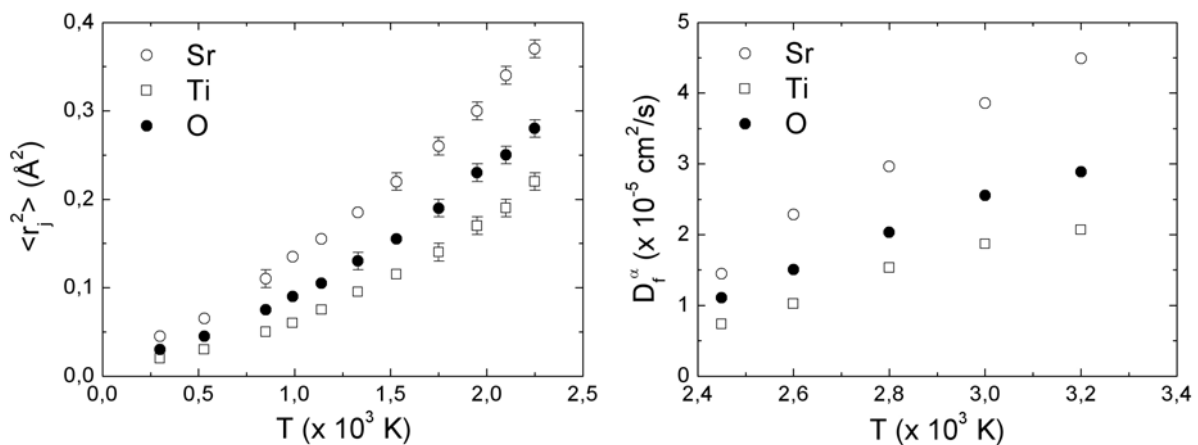


Figura 27: Descolamento quadrático médio e autodifusão de cada espécie do sistema SrTiO_3 , respectivamente.

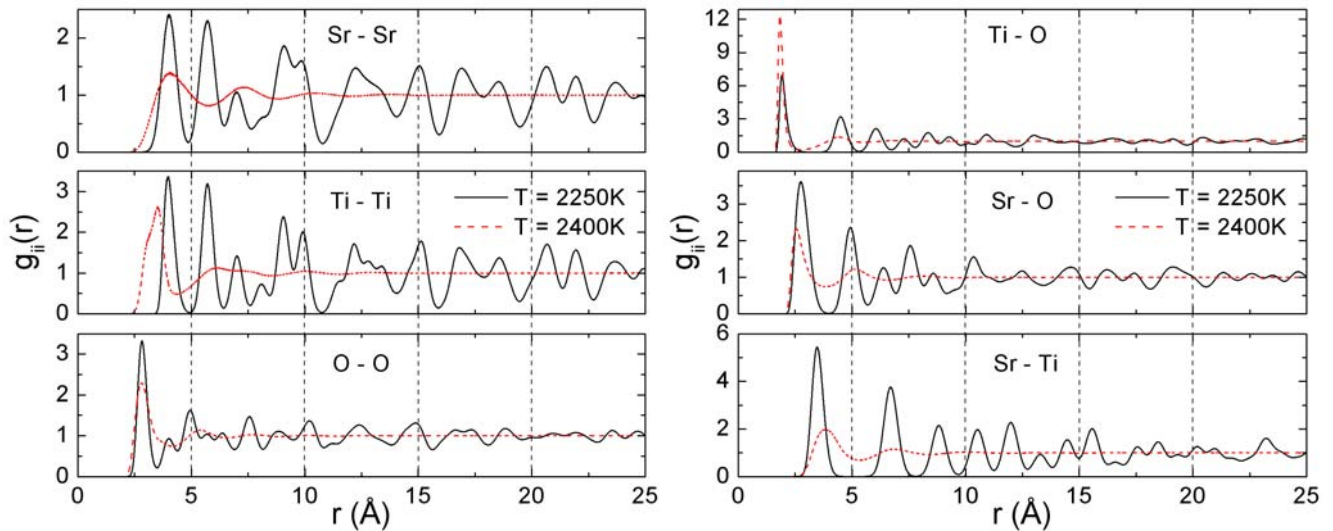


Figura 28: Função distribuição de pares parcial para todos os pares do cristal SrTiO_3 antes e após a fusão do sistema.

A Fig.29 mostra o diagrama de fases sólido-líquido do titanato de estrôncio. A parte destacada exibe a região da temperatura de fusão real do material, T_E , e a temperatura em que o sistema se estabiliza após a fusão do “bulk”, cujo superaquecimento máximo é dado por T_M . Nesta parte vale a pena chamar a atenção para o critério de fusão de Lindemann [80]. Jin *et al.* [96] mostraram em um fantástico trabalho que a fusão de um “bulk” é iniciada por instabilidades locais da rede cristalina e é governada por ambos os critérios de Lindemann e Born. Eles utilizaram o método da DM para um sistema composto de aproximadamente 7000 partículas de silício em um arranjo estrutural cúbico de face centrada interagindo sob o potencial de Lennard-Jones.

Lindemann propõe que a fusão é causada por uma instabilidade vibracional na rede cristalina quando o deslocamento σ dos átomos, devido às flutuações térmicas, atinge um valor crítico da distância interatômica d , ou seja,

$$\left(\delta_L = \frac{\langle \sigma^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{d} \right). \quad (51)$$

Esta fração é considerada originalmente aos átomos do interior do cristal. Já Born propõe que uma ‘catástrofe’ na rigidez do material ocorre, causada pela extinção de seu módulo de cisalhamento determinando a temperatura de fusão do “bulk” do cristal. O critério de Born está relacionado à fusão mecânica já citada anteriormente. Para a temperatura de fusão real T_E de um material que contém superfície o fator de Lindemann assume valores em torno de $\delta_L = 0,12 - 0,14$, enquanto que à temperatura T_M , requerida pela fusão mecânica, $\delta_L \approx 0,22$.

Claro que estes valores são dados para sistemas isotrópicos de mesma espécie, mas vejamos as implicações para sistemas mais complexos como o SrTiO_3 .

Para obtenção do deslocamento atômico das partículas foi feito o cálculo da função $g(r)$ total próximo às temperaturas T_E e T_M . Com o $g_{\text{Total}}(r)$ podemos imaginar que o sistema é caracterizado por uma partícula média de SrTiO_3 com agitação térmica dada pela variância do primeiro pico da função e a distância interatômica mais provável pelo seu valor máximo. A Fig.30 mostra os $g_{\text{Total}}(r)$ para as temperaturas de 2250K, próximo a T_E , e para $T_M = 3300\text{K}$. O valor obtido no primeiro caso foi surpreendentemente equivalente ao critério de Lindemann para materiais com superfície, ou seja, $\delta_L = 0,12 \pm 0,01$ (2250K), sendo $\sigma = 0,215$ e $d = 1,73$. Esta seria uma justificativa interessante do porque o sistema se estabiliza próximo à temperatura de fusão real do material após a fusão do “bulk”. Para $T_M = 3300\text{K}$ encontramos o valor de $\delta_L = 0,14 \pm 0,01$, que é bem menor que o valor requerido ($\delta_L \approx 0,22$). Isto ocorre pela forte correlação entre os íons Ti e O que apresentam menor agitação térmica que o Sr. Mas é curioso notar o valor deste fator apenas para o estrôncio, utilizando é claro as ponderações necessárias obtemos $\delta_{L-\text{Sr}} \approx 0,211 \pm 0,001$, um resultado surpreendente. Com isso podemos inferir que a fusão do cristal é desencadeada pela desestabilidade dos íons Sr na rede, marcada pelo seu maior deslocamento quadrático médio e também pela alta correlação local entre Ti e O após a fusão. Pelas imagens obtidas do sistema fundido a $T = 2450\text{K}$ nota-se pela Fig.31 que nossa hipótese está correta. Na primeira imagem temos uma região mais ordenada mostrando a conservação da estrutura dos octaedros TiO_6 . Na segunda imagem, que é menos ordenada, não é possível observar cadeias ligadas de octaedros, mas ainda é nítida a preservação de octaedros individuais.

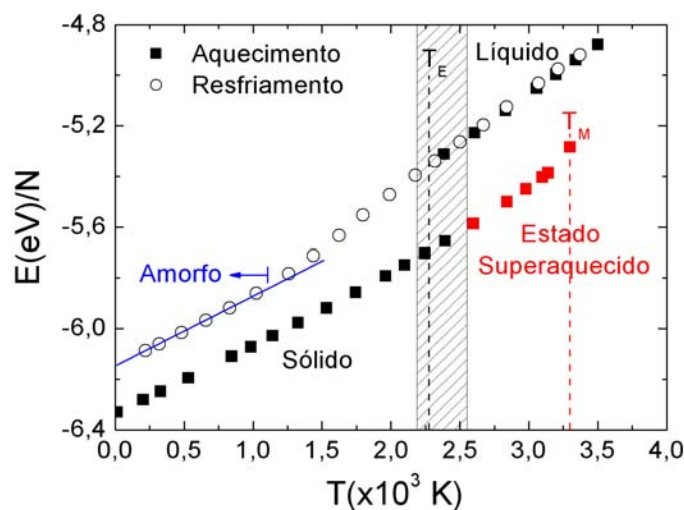


Figura 29: Diagrama de fases do SrTiO_3 . A temperatura T_E ($\sim 2300\text{K}$) indica a temperatura real de fusão do material enquanto que T_M ($\sim 3300\text{K}$) é a temperatura máxima de superaquecimento do cristal.

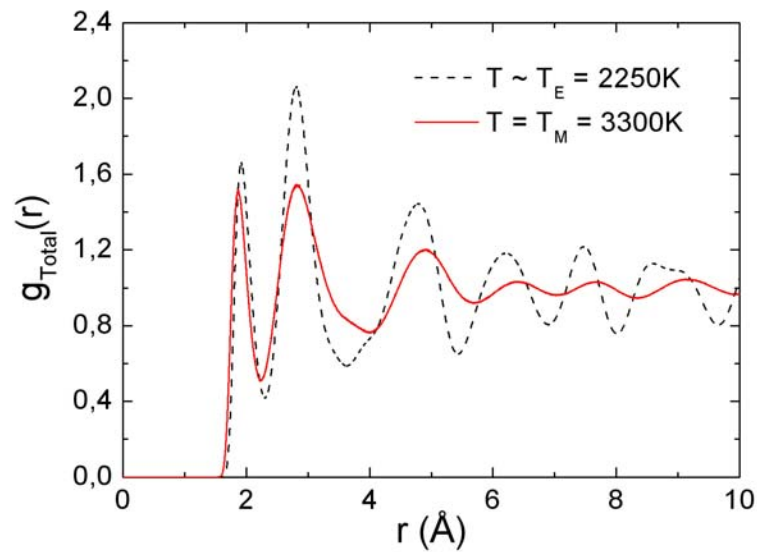


Figura 30: Função distribuição de pares total para o SrTiO_3 nas temperaturas $T \sim T_E = 2250\text{K}$ e $T = T_M = 3300\text{K}$.

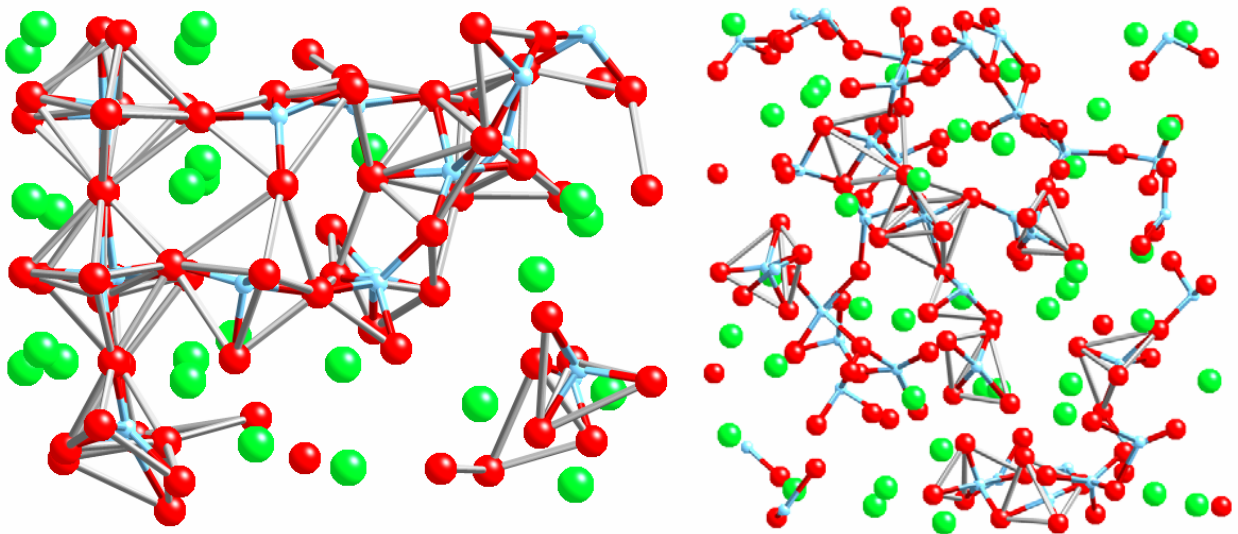


Figura 31: Imagens do sistema a $T = 2450\text{K}$ mostrando que após a fusão ainda há uma forte correlação entre os íons Ti e O, sendo a instabilidade do Sr responsável pelo desencadeamento da fusão do cristal. Na primeira imagem temos uma região mais ordenada sendo nítida a disposição dos octaedros TiO_6 , mas mesmo na segunda imagem que mostra uma região mais desordenada ainda é possível observar alguns octaedros.

No diagrama de fases da Fig.29 mostramos também a parte em que o líquido do material é resfriado até sua solidificação em torno de 1000K , $D_f^\alpha = 0$, Fig.32.a. A taxa de resfriamento foi a mesma utilizada no aquecimento não sendo possível obter a recristalização do material. Note que o $g_{\text{Total}}(r)$, Fig.32.b, do material resfriado a 315K é aproximadamente igual ao do líquido a 2450K , com os primeiros picos mais pronunciados tendendo a unidade já

a curtas distâncias, diferentemente do cristal a 300K. Pela Fig.33, onde mostramos uma imagem de todo o sistema, nota-se uma distribuição isotrópica das partículas como em um líquido. Não foi possível reconhecer nenhuma região cristalina.

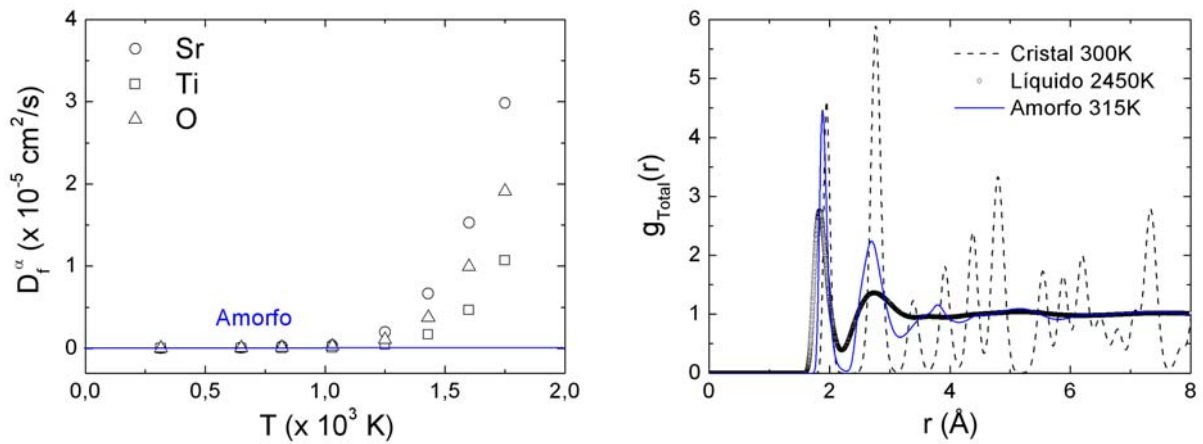


Figura 32: (a) Autodifusão de cada espécie do SrTiO_3 durante seu resfriamento, tendendo a zero quando o material é solidificado. (b) Função distribuição de pares total do material na fase cristalina, líquida e amorfa.

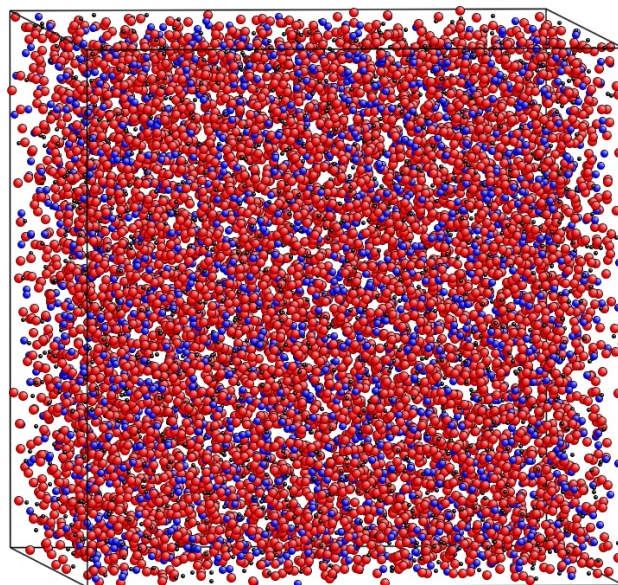


Figura 33: Imagem do sistema na fase amorfa a 315K[97]. Não é possível identificar qualquer ordem cristalina no material.

Para o estudo da dinâmica de rede do sistema utilizamos uma das quantidades mais importantes para este fim, que é a densidade de modos vibracionais $G(\omega)$, seção 5.1. Para obtermos uma aproximação do $G(\omega)$ do SrTiO_3 a partir de dados experimentais utilizamos o artifício mostrado na Fig.34. Esta mostra a curva de dispersão de fônons do material a 297K [83] para algumas direções do tetraedro ΓXMR , parte irreduzível da zona de Brillouin, sobre um plano quadriculado. A energia (eixo-y) foi dividida em espaçamentos iguais nos fornecendo uma unidade energética de 0,3125THz. Como o $G(\omega)$ é definido como o número de modos com frequências entre ω e $\omega + d\omega$, fizemos a contagem dos modos a partir da curva de dispersão. Após a varredura na direção-x, vetor de onda, cada ponto correspondente à curva de dispersão contido em um espaçamento de energia foi projetado do lado direito do gráfico na Fig.34. Este método facilita a comparação entre o $G(\omega)$ obtido por DM e a dispersão dos fônons do material, já que não temos nenhum modelo para comparação.

A Fig.35 mostra o resultado do procedimento descrito acima, gráfico de barras, em comparação com o $G(\omega)$ obtido por DM a 300K. A precisão entre a posição dos picos é excelente. A Fig.36 mostra o efeito térmico no $G(\omega)$ para várias temperaturas. Note que há um alargamento nos picos e um deslocamento dos mesmos para menores energias devido ao aumento das anarmonicidades no cristal pelo seu aquecimento.

Através do $G(\omega)$ podemos calcular o calor específico a volume constante (C_V) do material. Experimentalmente tal propriedade é geralmente obtida por meio de sistemas sujeitos a uma pressão externa constante, que pode ser atmosférica ou pressões maiores ou menores que esta, fornecendo o calor específico a pressão constante (C_P). A comparação entre estas duas grandezas pode ser feita diretamente porque a baixas temperaturas C_P e C_V são praticamente iguais. Este comportamento é característico da maioria dos sólidos, embora a temperatura na qual ocorre o decréscimo brusco destas quantidades até o zero absoluto (0K) pode variar amplamente de uma substância para outra. Para altas temperaturas $C_P > C_V$. A Fig.37 mostra o C_P obtido experimentalmente para o SrTiO_3 [98] em comparação com o C_V obtido por dinâmica molecular. Note que a curva de C_V está um pouco deslocada a baixas temperaturas, devido provavelmente a não existência da fase tetragonal no sistema simulado, pois este foi concebido a partir da simetria cúbica apenas. O fator de Debye (C_P/T^3), utilizado para estimar a contribuição dos fônons em C_P , também mostra-se discrepante a baixas temperaturas convergindo ao valor obtido por DM a temperaturas maiores.

O potencial interatômico de Vashishta-Rahman mostrou-se muito eficiente para a descrição do SrTiO_3 cúbico. Pelos excelentes resultados apresentados, na próxima seção mostraremos uma tentativa de obtenção da fase tetragonal do material a partir da calibração

do potencial para a simetria cúbica e as implicações em suas propriedades decorrentes desta mudança.

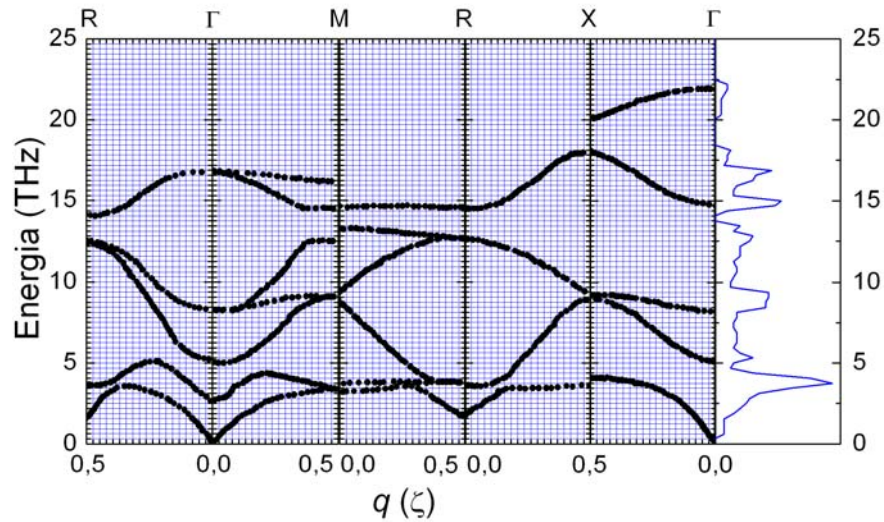


Figura 34: Obtenção do $G(\omega)$ do SrTiO_3 a partir da curva de dispersão de fônons do material a 297K [83].

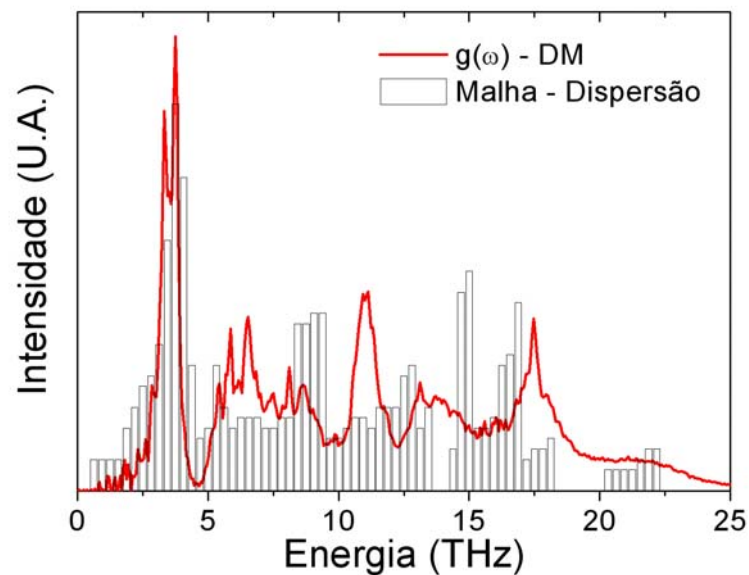


Figura 35: Comparação entre o $G(\omega)$ do SrTiO_3 obtido pelo método descrito na figura anterior a 297K com o $G(\omega)$ obtido por DM a 300K.

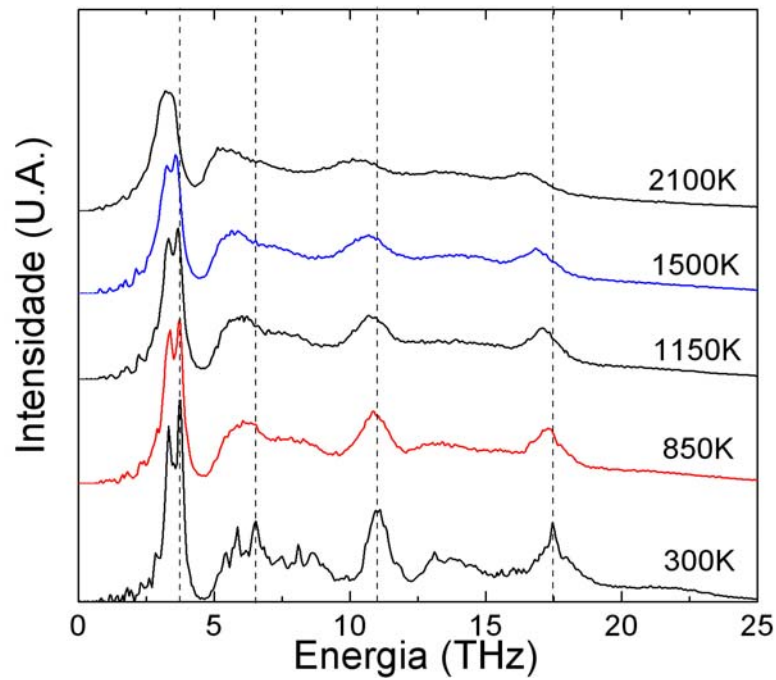


Figura 36: Efeito de temperatura no $G(\omega)$ do SrTiO_3 . O alargamento e deslocamento dos picos devem-se ao aumento das anarmonicidades no cristal.

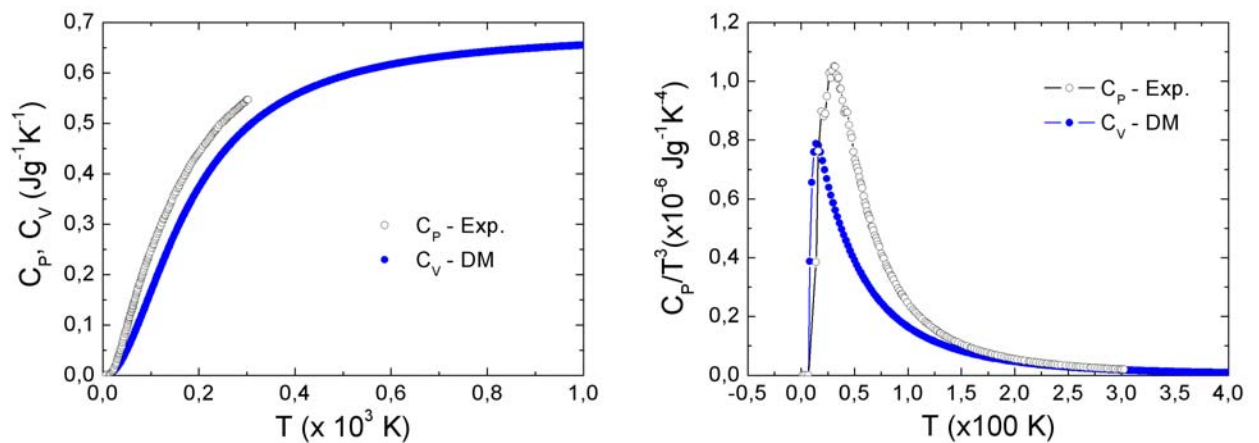


Figura 37: Dependência do calor específico a volume (DM) e pressão constante (Exp. [98]) e do termo de Debye (C_p/T^3) com a temperatura para o SrTiO_3 , respectivamente.

6.3. SrTiO₃ Tetragonal (I4/mcm)

Para a construção da rede do material na fase tetragonal utilizamos parâmetros refinados obtidos por Kiat e Roisnel [99], mostrados na tabela 8.

A estrutura cristalina do titanato de estrôncio a baixas temperaturas, como já citado na seção 3.1, foi deduzida por Unoki e Sakudo [26] através de dados obtidos por ESR. A Fig.38.a mostra que o octaedro de oxigênio é rotacionado por um pequeno ângulo φ na direção [001]. Sua configuração apresenta uma cela unitária de $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2c$ e grupo espacial I4/mcm, sendo a e c correspondentes aos lados de um paralelepípedo tetragonal unitário. Outra informação importante, fornecida por Lytle [93] através de difratometria de raios-X, é que a tetragonalidade da estrutura é dada por $c/a = 1,00056$. Ao construir a rede com os parâmetros apresentados na tabela 8 vemos que realmente os átomos do sistema apresentam uma disposição semelhante à dada pelo modelo de Unoki, Fig.38.b. O ângulo obtido foi de $\varphi = 2,02^\circ$ (0K), equivalendo a uma distorção mínima da estrutura. Experimentalmente φ varia de $2,01^\circ(5)$, à temperatura de 1,5K, a $1,81^\circ(5)$ a 50K. A cela unitária desta configuração é apresentada na Fig.38.c. Note que neste caso há uma distinção entre os oxigênios no plano do Sr (O₁) e no plano do Ti (O₂).

Tabela 8: Parâmetros utilizados para construção do SrTiO₃ na estrutura I4/mcm refinados por Kiat e Roisnel [99].

Parâmetros de rede	$\sqrt{2} a$	$\sqrt{2} a$	$2c$
SrTiO ₃ (I4/mcm)	5,5148	5,5148	7,8068
Posições relativas	x	y	z
Sr	0,0	0,5	0,25
Ti	0,0	0,0	0,0
O ₁	0,0	0,0	0,25
O ₂	0,2412 (2)	0,7412	0,0

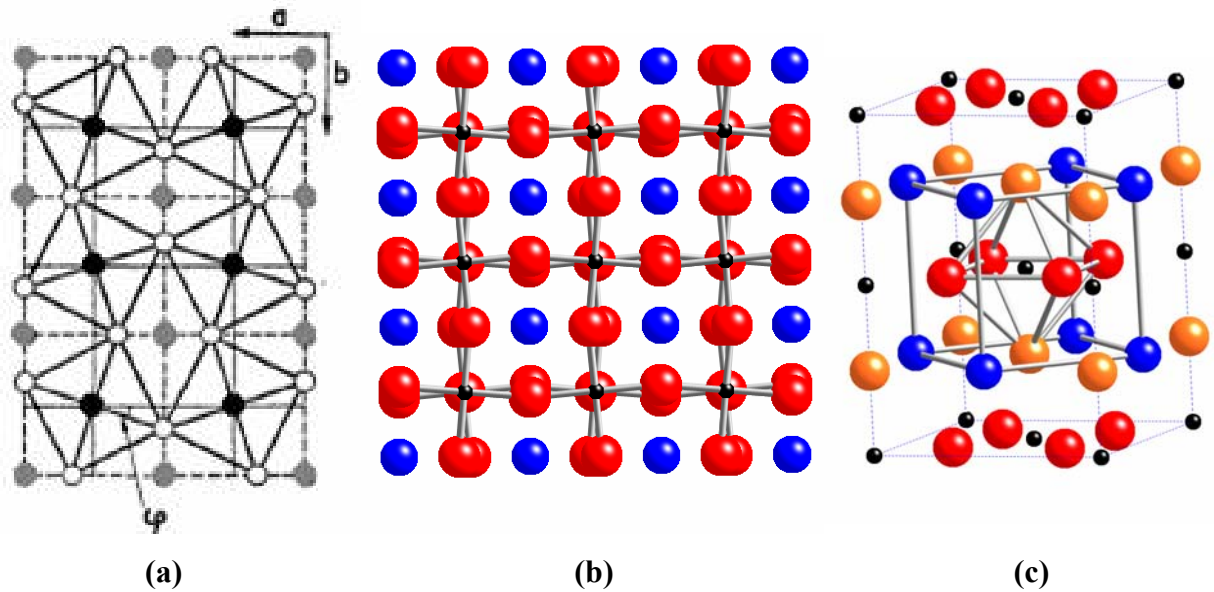


Figura 38: (a) Posições dos oxigênios (pontos abertos) no plano tetragonal ab deduzido por Unoki e Sakudo [26]. Os titânios são os pontos pretos e os estrôncios os pontos cinzas; (b) Configuração inicial dos átomos obtidos pelos parâmetros apresentados na tabela 7, mostrando a mesma disposição dos oxigênios descritos em (a); (c) Cella unitária do SrTiO_3 tetragonal ($I4/mcm$). As partículas mais claras no plano dos Sr (azul) são os O_1 e as vermelhas no plano do Ti (menores) são os O_2 .

Com a configuração inicial do sistema definida, a rede foi termalizada por $20000\Delta t$ com a mesma calibração do potencial descrito na seção anterior. A estrutura tetragonal não se manteve, mudando para cúbica já aos 2K. Isso pode ser facilmente entendido pela Fig.39 onde mostra a energia das estruturas cristalinas do material. O fato ocorre porque as duas estruturas, dadas pelas duas curvas superiores do gráfico, são aproximadamente degeneradas na energia (por partícula), $E_{0\text{Pm}3\text{m}} = -6,328\text{eV}$ e $E_{0\text{I}4/\text{mcm}} = -6,324\text{eV}$, apesar de seus volumes atômicos ($V_0=V/N$) diferirem de 7% devido à mudança nos parâmetros estruturais. Ao evoluir, o sistema se estabiliza na estrutura cúbica com o fator de tetragonalidade dado por $c/a = 3,9055/3,9052 = 1,00008$. Os valores de a e c são próximos do valor obtido para $\text{Pm}3\text{m}$, $a_{\text{Pm}3\text{m}} = 3,906\text{Å}$, na seção anterior após a termalização da rede. Apenas com a mudança estrutural não conseguimos reproduzir a energia de rede da fase tetragonal.

Como a manobra utilizada foi inviável teríamos que recalibrar o potencial modificando seus parâmetros para conseguir maior estabilidade do sistema. Mas isto descaracterizaria o cristal na estrutura cúbica, devido à insuficiência de informação relacionada à fase tetragonal, podendo nos levar a várias tentativas incertas. Uma maneira de verificar se vale a pena trabalharmos em um novo potencial é observar se o método utilizado pode fornecer informações sobre o *comportamento* do sistema durante a transição de fase

tetragonal-cúbica. Um meio rápido de conseguir a estabilidade tetragonal é modificar o valor da polarizabilidade do íon Sr^{2+} de 0,0 para $1,1\text{\AA}^3$, sem alterar os outros termos do potencial. Enfatizamos mais uma vez que estaremos descaracterizando o potencial calibrado, pois perderemos a transferibilidade do mesmo, mas agora estamos interessados apenas no *comportamento* do sistema.

Ainda na Fig.39, mostramos a energia da estrutura tetragonal para $\alpha_{\text{Sr}^{2+}} = 1,1\text{\AA}^3$ em comparação com as outras já discutidas acima. A energia de coesão por partícula foi aumentada para $E_{014/mcm} = -6,65\text{eV}$ tornando a estrutura bem mais rígida. O ajuste mostrado na Fig.39 deve-se à equação de Murnaghan dada por,

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{1}{B'_0 - 1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (52)$$

que pode ser útil para obtenção da energia de rede (E_0), o volume atômico (V_0) devido a esta energia, o módulo volumétrico (B) e sua derivada primeira B'_0 que assume valores entre 3,5 e 5 para várias substâncias, todos a pressão zero. A tabela 9 mostra a comparação entre os valores obtidos para as três estruturas por DM, pela eq. (52) e experimentalmente. Há uma concordância razoável entre os parâmetros com uma discrepância maior no módulo volumétrico para a estrutura cúbica que, pela eq. (52) está relacionado à abertura da curva de energia. Como a DM calcula B pela derivada segunda do potencial de interação em relação ao volume do sistema, atribuímos maior confiabilidade a este método de medida.

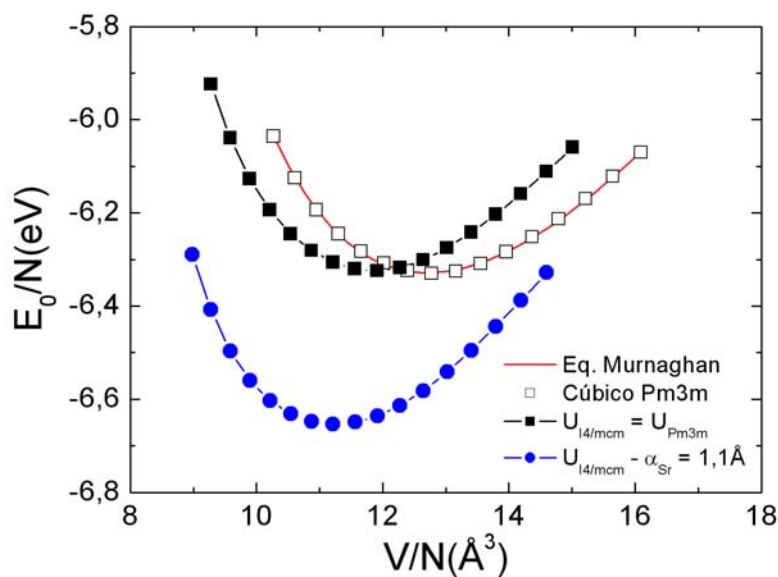


Figura 39: Energia potencial total por partícula para as estruturas cúbica Pm3m e tetragonal I4/mcm com o mesmo potencial de interação, e para a tetragonal com a modificação da polarizabilidade do íon estrôncio ($\alpha_{\text{Sr}^{2+}} = 1,1\text{\AA}^3$). O ajuste é devido a equação de Murnaghan (eq.52).

Tabela 9: Comparação entre a energia de rede (E_0), volume atômico ($V_0=V/N$), o módulo volumétrico (B) e a constante B'_0 obtidos por DM, equação de Murnaghan (52) e alguns dados experimentais.

Estrutura	Propriedades	DM	Murnaghan	Experimental
Cúbica – Pm3m	E_0 (eV)	-31,652	-31,64	-31,7
	V_0 (Å ³)	12,776	12,715	12,14
	B_0 (GPa)	182,7	137	173 – 183
	B'_0	–	4,13	4,3 – 5,7
Tetragonal I4/mcm $U_{Pm3m} = U_{I4/mcm}$	E_0 (eV)	-31,62	-31,62	–
	V_0 (Å ³)	11,916	11,826	11,87
	B_0 (GPa)	160	150	–
	B'_0	–	3,913	–
Tetragonal I4/mcm $\alpha_{Sr}^{2+} = 1,1\text{Å}^3$	E_0 (eV)	-33,266	-33,25	–
	V_0 (Å ³)	11,215	11,21	11,87
	B_0 (GPa)	145	164	–
	B'_0	–	4,608	–

Após a termalização da rede nesta nova configuração de energia a cela de simulação sofreu uma compressão, Fig.40.a, mantendo-se na estrutura tetragonal a 25K com o fator de tetragonalidade dado por $c/a = 1,00055$ (Exp. 1,00056) como desejado, veja Fig.40.b.

O titanato de estrôncio real apresenta simetria I4/mcm por um intervalo de temperatura de aproximadamente 45K (65-110K [93]). Nosso sistema responde de maneira semelhante sofrendo a transição para estrutura cúbica próximo a 45K, como pode ser verificado pela expansão térmica dos parâmetros de rede mostrados na Fig.41.a. A Fig.41.b mostra a evolução dos parâmetros de rede obtidos experimentalmente com a temperatura. Note o comportamento semelhante do parâmetro c obtido por DM.

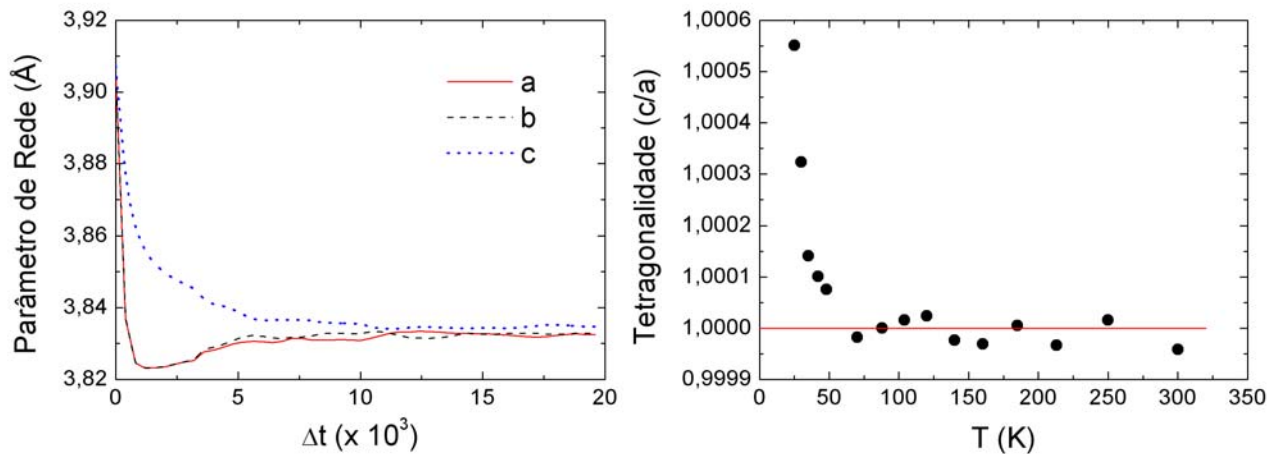


Figura 40: (a) Termalização da rede do SrTiO₃ na estrutura tetragonal e (b) Mudança do fator de tetragonalidade com a temperatura. Note que este tende a 1 na transição para a fase cúbica.

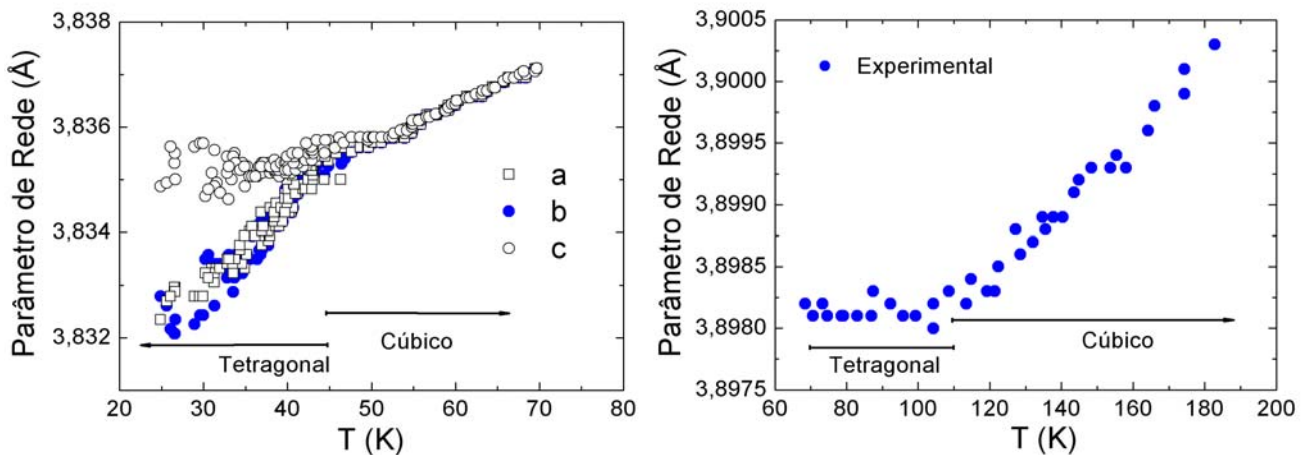


Figura 41: (a) Variação dos parâmetros de rede do SrTiO₃ tetragonal (*a, b, c*) com a temperatura. (b) Comportamento experimental mostrando a semelhança do comportamento do parâmetro *c* obtido por DM.

Além da mudança nos parâmetros de rede do cristal a transição de fase pôde ser observada pelo aumento de simetria da estrutura.

À medida que o material é aquecido a intensidade do $g(r)$ e os picos na distribuição de ângulos tendem a diminuir devido à maior agitação térmica das partículas. Isto ocorre porque as mesmas passam a ocupar um “orbital” em torno de sua posição de equilíbrio e não uma posição fixa, bem definida. Contrariamente observa-se na Fig.42.a maior intensidade do $g_{Sr-O}(r)$ com o acréscimo da temperatura. Isto ocorre em virtude do aumento da simetria cristalina favorecido pela transição de fase tetragonal-cúbica decorrente da rotação dos octaedros de oxigênio no eixo [001] à medida que o sistema é aquecido. Esta mudança pode ser facilmente percebida pela Fig.42.b. Na fase tetragonal pode-se ajustar o primeiro pico por

duas Gaussianas, correspondentes às posições dos oxigênios O_1 e O_2 . Na fase cúbica estes picos se superpõem fazendo com que a intensidade do pico resultante aumente. Os parâmetros correspondentes aos ajustes das Gaussianas são mostrados na tabela 10. A Fig.43.a mostra a intensidade do primeiro pico do $g_{Sr-O}(r)$ em função da temperatura. A temperatura correspondente ao máximo desta curva está em torno de 45K, confirmando a transição observada pela mudança dos parâmetros de rede na Fig.41.a. O efeito de temperatura é notado para os $g_{ii}(r)$ de mesma espécie, veja a Fig. 43.b.

Da mesma maneira a Fig.44 revela o aumento na intensidade da distribuição dos ângulos formados pelas ligações Sr-Ti-O e Ti-Ti-O, os quais identificam a rotação do octaedro TiO_6 . O efeito de temperatura é observado nos ângulos formados por O-Ti-O, os quais são os mesmos em ambas as estruturas, já que o octaedro gira como um todo.

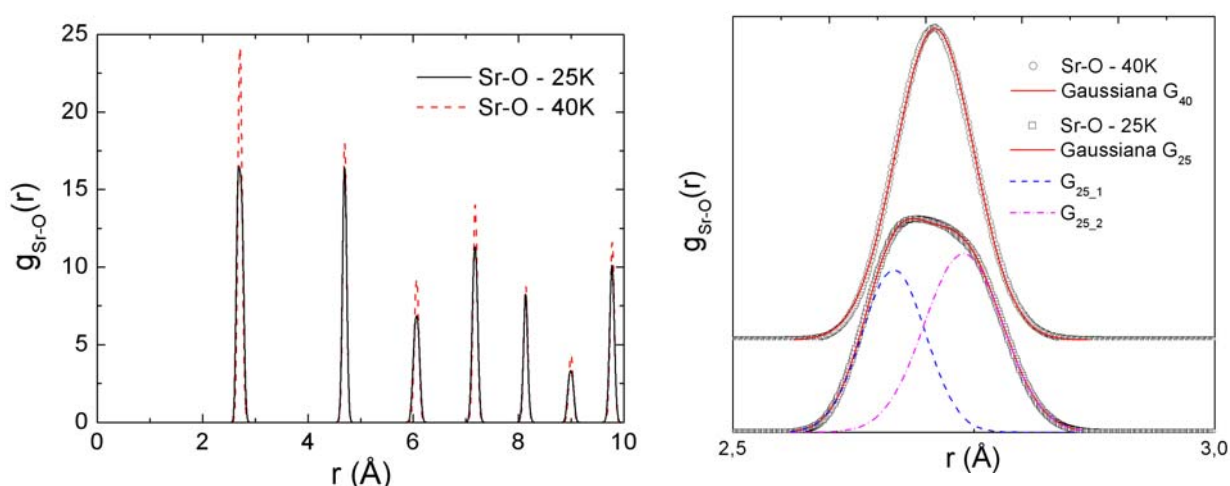


Figura 42: (a) Observação do aumento de simetria da estrutura pelo aumento da intensidade do $g_{Sr-O}(r)$ com a temperatura e em (b) temos a justificativa deste fenômeno pelo ajuste do primeiro pico através de gaussianas a 25 e 40K.

Tabela 10: Ajustes do primeiro pico do $g_{Sr-O}(r)$ por Gaussianas nas temperaturas de 25 e 40K.

Gaussiana	Posição Média (Å)	Intensidade (U.A.)	Variância – σ (Å)
G_{25K_1}	2,667	13,81	0,0661
G_{25K_2}	2,739	12,55	0,0812
G_{40K}	2,71	24,16	0,0809

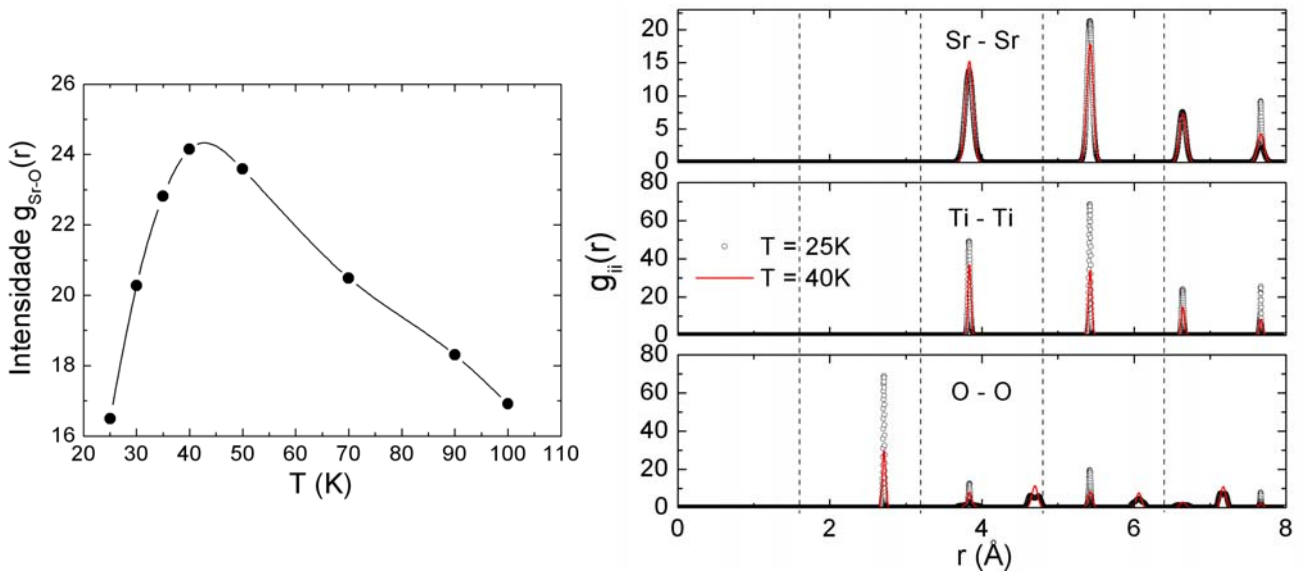


Figura 43: Intensidade do primeiro pico do $g_{\text{Sr-O}}(r)$ em função da temperatura apresentando um máximo em torno de 45K, transição I4/mcm – Pm3m. (b) Efeito de temperatura nos $g_{ii}(r)$ de mesma espécie.

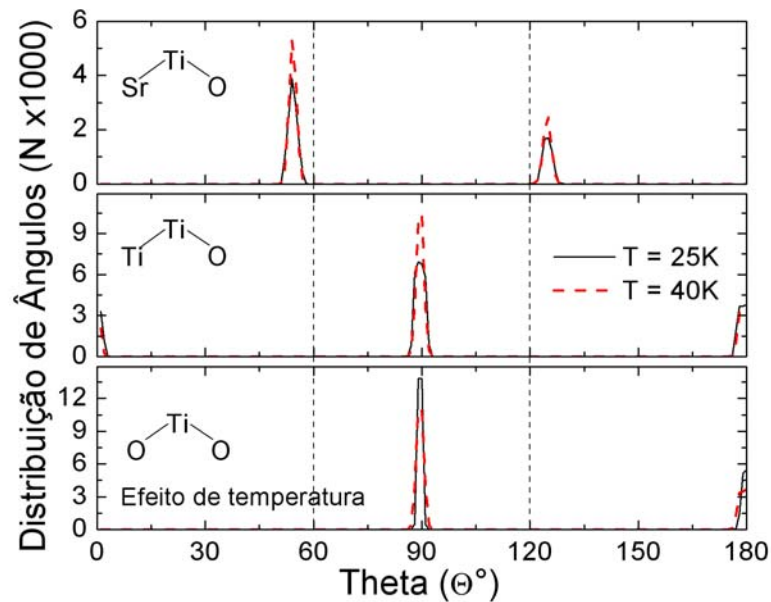


Figura 44: Aumento da simetria cristalina também observado pela maior magnitude da distribuição dos ângulos que formam as ligações Sr-Ti-O e Ti-Ti-O. O efeito de temperatura é observado nos ângulos da ligação O-Ti-O que compõem o octaedro TiO_6 .

As constantes elásticas calculadas para a estrutura tetragonal são apresentadas na matriz abaixo. Observe que o erro associado é menor que aquele obtido para o cristal cúbico, conseqüência da menor oscilação da caixa de simulação já que o sistema está mais coeso. Pela matriz correspondente à simetria tetragonal I4/mcm, vemos que as constantes obtidas representam de maneira elegante a estrutura, em relação é claro, às igualdades $c_{23} = c_{13}$, $c_{55} = c_{44}$, etc. e não às magnitudes das constantes c_{ij} .

$$\begin{pmatrix} 216(4) & 97(4) & 63(6) & 0,28(5) & 0,4(4) & 0,6(4) \\ & 217(5) & 63(6) & 0,2(6) & 0,1(4) & 0,05(7) \\ & & 248(5) & 0,2(5) & 0,2(5) & 1(8) \\ & & & 55(2) & 3(9) & 12(20) \\ & & & & 57(2) & 14(20) \\ & & & & & 106(2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{44} & 0 \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix}$$

O comportamento das constantes elásticas c_{11} e c_{44} em função da temperatura também é fantástico. Na Fig.45 é feita uma comparação entre tais constantes obtidas por DM e experimentalmente por Schranz *et al.* (c_{11}) [32] e por Bell e Rupprecht (c_{44}) [19]. No gráfico de c_{11} ainda mostramos c_{33} , que tende a se igualar a primeira devido à transição para a fase cúbica.

Além do comportamento observado nas constantes elásticas a Fig.46 mostra que de fato ocorre um “amolecimento” da rede na transição cúbica – tetragonal. Logo, a distorção do octaedro de oxigênio promove uma diminuição do módulo volumétrico, fazendo com que o sistema torne-se mais compressível. Lytle [93] através de difratometria de raios-X mostra que em torno de 110K há a formação de grandes domínios completamente tetragonais os quais são razoavelmente livres de stress, o que explica a diminuição de c_{11} e c_{44} em torno dessa temperatura.

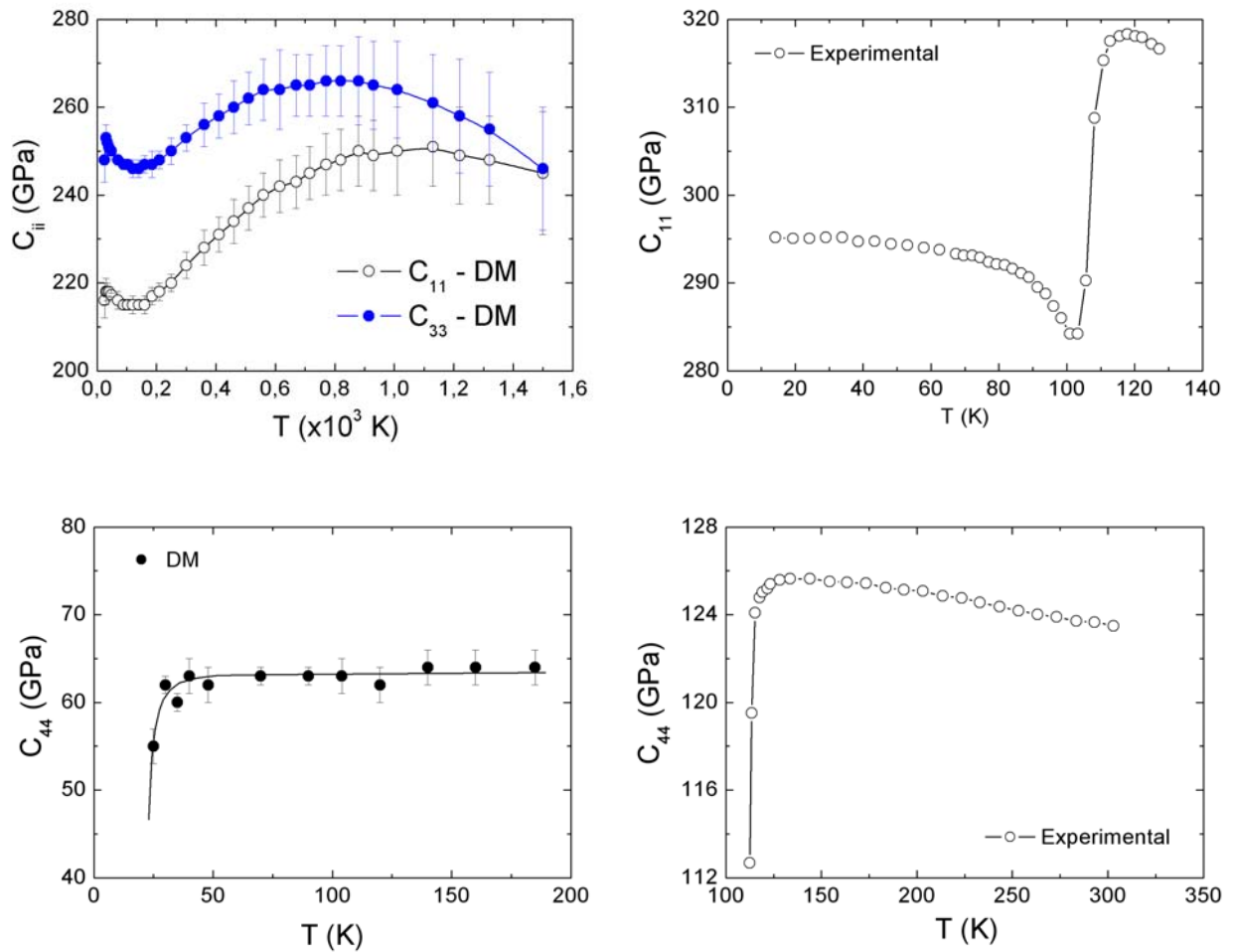


Figura 45: Comparação entre o comportamento das constantes elásticas c_{11} e c_{44} , respectivamente, em função da temperatura obtidas por DM com as mesmas obtidas experimentalmente [32,19].

Não é possível observar novos picos na densidade de modos vibracionais devido a transição de fase, pois as pequenas mudanças nas posições dos oxigênios com a temperatura produzem o amolecimento dos modos transversais ópticos de menor energia entre 0,5 e 3THz. Detalhes nesta região não podem ser observados pelo nosso método, pois esta é a que possui maior erro no cálculo do $G(\omega)$ devido ao tempo máximo de simulação ser muito curto. Observe na Fig.47, onde mostra o $G(\omega)$ do SrTiO₃ para algumas temperaturas, que não há diferenças nos picos de energia que possam identificar a transição de fase. Na Fig.48 mostramos que os $G(\omega)$ para a estrutura cúbica, obtida após a transição, e para a cúbica obtida na seção anterior são essencialmente os mesmos, com alguns picos da primeira deslocados para direita, maior energia, consequência da maior rigidez da rede. A Fig.49 mostra a dependência da energia dos modos vibracionais com a temperatura obtidos por DM com aqueles obtidos por Nilsen e Skinner [82] através de espectroscopia Raman.

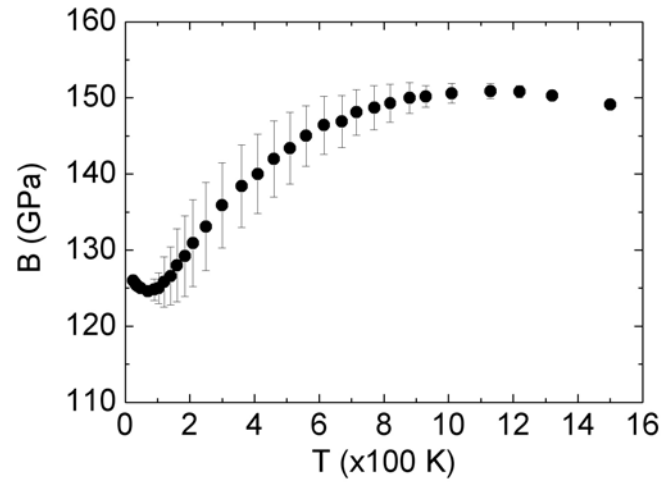


Figura 46: Dependência do módulo volumétrico B com a temperatura para o SrTiO_3 tetragonal.

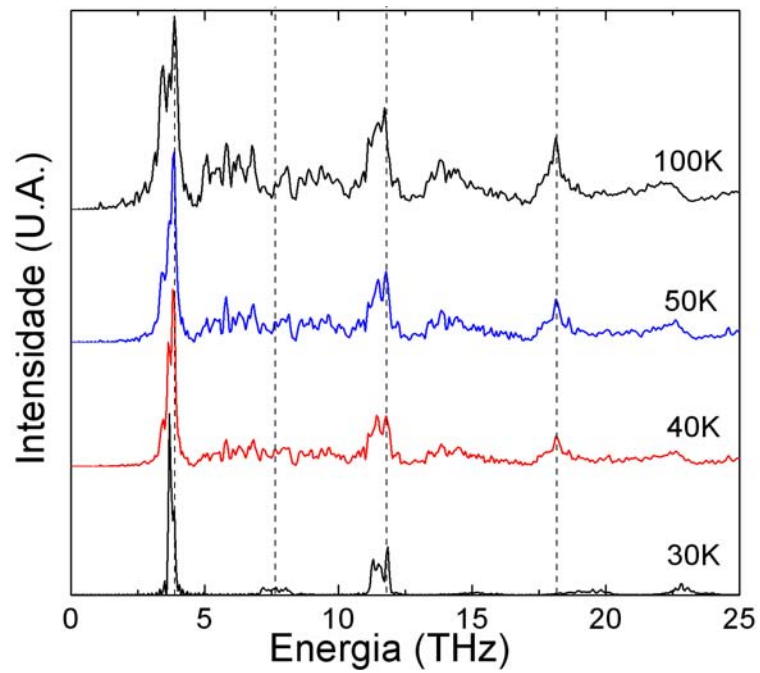


Figura 47: Dependência do $G(\omega)$ obtido por DM para o SrTiO_3 tetragonal com a temperatura.

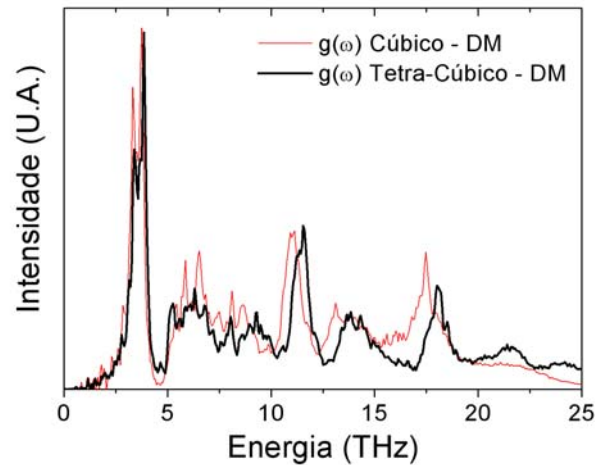


Figura 48: Comparação entre o $G(\omega)$ do SrTiO_3 cúbico obtido após a transição com aquele descrito na seção anterior, ambos a 300K.

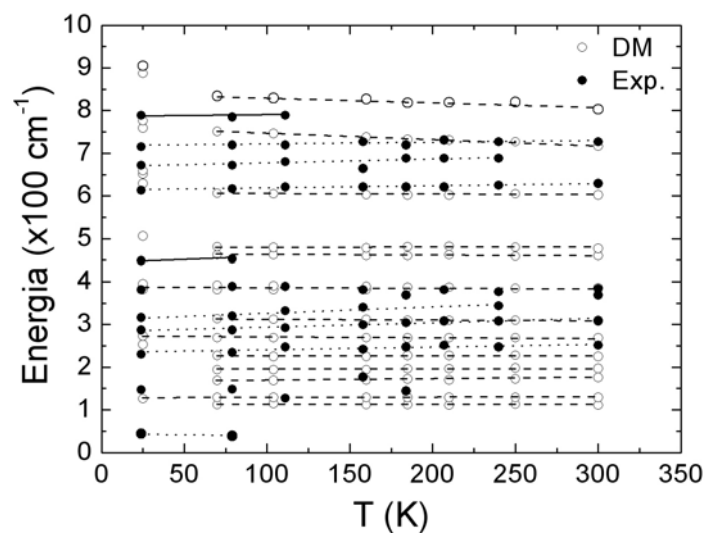


Figura 49: Dependência da energia dos modos de vibração com a temperatura do SrTiO_3 tetragonal obtida por DM e por espectroscopia Raman [82].

A Fig.50 mostra o calor específico a volume e pressão constantes e o termo de Debye do SrTiO_3 para as duas considerações, cúbica e tetragonal. Este resultado confirma nossa hipótese anterior de que o deslocamento da curva de C_V (cúbico) a baixas temperaturas era devido a não existência da fase tetragonal no sistema, apresentando agora maior concordância tanto em C_V quanto em C_V/T^3 .

O estudo de pressão foi realizado tomando o sistema já na fase cúbica a 300K, com uma taxa de aplicação de pressão de $2\text{GPa}/20000\Delta t$. A Fig.51 apresenta os resultados obtidos em comparação com dados experimentais a 298K os quais mostram que ocorre uma transição cúbica – tetragonal em torno de 6,5GPa [33,100]. Nosso sistema não sofre esta transição o

que já era esperado, pois pela curva de energia, Fig.39, a única maneira de ocorrer transição é através da expansão do sistema. Sendo $P = -\partial E / \partial V$ podemos estimar a energia de rede que o sistema tetragonal deveria possuir em relação à estrutura cúbica obtida na seção anterior. Esta energia seria da ordem de $-31,5\text{eV}$. A Fig.51.b mostra a disposição das curvas das duas estruturas. Esta seria uma maneira de estimar a energia de coesão do cristal e começar a simulação partindo da estrutura tetragonal. Mas a questão é, seria possível conseguir estabilidade da estrutura tetragonal e observar a transição para simetria cúbica com a temperatura nesta configuração? Só experimentando para saber, mas isto não será mostrado neste trabalho.

Na próxima seção apresentaremos os resultados obtidos para o CaTiO_3 ortorrômbico (Pbnm).

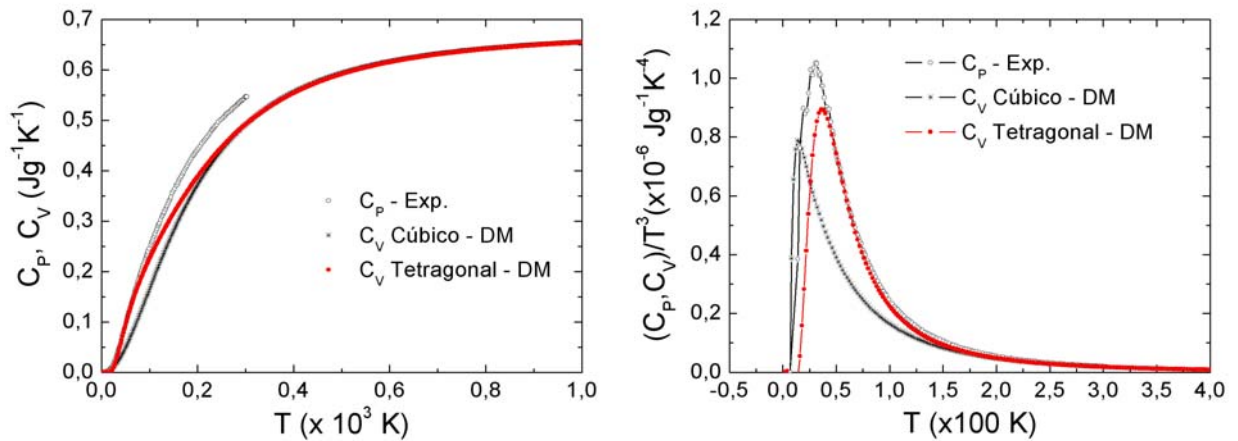


Figura 50: Dependência do calor específico do SrTiO_3 cúbico, seção anterior, e tetragonal a volume (DM) e pressão [98] constantes e do termo de Debye (C_p/T^3) com a temperatura.

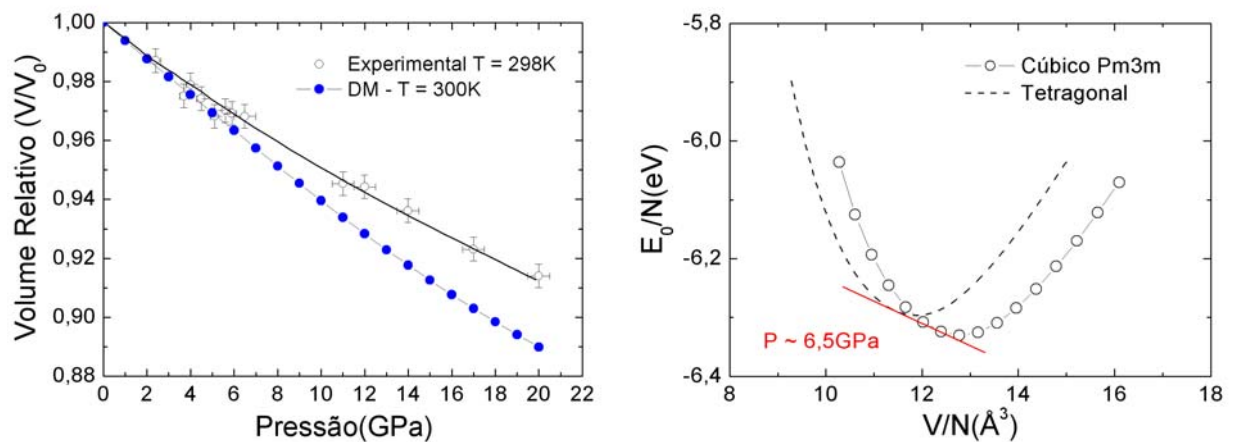


Figura 51: (a) Variação do volume relativo com a pressão do SrTiO_3 cúbico a 300K obtido por DM após a transição de fase em comparação com dados experimentais obtidos a 298K [100]. (b) Estimativa da curva de energia para a estrutura tetragonal através da pressão ($\sim 6,5\text{GPa}$) em que ocorre uma transição cúbica-tetragonal do material.

6.4. CaTiO₃ Ortorrômbico (Pbnm)

O potencial de interação do titanato de cálcio foi calibrado para a simetria ortorrômbica Pbnm (tabela 5), que é a estrutura do material à temperatura ambiente. Sua rede cristalina foi construída a partir de refinamentos estruturais obtidos por Ali e Yashima [39] através de dados de difração de nêutrons e de raios-X. Este material contém duas transições de fase bem definidas, uma de ortorrômbica (Pbnm) para tetragonal (I4/mcm) em torno de 1498(25)K e outra de tetragonal para cúbica (Pm3m) em aproximadamente 1634(13)K. A Fig.52 mostra as celas unitárias destas 3 estruturas respectivamente.

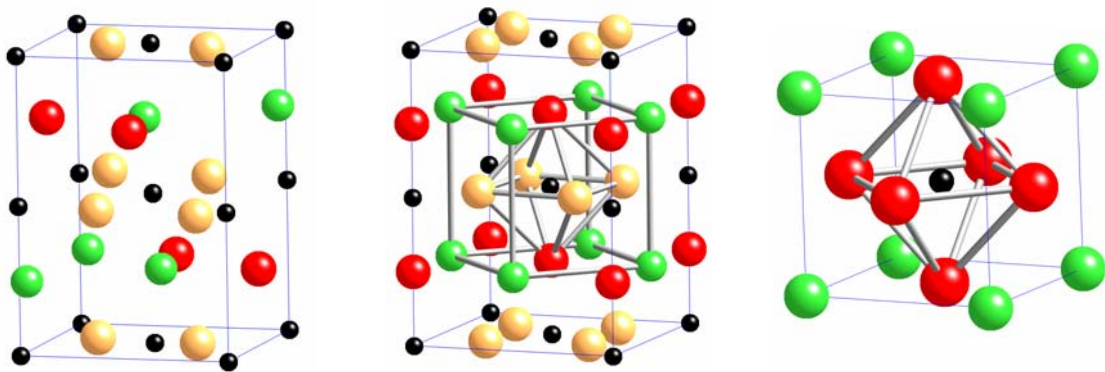


Figura 52: Celas unitárias das diferentes fases do CaTiO₃, ortorrômbica (Pbnm), tetragonal (I4/mcm) e cúbica (Pm3m) respectivamente. As partículas menores são os Ti, as verdes os Ca e as demais O.

As energias das estruturas cristalinas (por partícula) mencionadas acima são mostradas na Fig.53. Na tabela 11 temos alguns dados experimentais em comparação com os obtidos por DM e pelo ajuste da equação de energia de Murnaghan (52), os quais estão em bom acordo. Ainda na Fig.53 vemos que a estrutura ortorrômbica de fato é a mais estável sendo acompanhada pelas simetrias tetragonal e cúbica na ordem de energia em que são encontradas na natureza. Os volumes atômicos ($V_0=V/N$) dos mínimos de energia das estruturas também estão em ótimo acordo com os valores experimentais correspondentes. Pelas curvas de energia nota-se que transições de fase por aplicação de pressão serão mais difíceis de ocorrer, pois o aumento de simetria do sistema é acompanhado pela expansão de seu volume em até 9%. Conseqüentemente as transições de fase serão observadas sob o efeito de temperatura.

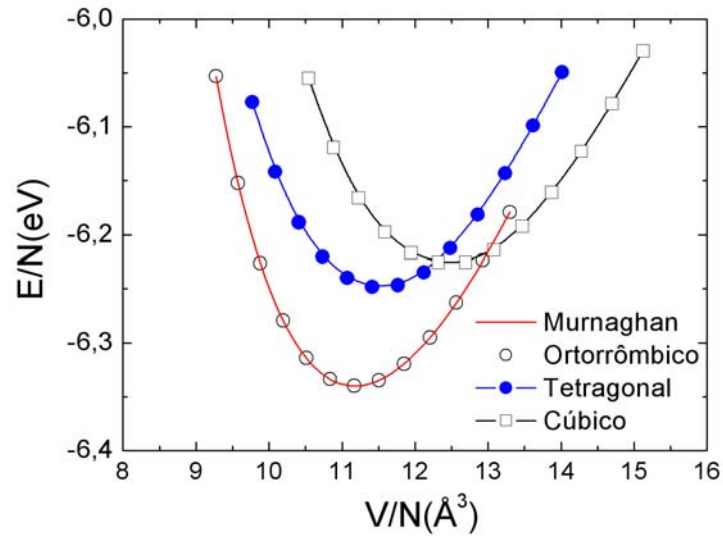


Figura 53: Energia potencial total por partícula das três estruturas do CaTiO_3 obtidas por DM. O ajuste refere-se à equação de Murnaghan (53).

Tabela 11: Comparação entre a energia estrutural (E_0), volume atômico (V_0), módulo volumétrico (B) e sua derivada primeira a pressão zero B'_0 obtidos por DM, equação de Murnagahn (52) e alguns dados experimentais das estruturas Pbnm, I4/mcm e Pm3m do CaTiO_3 .

Estrutura	Propriedades	DM	Murnaghan	Experimental
Ortorrômbico Pbnm	E_0 (eV)	-31,652	-31,7	-31,72
	V_0 (\AA^3)	11,17	11,17	11,2 – 11,6
	B_0 (GPa)	177,4	184	175 – 212
	B'_0	–	5,7	5,1 – 5,6
Tetragonal I4/mcm	E_0 (eV)	-31,24	-31,25	–
	V_0 (\AA^3)	11,4	11,5	11,7
	B_0 (GPa)	–	161	–
	B'_0	–	4,0	–
Cúbico Pm3m	E_0 (eV)	-31,13	-31,14	–
	V_0 (\AA^3)	12,3	12,4	11,8
	B_0 (GPa)	–	148	–
	B'_0	–	3,8	–

Após a termalização da configuração inicial os parâmetros de rede do cristal A ($\sqrt{2}a$) e C ($2c$) são contraídos enquanto que B ($\sqrt{2}b$) é expandido, Fig.54, acarretando em uma contração do sistema. O volume atômico diminuiu de $11,17\text{\AA}^3$ para $11,05\text{\AA}^3$ fazendo com que sua densidade aumente de $\rho = 4,043\text{g/cm}^3$ para $\rho = 4,086\text{g/cm}^3$. Isto provocou uma alteração nas posições das partículas como pode ser verificado pelos $g_{ii}(r)$ de mesma espécie mostrados na Fig.55. Observe que a maior alteração se dá nas posições dos elementos Ca. Esta mudança não trará sérias conseqüências para a verificação do comportamento do sistema, pois o mesmo se mantém ortorrômbo. Com o aumento da temperatura as diferenças entre as posições das partículas serão imperceptíveis, já que nesta distorção (Pbnm) existem várias partículas com distâncias aproximadamente iguais à uma outra de referência. Isto é notado pelo último gráfico da Fig.55, onde mostra o $g_{\text{CaCa}}(r)$ o qual indica as posições iniciais das partículas a 0K e o mesmo a 300K. Observe que os picos a 300K, que são mais alargados devido a pouca diferença entre as distâncias das partículas, abrange todos os picos a 0K.

Como conseqüência das mudanças posicionais houve também alterações direcionais entre os constituintes do cristal. Para uma rede ideal (Pbnm) a 0K os ângulos característicos formados entre as ligações dos elementos Ca-Ca-Ca são de $85,5$ a $89,4^\circ$, $91,5$ a $94,6^\circ$, $168,3^\circ$ e $179,1^\circ$. Após a termalização da rede esses ângulos passaram a ser de 77 a 87° , 95 a 102° , 152° e 173° , veja a Fig.56.

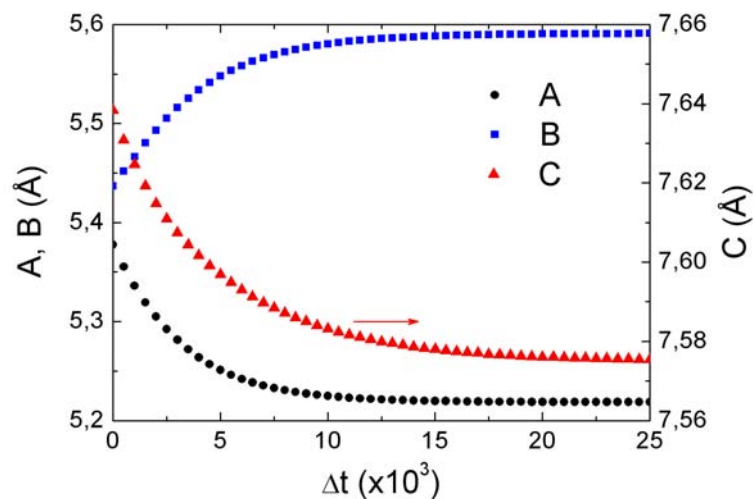


Figura 54: Alteração nos parâmetros de rede do material após a termalização inicial do sistema. Os parâmetros da cela unitária são dados por $A = \sqrt{2}a$, $B = \sqrt{2}b$ e $C = 2c$, sendo a, b e c os lados de um paralelepípedo ortorrômbo unitário.

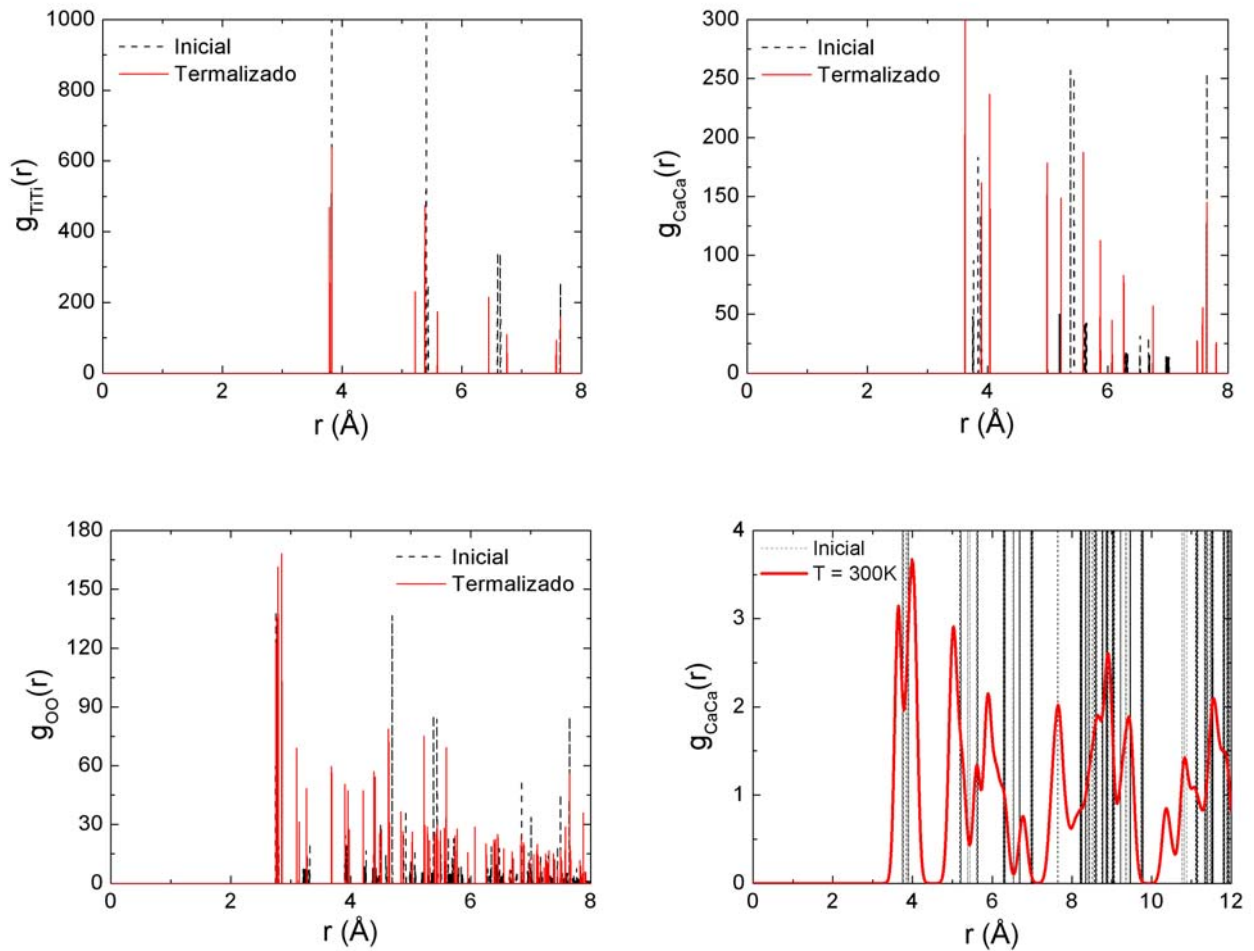


Figura 55: Mudança nas posições das partículas devido a termalização da rede. Note que os picos do $g_{CaCa}(r)$ a 300K, último gráfico, abrange todos os picos a 0K.

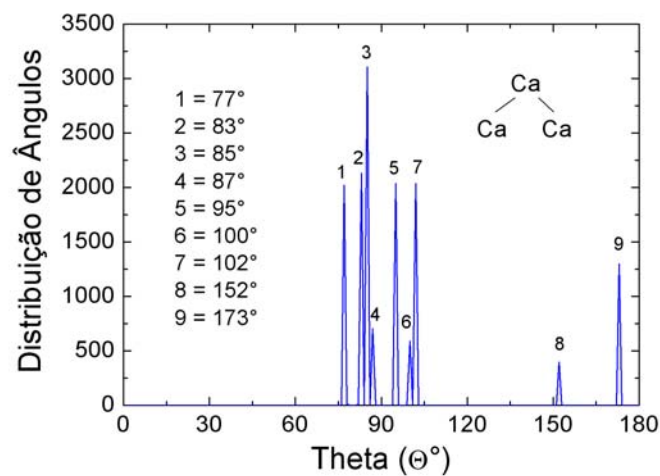


Figura 56: Distribuição dos ângulos formados pelas ligações entre os elementos Ca-Ca-Ca, obtida a partir da termalização da rede do cristal.

O CaTiO_3 foi aquecido até sua fusão apresentando as duas transições de fases citadas anteriormente. A evolução dos parâmetros de rede com a temperatura é apresentada na Fig.57 para todo intervalo em que o sistema foi aquecido na fase sólida e em detalhe na região onde ocorre as transições de fase. À direita dos dados obtidos por DM é mostrado o comportamento destes parâmetros experimentalmente. Note que os parâmetros a e c crescem mais rapidamente que os dados experimentais devido à contração na termalização inicial da rede. Semelhantemente o parâmetro b cresce mais lentamente, pois este sofre uma expansão inicialmente. É interessante notar no detalhe que a transição ortorrômbica – tetragonal é de primeira ordem enquanto que a de tetragonal para cúbica é de segunda ou maior ordem da mesma maneira que ocorre experimentalmente. As temperaturas de transição por DM são bem maiores que as experimentais com a primeira ocorrendo em torno de 2150K (Exp. 1498K) e a segunda em 2280K (Exp. 1634K). Porém o intervalo de temperatura em que o material apresenta simetria tetragonal é de 130K (DM) contra aproximadamente 136K (Exp.), apresentando uma ótima concordância em termos de comportamento. O fator de tetragonalidade (c/a) no intervalo de transição é mostrado na Fig.58.a assim como a razão b/c . O fator c/a diminui bruscamente na transição ortorrômbica – tetragonal, por ser esta uma transição de primeira ordem, tendendo suavemente a 1 na transição tetragonal – cúbica (segunda ou maior ordem). Como os parâmetros b e c são iguais na fase tetragonal, a razão b/c tende a 1 na primeira transição. O valor máximo de c/a obtido por DM foi de 1,00068 que também está em bom acordo com o fator de tetragonalidade experimental que é de 1,00088. Semelhantemente ao SrTiO_3 a Fig.58.b mostra a alteração na intensidade do $g_{\text{Ca-O}}(r)$ que se estabiliza nas transições de fase devido ao aumento de simetria do sistema.

O diagrama de fases sólido-líquido do material é exibido na Fig.59. Após a fusão do “bulk” o sistema se estabiliza em torno de 2570K, aproximadamente 300K acima de sua temperatura de fusão experimental (2250K). Este resultado está em excelente acordo, pois como nosso sistema é 100% puro, ou seja, livre de impurezas que podem desencadear a fusão, é natural que esta temperatura seja maior que a obtida experimentalmente. A região da curva de aquecimento circulada, mostrada em detalhe no gráfico à direita, indica uma pequena alteração na inclinação da curva como consequência da mudança de fase estrutural de primeira ordem em torno de 2150K.

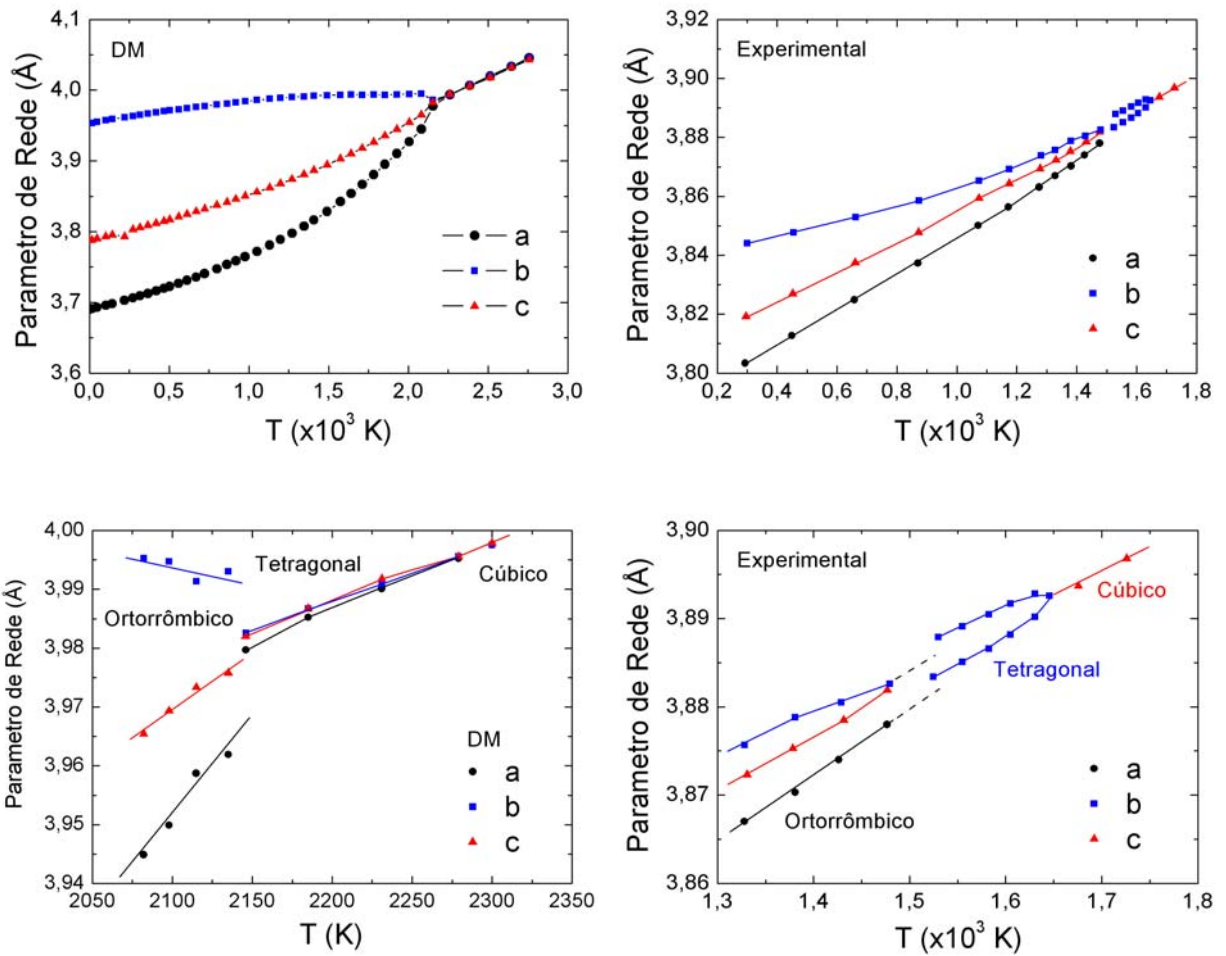


Figura 57: Mudanças de fase do CaTiO₃ obtidas por DM molecular à esquerda em comparação com o comportamento real do material à direita.

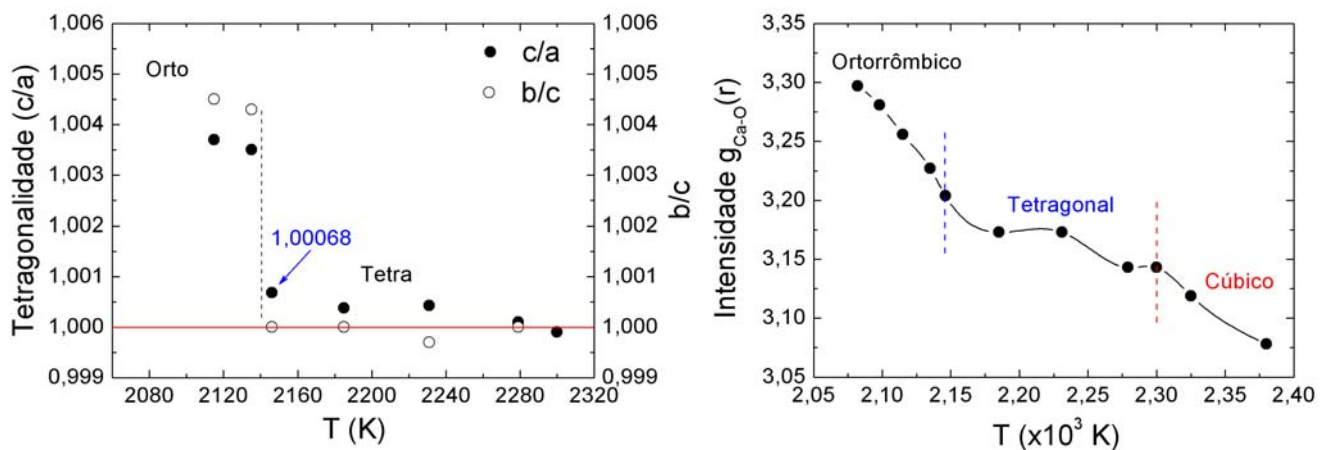


Figura 58: (a) Fator de tetragonalidade (*c/a*) e razão *b/c* no intervalo de temperatura em que ocorrem as transições de fase. (b) Mudança do *g*_{Ca-O}(*r*) devido ao aumento de simetria da estrutura.

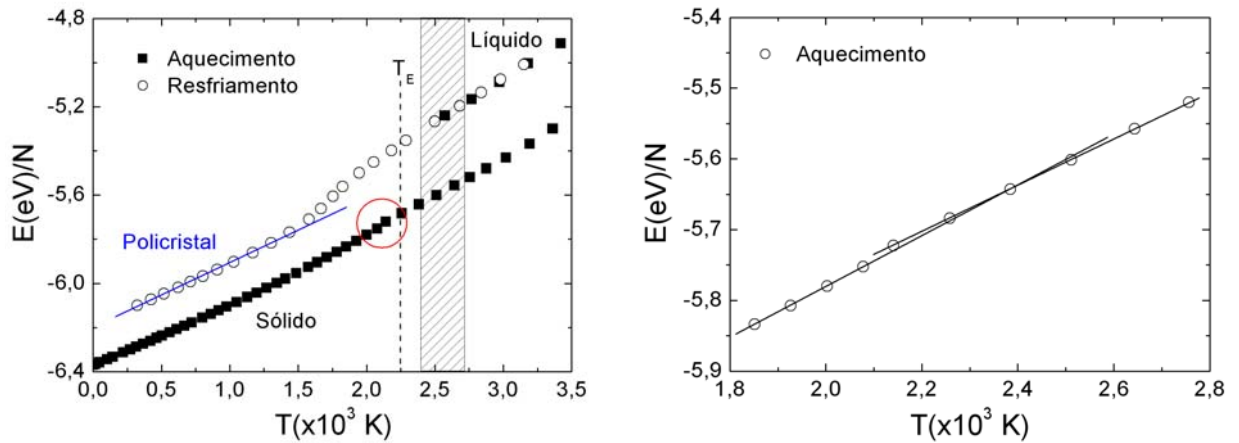


Figura 59: (a) Diagrama de fases sólido-líquido do CaTiO_3 , sendo T_E a temperatura de fusão experimental e (b) mudança da inclinação na curva de aquecimento devido à transição de fase ortorrômbica – tetragonal em torno de 2150K.

Uma curiosidade mostrada na Fig.60 é que a temperatura de fusão do sistema depende do número de partículas na forma de um logaritmo natural, ou seja, $T_F \propto \ln(N)$. Para outras propriedades, como o $G(\omega)$ por exemplo, as mudanças em relação ao tamanho do sistema ocorrem apenas na intensidade dos picos que identificam os modos vibracionais. Para o titanato de cálcio contendo 54880 partículas o custo computacional é 6 vezes maior em relação a este que estamos descrevendo, o qual contém 10240 partículas. Com este resultado vemos que a verificação da influência do tamanho do sistema em suas propriedades é muito importante para agilizar o processo de obtenção dos resultados.

De maneira semelhante ao SrTiO_3 a autodifusão do Ca (íon $2+$) é maior que a do Ti e O, Fig.61.a. Porém a autodifusão destes últimos cresce mais rapidamente no CaTiO_3 do que no SrTiO_3 , devido provavelmente às diferenças estruturais. Diferentemente do SrTiO_3 foi possível obter a recristalização do CaTiO_3 a partir do resfriamento do líquido formando o policristal do material em torno de 1400K. A Fig.61.b mostra o $g_{\text{Total}}(r)$ do monocristal a 300K, do líquido a 2570K e do policristal a 300K. Note a excelente concordância entre as posições dos picos do $g_{\text{Total}}(r)$ do policristal e do monocristal à mesma temperatura na fase ortorrômbica. Na Fig.62 apresentamos algumas imagens do sistema em diferentes ângulos de observação, sendo possível notar visualmente a recristalização do material pela presença de planos cristalinos bem definidos.

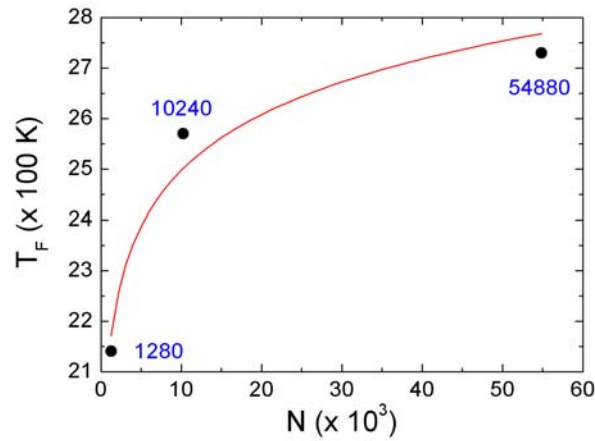


Figura 60: Temperatura de fusão do CaTiO_3 em função do número de partículas (N) do sistema. Observa-se que T_F cresce na forma de um logaritmo natural de N [$\ln(N)$].

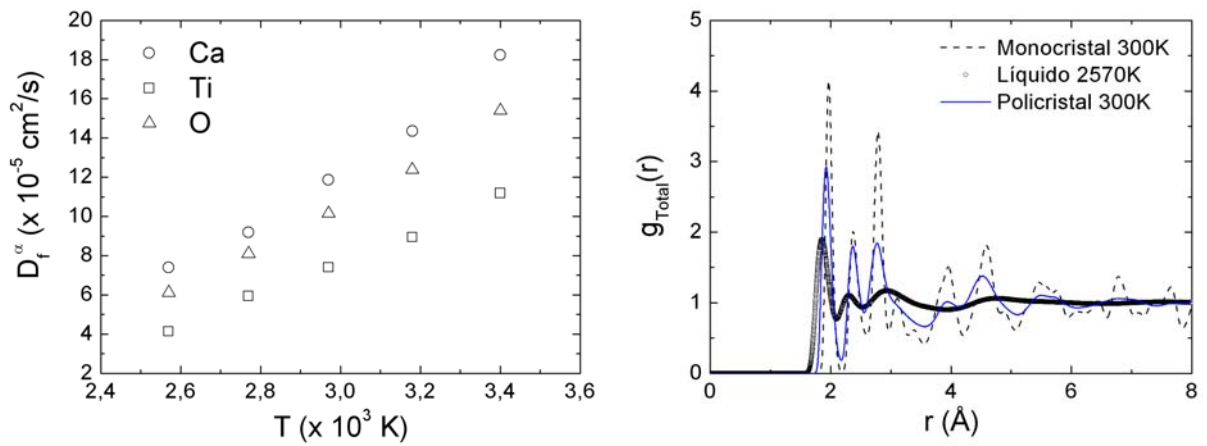


Figura 61: (a) Autodifusão dos íons formadores do CaTiO_3 e (b) comparação entre os $g_{\text{Total}}(r)$ do sistema na fase líquida a 2570K, como monocristal e policristal a 300K, mostrando que de fato o sistema é recristalizado durante o resfriamento.

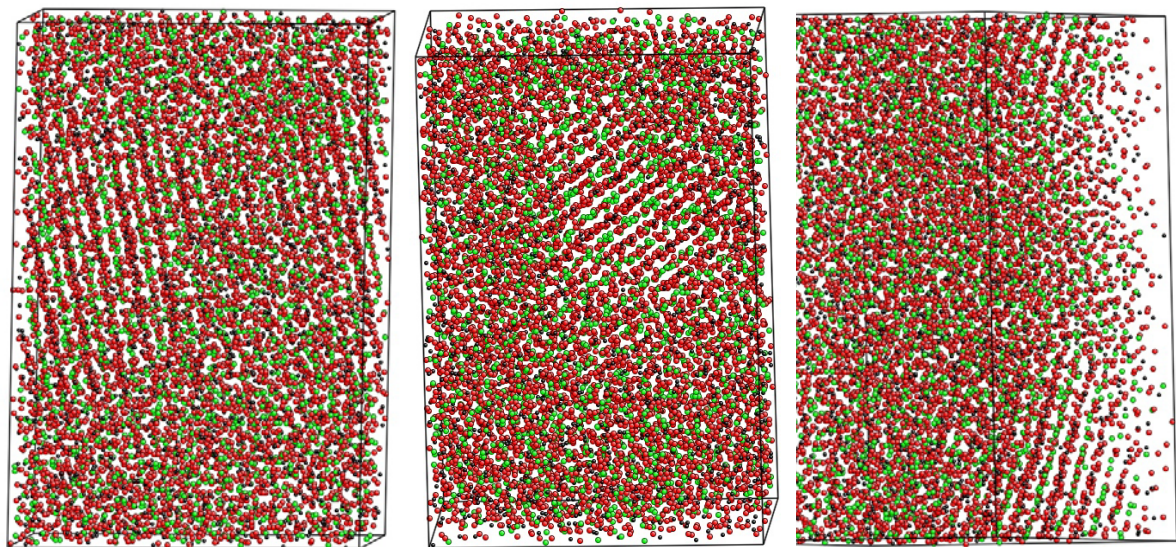


Figura 62: Imagens do sistema resfriado a 300K [97]. Os planos cristalinos bem definidos mostram que o material é recristalizado durante o resfriamento formando um policristal.

A matriz elástica deste sistema foi obtida à temperatura de 15K. Comparando com o esquema dos coeficientes das constantes elásticas independentes e diferentes de zero do sistema ortorrômbico, observa-se que de fato o cristal se mantém nesta estrutura.

$$\begin{pmatrix} 326(10) & 153(9) & 115(7) & 0,01(1) & 0,03(2) & 0,003(2) \\ & 344(10) & 132(6) & 0,1(1) & 0,003(2) & 0,02(3) \\ & & 341(4) & 0,01(0,5) & 0,01(2) & 0,04(2) \\ & & & 119(5) & 0,3(3) & 0,2(3) \\ & & & & 75(4) & 0,2(5) \\ & & & & & 111(4) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{55} & 0 \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix}$$

Apesar dos erros associados aos cálculos de c_{ij} a baixas temperaturas serem pequenos não foi possível obter tais propriedades nas temperaturas de transição, que são acima de 2000K. A Fig.63 exibe o comportamento das constantes elásticas até 1000K mostrando que o sistema se mantém na estrutura ortorrômbica. Já no último gráfico da Fig.63 é possível observar anomalias no comportamento do módulo volumétrico do material decorrente das transições de fase estruturais. Com o aumento da simetria cristalina o valor de B diminui mais lentamente com a temperatura, mostrando a elegância da terceira lei de Newton em sua forma forte. Vamos tentar visualizar o processo imaginando uma situação simples somente com as partículas de Ca do sistema. Na estrutura ortorrômbica tais partículas estão dispostas nos vértices de um romboedro. Se aplicássemos uma força perpendicularmente às faces deste romboedro (pressão) poderíamos comprimir o sistema com maior facilidade. Isto ocorre porque estas faces não são especulares nesta estrutura fazendo com que a força resultante entre as partículas correspondentes não seja dirigida ao longo da linha que as une. Na estrutura tetragonal as partículas de Ca já estarão dispostas em uma estrutura formada por um paralelepípedo, seis faces especulares duas a duas, veja Fig.52.b. Agora a força resultante estará dirigida ao longo da linha que une as partículas. Em ambos os casos as forças de interação entre partículas obedecem a terceira lei em sua forma forte. Porém no primeiro caso as forças extras, dadas pela pressão aplicada, não são compensadas devido ao não alinhamento das partículas pela distorção da rede. Já no segundo caso temos a compensação das forças de interação com a força aplicada fazendo com haja maior resistência à pressão tornando o sistema menos compressível.

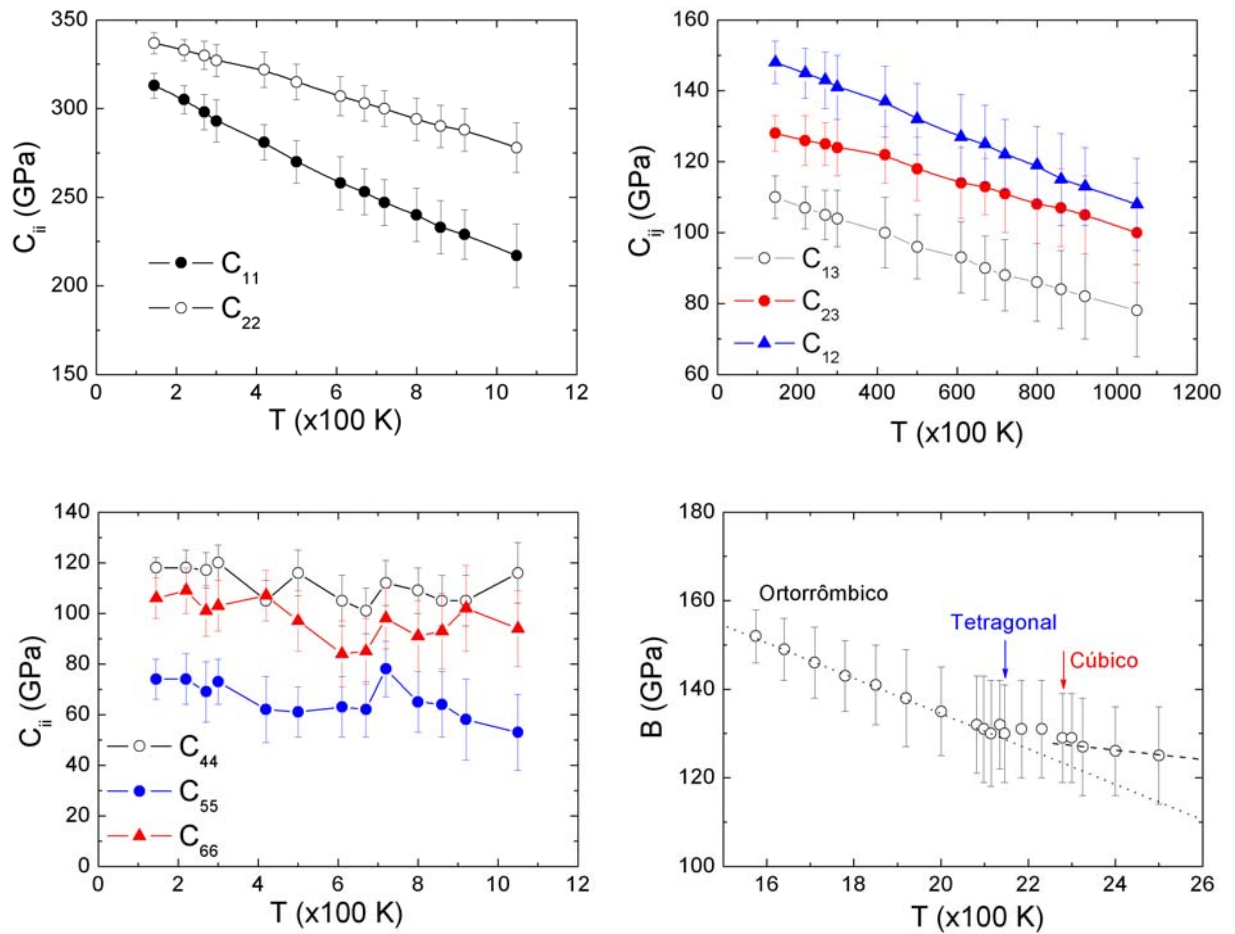


Figura 63: Comportamento das constantes elásticas com a temperatura mostrando que o sistema se mantém na estrutura ortorrômbica. No último gráfico temos a variação do módulo volumétrico na região em que ocorre as transições de fase.

Ao estudar o comportamento do sistema sob pressão vemos que a concordância com os dados experimentais é magnífica. Na Fig.64.a é mostrada a variação do volume relativo do sistema em função da pressão aplicada em comparação com os resultados experimentais obtidos por Ross e Angel [45]. Esta confirma que o sistema não sofre nenhuma transição de fase, como já havíamos previsto pelas energias das estruturas cristalinas na Fig.53. Os dados foram ajustados com a equação de estado de Murnaghan dada por [100],

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right\} \quad (53)$$

sendo B_0 o módulo volumétrico à pressão zero, B'_0 sua derivada primeira e V_0 o volume atômico do sistema. Os dados ajustados são comparados com os mesmos obtidos experimentalmente e por DM na tabela 12, mostrando excelente concordância. Na Fig.64.b mostramos também a variação do módulo volumétrico B com a pressão aplicada ao sistema

[90]. Como o monocristal obtido por dinâmica molecular sofreu uma contração durante a termalização da rede e também por apresentar uma estrutura perfeita os valores de B são maiores que os obtidos experimentalmente, justificando o deslocamento da curva. Já o policristal apresenta magnitudes próximas aos valores experimentais. As inclinações das retas ajustadas (α) e os valores de B_0 são apresentados na tabela 12. A concordância entre o coeficiente α de B obtido para o monocristal é de 85% com o obtido pelos dados experimentais, enquanto que para o policristal temos 76%. Com estes excelentes resultados podemos tentar obter um policristal com densidade mais próxima da experimental e estudar seu comportamento em função da temperatura e pressão. Isto pode ser feito regulando a taxa de resfriamento do sistema na fase líquida.

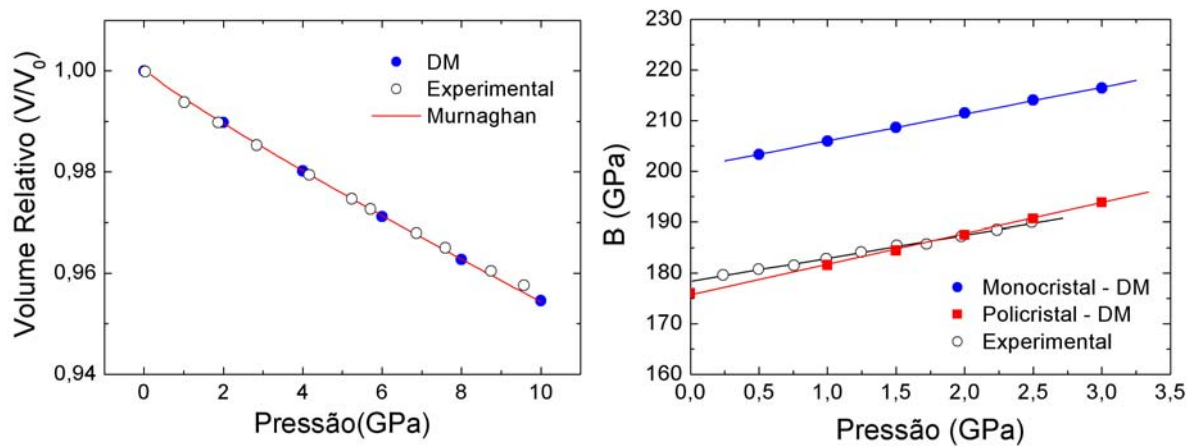


Figura 64: Variação do volume relativo e do módulo volumétrico B do CaTiO_3 em função da pressão aplicada respectivamente.

Tabela 12: Comparação entre o volume atômico (V_0), módulo volumétrico (B) e sua derivada primeira a pressão zero B'_0 obtidos por DM, equação de estado de Murnagahn (53) e dados experimentais para o CaTiO_3 à $T = 300\text{K}$.

Propriedades	DM (300K)	Murnaghan	Experimental (300K) [90]
V_0 (\AA^3)	11,2	11,2	11,2 – 11,6
B_0 (GPa)	200,4 (0,4)	189,8 (0,3)	175 – 212
B'_0	–	5,27 (0,07)	5,1 – 5,6
Variação de B com a Pressão			
	Monocristal	Policristal	Experimental
α	5,3 (0,1)	5,9 (0,1)	4,5 (0,1) – ajuste
B_0 (GPa)	200,7 (0,2)	175,7 (0,2)	178,3 (0,2) – ajuste
ρ (gcm^{-3})	4,03	3,57	3,978 – 4,04

Os resultados da parte dinâmica deste sistema, os quais descreveremos abaixo, são realmente surpreendentes. A densidade de modos vibracionais do CaTiO_3 na estrutura ortorrômbica foram calculados a 300K e pressão zero e comparados com cálculos *ab initio* a 0K e $P = 0\text{GPa}$. Estes últimos foram efetuados pela teoria do funcional da densidade por Parlinski *et al.* [101]. A comparação é feita na Fig.65 onde mostra os $G(\omega)$ parciais para o Ca, Ti, O e total do sistema. Note o excelente acordo entre os dois cálculos do $G(\omega)$ do Ca que vibra preferencialmente a baixas frequências. Esta é uma consequência direta do forte acoplamento dos octaedros de oxigênio com os átomos de Ti. Estes vibram aproximadamente no mesmo intervalo de frequências, com a exceção da banda em torno de 23THz para o O. A vibração do Ti obtido por DM apresenta uma frequência preferencial em torno de 9THz em contraste com o cálculo *ab initio*. Este comportamento, semelhante ao do Ca, se dá pelo fato destes apresentarem massas molares próximas, $M_{\text{Ca}} = 40,08\text{g/mol}$ e $M_{\text{Ti}} = 47,88\text{g/mol}$. Contudo é interessante notar que nesta mesma região de frequência (DM) o O vibra menos, além de apresentar bandas mais alargadas a altas frequências. Estas diferenças completam o espectro vibracional fazendo com que o $G(\omega)$ total apresente uma concordância extraordinária. Estes resultados mostram que o potencial de Vashishta-Rahman descreve de maneira bastante satisfatória as interações entre os constituintes do sistema.

Verificamos também as alterações provocadas nos modos vibracionais com o aumento da pressão e da temperatura. Os resultados são comparados com bandas Raman de primeira ordem obtidas experimentalmente por Gillet *et al* [44].

Com o aumento da pressão os picos vibracionais são deslocados para frequências maiores, consequência do aumento da densidade do sistema, enquanto que o efeito sob temperatura é inverso devido a maior instabilidade dinâmica das partículas. Na Fig.66 mostramos a variação do $G(\omega)$ total sob pressão a 300K. Experimentalmente as frequências de primeira ordem das bandas aumentam linearmente com a pressão com os valores de $\partial\omega/\partial P$ variando entre 1 e 3 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ para todas as bandas entre 150 e 550 cm^{-1} , exceto para a banda com frequência de 500 cm^{-1} onde $\partial\omega/\partial P = 5,1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. A variação de alguns picos de vibração obtidos por DM apresentam um comportamento análogo com $\partial\omega/\partial P$ variando entre 1 e 4,2(2) $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ para o mesmo intervalo de bandas dadas experimentalmente e próximo à frequência de 500 cm^{-1} obtemos $\partial\omega/\partial P = 5,7(2) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

A Fig.67 mostra a energia dos modos vibracionais em função da temperatura e pressão zero. As frequências de vibração diminuem linearmente com $\partial\omega/\partial T$ variando experimentalmente de -0,018(3) a -0,033(1) cm^{-1}/K enquanto que os valores obtidos por DM variam entre -0,014(1) e -0,039(1) cm^{-1}/K com exceção da banda de 450 cm^{-1} onde

$\partial\omega/\partial T = -0,052(2) \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Tanto a variação dos modos vibracionais obtidos sob pressão quanto temperatura estão em ótimo acordo com os dados experimentais.

A variação do calor específico a volume constante com a temperatura assim como o fator C_V/T^3 , obtidos pelo $G(\omega)$ do cristal, são apresentados na Fig.68. O comportamento de C_V está de acordo com a lei de Dulong e Petit, tendendo a $3Nk_B$ para altas temperaturas. Note que o decréscimo de C_V até o zero absoluto (0K) é diferente para o CaTiO_3 em comparação com o C_V do SrTiO_3 cúbico, obtido na seção 6.2, mesmo os dois materiais sendo da mesma classe.

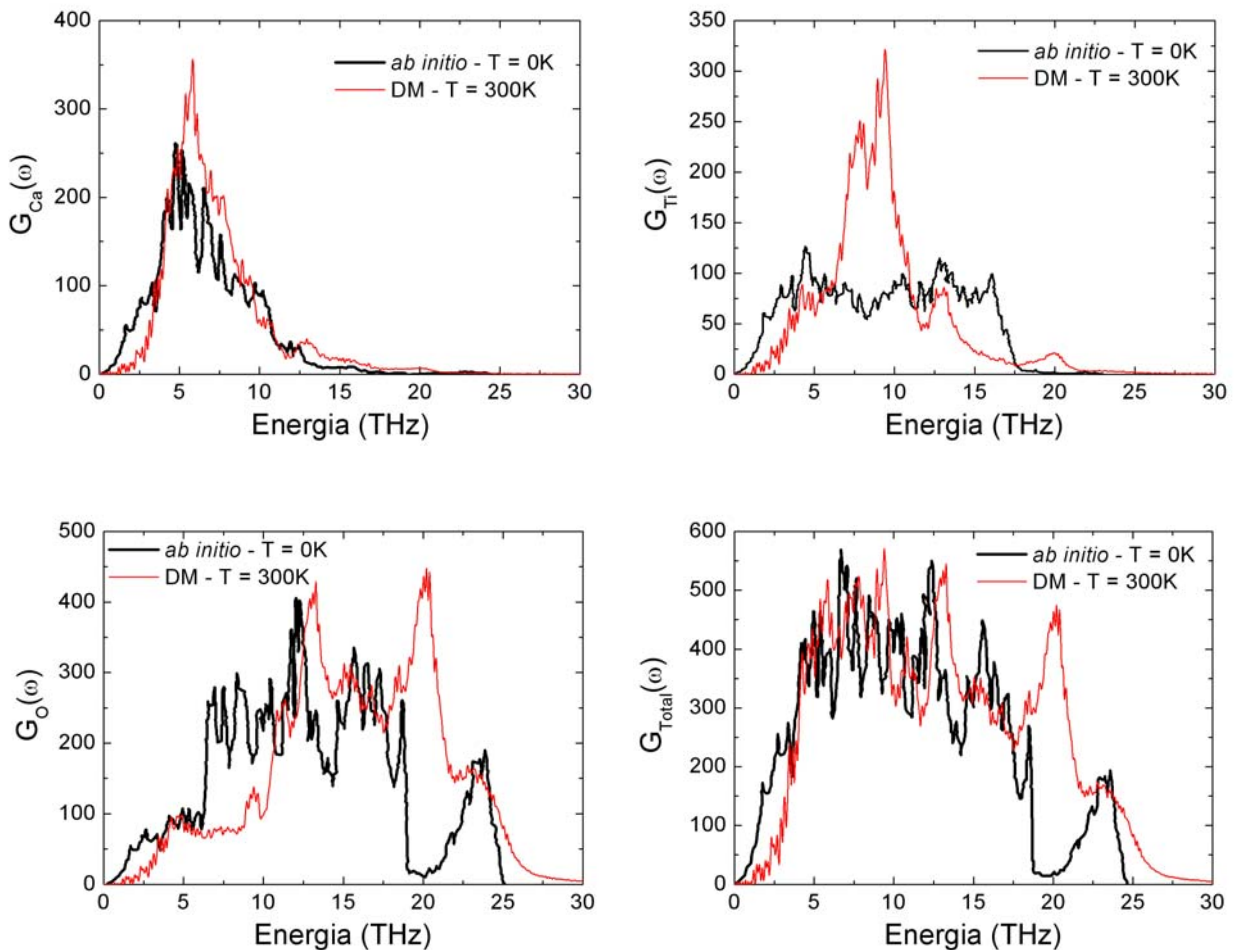


Figura 65: Densidade de modos vibracionais parciais dos átomos Ca, Ti, O e total, respectivamente, do CaTiO_3 ortorrômbico obtido a 300K e $P = 0\text{GPa}$ por DM em comparação com os mesmos obtidos por cálculos *ab initio* a 0K e $P = 0\text{GPa}$ [101].

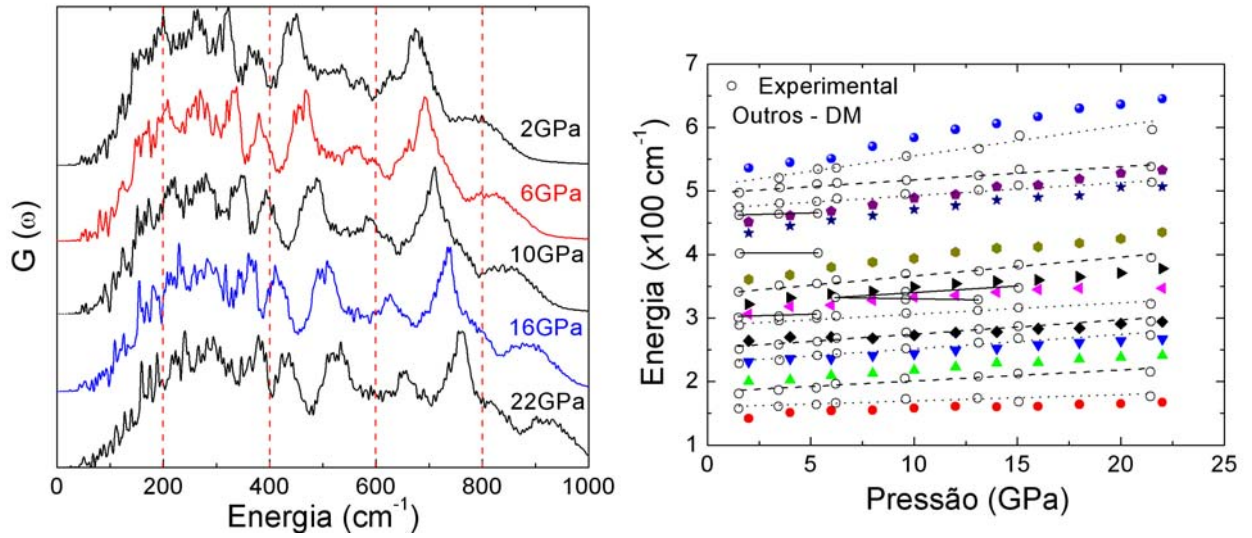


Figura 66: Dependência da energia dos modos vibracionais do CaTiO_3 com a pressão aplicada, obtidos por DM e por espectroscopia Raman [44].

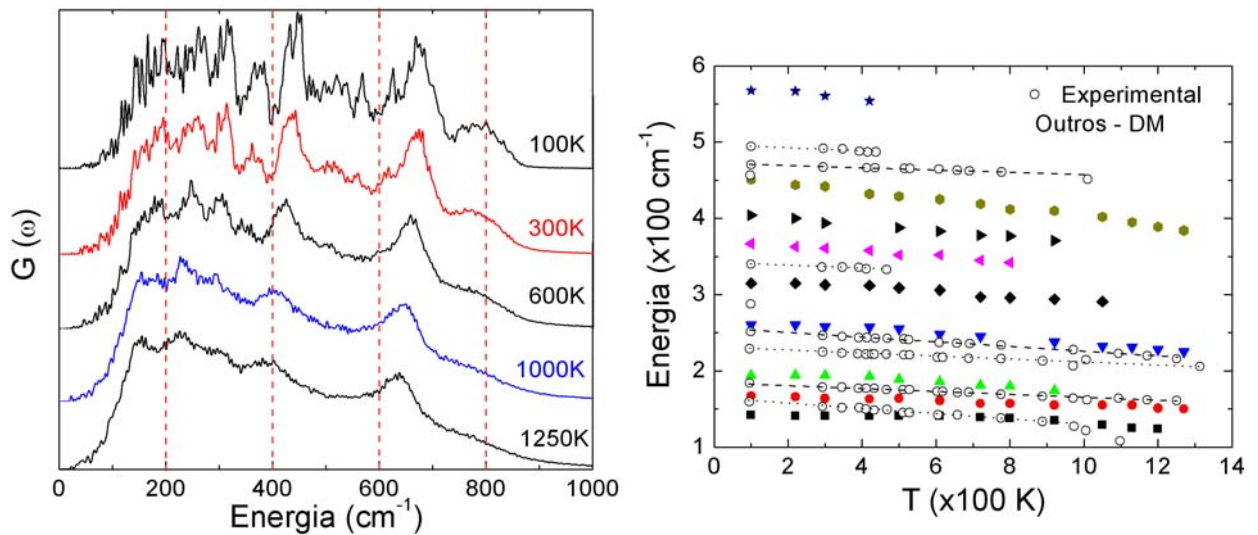


Figura 67: Dependência da energia dos modos vibracionais do CaTiO_3 com a temperatura ($P = 0\text{GPa}$), obtidos por DM e por espectroscopia Raman [44].

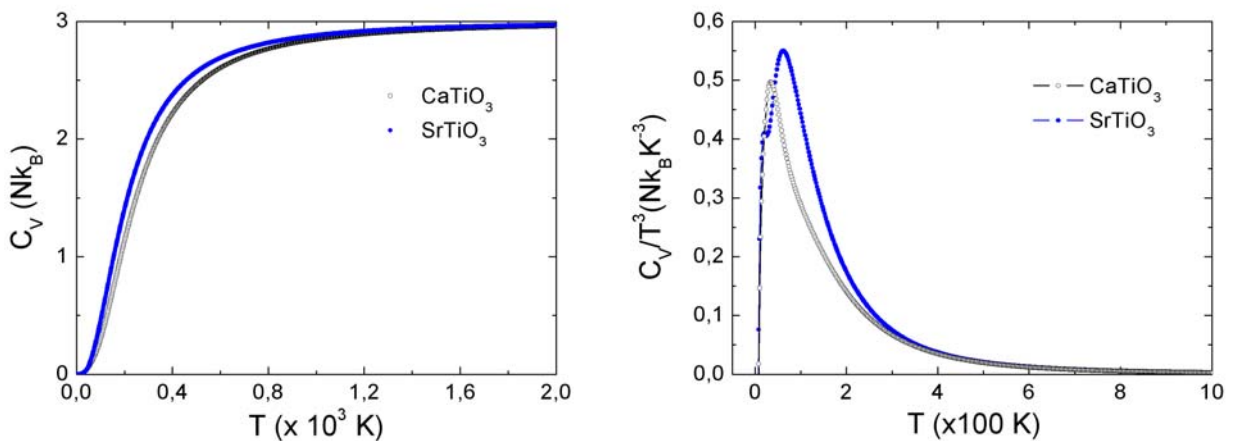


Figura 68: Dependência do calor específico a volume constante e do fator C_v/T^3 do CaTiO_3 em comparação com os mesmos obtidos para o SrTiO_3 cúbico por DM.

Capítulo 7

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para os titanatos de estrôncio e de cálcio mostram que o potencial de Vashishta-Rahman contém elementos essenciais para a descrição das interações entre as partículas desta classe de materiais. Apesar de ser um potencial interatômico clássico os efeitos eletrônicos estão presentes em sua formulação conferindo-lhe realidade de uma maneira simples e elegante.

O maior problema que ainda persiste em todo este desenvolvimento é conseguir a estabilidade do sistema em sua configuração inicial. As forças interatômicas de curto e longo alcance em materiais com estrutura perovskita estão em um delicado equilíbrio. No potencial consideramos apenas termos de interação de dois corpos os quais já foram muito úteis para a descrição de várias propriedades estruturais e dinâmicas, como densidade de modos vibracionais, coeficiente de expansão térmica além da observação das transições de fase dos sistemas com a temperatura. Geralmente estes potenciais são insatisfatórios para descrever sistemas que contêm ligações covalentes. Em cristais reais a ligação Ti – O possui caráter iônico e covalente. Talvez seja esta a causa das instabilidades estruturais no início das simulações. Seria o caso então de estarmos acrescentando termos de três corpos do tipo O – Ti – O ao potencial para que o caráter covalente destas ligações seja levado em conta com maior rigor. Isto poderá conferir maior estabilidade às estruturas tetragonal do SrTiO₃ e ortorrômbica do CaTiO₃, as quais possuem distorções relacionadas principalmente às ligações Ti – O.

Dentre os métodos utilizados para calcular as propriedades do sistema precisamos encontrar uma forma alternativa para melhorar a análise das constantes elásticas com a temperatura. O método empregado, o qual nos fornece tais constantes através das tensões obtidas pela deformação da caixa de simulação, confere resultados confiáveis apenas a baixas temperaturas. À medida que o sistema é aquecido as instabilidades dinâmicas das partículas

provocam flutuações relevantes nas tensões produzidas na caixa fazendo com que o erro na obtenção de c_{ij} seja muito grande. Esta melhoria é importante para observar anomalias nas propriedades elásticas do sistema devido a transições de fase, as quais são muito frequentes na classe de materiais que estamos trabalhando.

Quanto ao método da Dinâmica Molecular não tenho palavras para descrever a satisfação em ter conhecido uma ferramenta tão poderosa que relacionasse os aspectos da mecânica estatística com propriedades observáveis da matéria. É realmente incrível que uma simples amostragem contendo 10000 partículas, com dimensões de aproximadamente 50Å, possa apresentar o mesmo comportamento observado experimentalmente em amostras macroscópicas a partir de um potencial interatômico fenomenológico. O método torna palpável a conciliação entre a complexa abstração teórica com todo seu rigor matemático com nossa intuição empírica obtida a partir do concreto. Creio que nesta combinação está o segredo da física.

Os artigos concernentes a este trabalho estão sendo elaborados para publicação em periódicos indexados de circulação internacional.

Continuidade do Trabalho

Além das investigações relacionadas à estabilidade da estrutura tetragonal do SrTiO₃ pretendemos calibrar um potencial de interação para o titanato de bário (BaTiO₃) para a obtenção de soluções sólidas de compostos do tipo ATiO₃ a partir da interpolação dos potenciais interatômicos dos titanatos de cálcio, estrôncio, bário e chumbo.

Paralelamente a este estudo investigaremos as alterações nas propriedades físicas de compósitos formados por titanatos que, possivelmente aparecerão em decorrência da modificação dos comprimentos das ligações químicas pela alteração dos raios dos elementos de cada sistema, constituindo interfaces nestes materiais. Em resumo as composições que ambicionamos estudar são as seguintes:

- Soluções sólidas de A_{1-x}B_xTiO₃, com os elementos A e B podendo ser o Ca, Sr, Pb e Ba;
- Compósitos formados por titanatos tais como, ATiO₃ | BTiO₃ | ATiO₃, com A e B podendo ser o Ca, Sr, Pb e Ba;

Para as investigações descritas acima teremos como ponto de partida não só os excelentes resultados obtidos neste trabalho para os titanatos de cálcio e estrôncio como também estudos prévios que caracterizam o potencial de formação da liga semicondutora Ga_{1-x}In_xAs [102,103] pela interpolação dos potenciais interatômicos do GaAs e InAs puros.

REFERÊNCIAS

-
- [1] – RAPAPORT, D. C. “*The Art of Molecular Dynamics Simulation*”, Cambridge University Press 1995.
- [2] – LAGE, E. J. S. “*Física Estatística*”, Fundação Calouste Gulbenkian – Lisboa 1995.
- [3] – RINO, J. P. e STUDART, N. “*Um Potencial de Interação para o Estudo de Materiais e Simulações por Dinâmica Molecular*”, Química Nova **24** (6), 838-845 (2001).
- [4] – METROPOLIS, N. *et al.* “*Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*”, J. Chem. Phys. **21** (6), 1087-1092 (1953).
- [5] – ALDER, B. J. and WAINWRIGTH, T. E. “*Phase Transition for a Hard Sphere System*”, J. Chem. Phys. **26** (5), 1208-1209 (1957).
- [6] – VINEYARD, G. H. *et al.* “*Dynamics of Radiation Damage*”, Phys. Rev. **120** (4) 1229-1253 (1960).
- [7] – RAHMAN, A. “*Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon*”, Phys. Rev. **136** (2A) A405-A411 (1964).
- [8] – BERNHOLC, J. “*Computational Materials Science: The Era of Applied Quantum Mechanics*”, Physics Today **52** (9), 30-35 (1999).
- [9] – PATHRIA, R. K. “*Statistical Mechanics*”, Pergamon Press 1986.
- [10] – LEMOS, N. A. “*Mecânica Analítica*”, 2ª Edição, Editora Livraria da Física, 2007.
- [11] – KHINCHIN, A. I. “*Mathematical Foundations in Statistical Mechanics*”, New York, Dover 1949.
- [12] – LEBOWITZ, J. L.; PERCUS, J. K. and VERLET, L. “*Ensemble Dependence of Fluctuations with Application to Machine Computations*”, Phys. Rev. **153** (1), 250 -254 (1967).
- [13] – GOUDOCHNIKOV, P. and BELL, A.J. “*Correlations between transition temperature, tolerance factor and cohesive energy in 2+: 4+perovskitas*”, J. Phys. Condens. Matter **19** (17), 176201 (2007).
- [14] – JAFFE, B.; COOK, W.R. and JAFFE, H. “*Piezoelectric Ceramics*”. Academic Press INC. (London) LTD, 1971.
- [15] – MERZ, W.J. “*The Electric and Optical Behavior of BaTiO₃ Single-Domain Crystals*”, Phys. Rev. **76** (8), 1221-1225 (1949).

-
- [16] – SHIRANE, G. and HOSHINO, S. “*On the Phase Transition in Lead Titanate*”, J. Phys. Soc. Jpn. **6** (4), 265-270 (1951).
- [17] – MÜLLER, K. A. and BURKARD, H. “*SrTiO₃: An Intrinsic Quantum Paraelectric below 4K*”, Phys. Rev. B **19** (7), 3593-3602 (1979).
- [18] – RIMAI, L. and deMARS, G. A. “*Electron Paramagnetic Resonance of Trivalent Gadolinium Ions in Strontium and Barium Titanates*”, Phys. Rev. **127** (3), 702-710 (1962)
- [19] – BELL, R.O. and RUPPRECHT, G. “*Elastic Constants of Strontium Titanate*”, Phys. Rev. **129** (1), 90 (1963).
- [20] – WEBER, M. J. and ALLEN, R. R. “*Nuclear Magnetic Resonance Study of the Phase Transition in Strontium Titanate*”, J. Chem. Phys. **38** (3), 726-729 (1963).
- [21] – MITSUI, T. and WESTPHAL, W. B. “*Dielectric and X-Ray Studies of Ca_xBa_{1-x}TiO₃ and Ca_xSr_{1-x}TiO₃*”, Phys. Rev. **124** (5), 1354-1359 (1961).
- [22] – FLEURY, P. A., SCOTT, J. F. and WORLOCK, J. M. “*Soft Phonon Modes and the 110K Phase Transition in SrTiO₃*”, Phys. Rev. Lett. **21**(1), 16-19 (1968).
- [23] – TUFTE, O. N. and STELZER, E. L. “*Piezoresistive Properties of Reduced Strontium Titanate*”, Phys. Rev. **141** (2), 675-680 (1966).
- [24] – KAISER, W. and ZUREK, R. “*Brillouin and Critical Light Scattering in SrTiO₃ – Crystals*”, Physics Letters **23** (11), 668-670 (1966).
- [25] – COWLEY, R. A. “*Lattice Dynamics and Phase Transitions of Strontium Titanate*”, Phys. Rev. **134** (4A), A981-A997 (1964).
- [26] – UNOKI, H. and SAKUDO, T. “*Electron Spin Resonance of Fe³⁺ in SrTiO₃ with Special Reference to the 110K Phase Transition*”, J. Phys. Soc. Jp. **23** (3), 546-552 (1967).
- [27] – SHIRANE, G. and YAMADA, Y. “*Lattice-Dynamical of the 110K Phase Transition in SrTiO₃*”, Phys. Rev. **177** (2), 858-863 (1969).
- [28] – THOMAS, H. and MÜLLER “*Structural Phase Transitions in Perovskite-Type Crystals*”, Phys. Rev. Lett **21** (17), 1256-159 (1968).
- [29] – SLONCZEWSKI, J. C. and THOMAS, H. “*Interaction of Elastic Strain with the Structural Transition of Strontium Titanate*”, Phys. Rev. B **1** (9), 3599-3608 (1970).
- [30] – PYTTE, E. and FEDER, J. “*Theory of a Structural Phase Transition in Perovskite-Type Crystals*”, Phys. Rev. **187** (3), 1077-1088 (1969).
- [31] – FEDER, J. and PYTTE, E. “*Theory of a Structural Phase Transition in Perovskite-Type Crystals. II. Interacion with Elastic Strain*”, Phys. Rev B **1** (12), 4803-4810 (1970).

-
- [32] – SCHRANZ, W. *et al.* “Elastic Properties of SrTiO₃ Crystals at Ultralow Frequencies”, *Phase Transitions* **69**, 61-76 (1969).
- [33] – ISHIDATE, T. and ISONUMA, T. “Phase Transition of SrTiO₃ under High Pressure”, *Ferroelectrics* **137**, 45-52 (1992).
- [34] – UCHINO, K. “*Ferroelectric Devices*”, Editora Macel Dekker, Inc. (2000).
- [35] – FREDERIKSE, H. P. R., THURBER, W. R. and HOSLER W. R. “*Electronic Transport in Strontium Titanate*”, *Phys. Rev. A-General Physics* **134** (2A), A442-A445 (1964).
- [36] – KOONCE, C. S. *et al.* “*Superconducting Transition Temperaturas of Semiconducting SrTiO₃*”, *Phys Rev.* **163** (2), 380-390 (1967).
- [37] – NASSAU, K. and MILLER, A. E. “*Strontium Titanate: An Index to the Literature on Properties and the Growth of Single Crystals*”, *J. Crystal Growth* **91**, 373-381 (1988).
- [38] – HENRICH, V. E. “*The Surfaces of Metal-Oxides*”, *Reports on Progress in Physics* **48** (11), 1481-1541 (1985).
- [39] – ALI, R. and YASHIMA, M. “*Space Group and Crystal Structure of the Perovskite CaTiO₃ from 296 to 1720 K*”, *J. Solid State Chem.* **178** (9), 2867-2872 (2005).
- [40] – BALL, C.J.; BEGG, B.D.; COOKSON, D.J.; THOROGOOD, G.J. and VANCE, E.R. “*Structures in the System CaTiO₃/SrTiO₃*”, *J. Solid State Chem.* **139** (2), 238-247 (1998).
- [41] – WANG, Y.X.; ZHONG, W.L.; WANG, C.L. and ZHANG, P.L. “*First-principles study on the tendency to ferroelectricity of CaTiO₃*”, *Solid State Commun.* **117** (8), 461-464 (2001).
- [42] – KUCHEIKO, S.; CHOI, J.W.; KIM, H.J. and JUNG, H.J. “*Microwave dielectric properties of CaTiO₃-Ca(Al_{1/2}Ta_{1/2})O-3 ceramics*”, *J. Amer. Ceram. Soc.* **79** (10), 2739-2743 (1996).
- [43] – REDFERN, S. A. T. “*High-Temperature Structural Phase Transitions in Perovskite (CaTiO₃)*”, *J. Phys. Condens. Matter* **8** (43), 8267-8275 (1996).
- [44] – GILLET, P.; GUYOT, F.; PRICE, G.D.; TOURNERIE, B. and LECLEACH, A. “*Phase-Changes and Thermodynamic Properties of CaTiO₃ – Spectroscopic Data, Vibrational Modeling and Some Insights on the Properties of MgSiO₃ Perovskite*”, *Phys. Chem. Minerals* **20** (3), 159-170 (1993).
- [45] – ROSS, N. L. ad ANGEL, R. J. “*Compression of CaTiO₃ and CaGeO₃ Perovskites*”, *American Mineralogist* **84** (3), 277-281 (1999).
- [46] – RAO, C. N. R. and RAO, K. J. “*Phase Transitions in Solids – An Approach to the Study of the Chemistry and Physics of Solids*”, McGraw-Hill Inc. (1978).

-
- [47] – FRENKEL, D. and SMIT, B. “*Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications*”, Academic Press (1996).
- [48] – HAILE, J. M. “*Molecular Dynamics Simulation – Elementary Methods*”, Wiley Professional Paperback Edition Published 1997.
- [49] – ALLEN, M. P. and TILDESLEY, D. J. “*Computer Simulation of Liquids*”, Clarendon Press, Oxford 1987.
- [50] – STILLINGER, F. H. and WEBER, T. A. “*Computer simulation of local order in condensed phases of silicon*”, Phys. Rev. B **31** (8), 5262-5271 (1985).
- [51] – ERKOÇ, S. “*Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties*”, Phys. Rep. **278** (2), 80-105 (1997).
- [52] – VASHISHTA, P. and RAHMAN, A. “*Ionic Motion in α – AgI*”, Phys. Rev. Lett. **40** (20), 1337-1340 (1978).
- [53] – SHIMOJO, F.; EBBSJO, I. and KALIA, R. K. et al. “*Molecular dynamics simulation of structural transformation in silicon carbide under pressure*”, Phys. Rev. Lett. **84** (15), 3338-3341 (2000).
- [54] – EBBSJO, I.; KALIA R. and NAKANO, A. et al. “*Topology of amorphous gallium arsenide on intermediate length scales: A molecular dynamics study*”, Appl. Phys. Lett. **87** (11), 7708-7711 (2000).
- [55] – LI, W.; KALIA, R. K. and VASHISHTA, P. “*Amorphization and fracture in silicon diselenide nanowires: A molecular dynamics study*”, Phys. Rev. Lett. **77** (11), 2241-2244 (1996).
- [56] – KALIA, R. K.; NAKANO A.; TSURUTA, K. and VASHISHTA, P. “*Morphology of pores and interfaces and mechanical behavior of nanocluster-assembled silicon nitride ceramic*”, Phys. Rev. Lett. **78** (4), 689-692 (1997).
- [57] – KALIA, R. K.; NAKANO A.; OMELTCHENKO, A. and VASHISHTA, P. “*Role of ultrafine microstructures in dynamic fracture in nanophase silicon nitride*”, Phys. Rev. Lett. **78** (11), 2144-2147 (1997).
- [58] – RINO, J. P.; CHATTERJEE, A.; EBBSJO, I. and KALIA R. et al. “*Pressure-induced structural transformation in GaAs: A molecular-dynamics study*”, Phys. Rev. B **65** (19), 195206 (2002).
- [59] – PAULING, L. “*The Nature of the Chemical Bond*”, 3rd Edition, Cornell University Press, New York 1960.
- [60] – LONDON, F.; Z. Physik, **63**, 245 (1930); MARGENEAU, H.; Phys. Rev. **38**, 747 (1931); MARGENEAU, H.; Rev. Mod. Phys. **11**, 1 (1939).

-
- [61] – EWALD, P. P. “*Die Berechnung Optischer und Elektrostatistischer Gitterpotentiale*” Ann. Phys. **64**, 253 (1921).
- [62] – NAKANO, A.; KALIA, R.K. and VASHISHTA, P. “*First Sharp Diffraction Peak and Intermediate-Range Order in Amorphous Silica - Finite-Size Effects in Molecular-Dynamics Simulations*”, J. Non-Crystalline Solids **171** (2), 157-163 (1994).
- [63] – ANDERSEN, H. C. “*Molecular-Dynamics Simulations at Constant Pressure and-or Temperature*”, J. Chem. Phys. **72** (4), 2384-2393 (1980).
- [64] – PARRINELLO, M. and RAHMAN, A., “*Crystal-Structure and Pair Potentials - A Molecular-Dynamics Study*” Phys. Rev. Lett. **45** (14), 1196-1199 (1980).
- [65] – PARRINELLO, M. and RAHMAN, A. “*Polymorphic Transitions in Single-Crystals - A New Molecular-Dynamics Method*”, J. Appl. Phys. **52** (12), 7182-7190 (1981).
- [66] – VERLET, L., “*Computer Experiments on Classical Fluids .I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*”, Phys. Rev. **159** (1), 98 (1967).
- [67] – SWOPE, C. W.; ANDERSEN, H. C.; Berens, P. H. and WILSON K. R. “*A Computer-Simulation Method for the Calculation of Equilibrium-Constants for the Formation of Physical Clusters of Molecules – Application to Small Water Clusters*”, J. Chem. Phys. **76** (1), 637-649 (1982).
- [68] – SCHERER, C. “*Métodos Computacionais da Física*”, 1ª Edição, Editora Livraria da Física, 2005.
- [69] – TUCKERMAN, M.; BERNE, B. J. and MARTYNA, G. J. “*Reversible Multiple Time Scale Molecular-Dynamics*”, J. Chem. Phys. **97** (3), 1990-2001 (1992).
- [70] – PETKOV, V. et al. “*Atomic-Scale Structure of Nanocrystalline BaSrTiO ($x = 1, 0.5, 0$) by X-ray Diffraction and the Atomic Pair Distribution Function Technique*”, Chem. Mater. **18** (3), 814-821 (2006).
- [71] – BORGES, F. S. “*Elementos de Cristalografia*”, Fundação Calouste Gulbenkian/Lisboa, 2ª Edição (1980).
- [72] – RAHMAN, A. and VASHISHTA, P. “*Molecular Dynamics Studies of Superionic Conductors*”, **From:** The Physics of Superionic Conductors and Electrode Materials. Edited by John W. Perram – Plenum Publishing Corporation, 1983.
- [73] – ELLIS, T. M. R., PHILIPS, I. R. and Lahey, T. M. “*Fortran 90 Programming*”, Addison-Wesley (1994).
- [74] – GUINIER, A. “*X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*”, Dover Publications, Inc. (1994).
- [75] – KITTEL, C. “*Introduction to Solid State Physics*”, John Wiley & Sons, Inc. (1967).

-
- [76] – NYE, J. F. “*Physical Properties of Crystals – Their Representation by Tensors and Matrices*”, Oxford Science Publications (1985).
- [77] – BHAGAVANTAM, S. “*Crystal Symmetry and Physical Properties*”, Academic Press Inc. LTDA (1966).
- [78] – BRÜESCH, P. “*Phonons: Theory and Experiments II – Experiments and Interpretation of Experimental Results*”, Springer Series in Solid-State Sciences 65 (1986).
- [79] – LOUDON, R. “*The Raman Effect in Crystals*”, *Advances in Physics* **13** (52), 423-482 (1964).
- [80] – BRÜESCH, P. “*Phonons: Theory and Experiments III – Phenomena Related to Phonons*”, Springer Series in Solid-State Sciences 66 (1986).
- [81] – CARPENTER, M. A. and SALJE, E. K. H. “*Elastic Anomalies in Minerals due to Structural Phase Transitions*”, *European. J. Mineralogy* **10** (4), 693-812 (1998).
- [82] – NILSEN, W. G. and SKINNER, J. G. “*Raman Spectrum of Strontium Titanate*”, *J. Chem. Phys.* **48** (5), 2240-2248 (1968).
- [83] – STIRLING, W. G. “*Nêutron Inelastic Scattering Study of the Lattice Dynamics of Strontium Titanate: Harmonic Models*”, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 2711-2729 (1972).
- [84] – MOTA, R. C. “*Simulação por Dinâmica Molecular de Óxidos Alcalino-Terrosos*”, Tese de Doutorado aprovada pela Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos (2006).
- [85] – RINO, J. P. and STUDART, N. “*Structural Correlations in Titanium Dioxide*”, *Phys. Rev. B* **59** (10), 6643-6649 (1999).
- [86] – LIDE, D. R. “*CRC Handbook of Chemistry and Physics*”, Copyright CRC Press LLC (2005).
- [87] – BERGERHOFF, G.; KILGER, B.; WITTHAUER, C.; HUNDT, R. and SIEVERS, R. “*Inorganic Crystal Structure Database*”, ICSD – Crystin (1986).
- [88] – TESSMAN, J. R.; KAHN A. H. and SHOCKLEY, W. “*Electronic Polarizabilities of Ions in Crystals*”, *Phys. Rev.* **92** (4), 890-895 (1953).
- [89] – WYCKOFF, R. W. G. “*Crystal Structure*”, 2nd Edition Vol. 2, John Wiley and Sons, New York (1964).
- [90] – FISCHER, G. J., WANG, Z. and KARATO, S. “*Elasticity of CaTiO₃, SrTiO₃ and BaTiO₃ Perovskites up to 3.0 GPa: The Effect of Crystallographic Structure*”, *Phys. Chem. Minerals* **20**, 97-103 (1993).
- [91] – WEYRICH, K. H. and SIEMS, R. “*Deformation Charge Distribution and Total Energy for Perovskites*”, *Phys. B – Condensed Matter* **61**, 63-68 (1985).

-
- [92] – KUNG, J. and RIGDEN, S. “*Oxide Perovskites: Pressure Derivatives of the Bulk and Shear Moduli*”, Phys. Chem. Minerals **26**, 234-241 (1999).
- [93] – LYTLE, F. W. “*X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transitions in Strontium Titanate*”, J. Appl. Phys. **35** (7), 2212-2215 (1964).
- [94] – EVANS, H. T. “*An X-Ray Diffraction Study of Tetragonal Barium Titanate*”, Acta Cryst. **14**, 1019-1026 (1961).
- [95] – HARADA, J; PEDERSEN, T and BARNEA, Z. “*X-Ray and Neutron Diffraction Study of Tetragonal Barium Titanate*”, Acta Cryst. A **26**, 336-344 (1970).
- [96] – JIN, Z.H. *et al.* “*Melting Mechanics at the Limit of Superheating*”, Phys. Rev. Lett. **87** (5), 055703-1 – 055703-4 (2001).
- [97] – LI, J. “*Atomeye: An Efficient Atomistic Configuration Viewer*” Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **11**, 173-177 (2003).
- [98] – DURÁN, A. *et al.* “*Specific Heat Anomalies at 37, 105 and 455K in SrTiO₃:Pr*”, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 1-6 (2008).
- [99] – KIAT, J. M. and ROISNEL, T. “*Rietveld Analysis of Strontium Titanate in the Müller State*”, J. Phys.: Condens. Matter **8** (19) 3471-3475 (1996).
- [100] – EDWARDS, L. R. and LYNCH, R. W. “*The high Pressure Compressibility and Grüneisen Parameter of Strontium Titanate*”, J. Phys. Chem. Solids **31** (3), 573-574 (1970).
- [101] – PARLINSKI, K.; KAWAZOE, Y. and WASEDA, Y. “*Ab Initio Studies of Phonons in CaTiO₃*”, J. Chem. Phys. **114** (5), 2395-2400 (2001).
- [102] – BRANÍCIO P S, KALIA R K, NAKANO A, RINO J P, SHIMOJO F, VASHISHTA P, “*Structural, Mechanical, and Vibrational Properties of Ga_{1-x}In_xAs Alloys: A Molecular Dynamics Study*”, Appl. Phys. Lett. **82** (7), 1057-1059 (2003).
- [103] – BRANÍCIO P S, KALIA R K, NAKANO A, RINO J P, SHIMOJO F, VASHISHTA P, “*Molecular Dynamics Study of Structural, Mechanical, and Vibrational Properties of Crystalline and Amorphous Ga_{1-x}In_xAs Alloys*” J. Appl. Phys. **94** (6), 3840-3848 (2003).