

MODELAGEM ATOMÍSTICA CLÁSSICA DE PROPRIEDADES FÍSICAS E TRANSIÇÕES DE FASE ESTRUTURAIS EM MONOCRISTAIS*

CLASSIC ATOMISTIC MODELING OF PHYSICAL PROPERTIES AND STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS IN MONOCRYSTALS

MODELADO ATOMÍSTICO CLÁSICO DE PROPIEDADES FÍSICAS Y DE TRANSICIONES DE FASE ESTRUCTURALES EN MONOCRISTALES

*Rodolpho Mouta Monte Prado
Carlos William de Araujo Paschoal*

Resumo: Neste trabalho foi apresentada uma breve revisão sobre a aplicação da modelagem atomística clássica na predição de transições de fase, no cálculo de observáveis físicos e do cálculo de defeitos. Também, uma breve discussão acerca da teoria envolvendo o método é apresentada.

Palavras-chave: Simulação atomística. Potenciais interatômicos. Modelos iônicos. Interações.

Abstract: In this work was presented a brief review on the application of classical atomistic modeling to predict phase transitions, calculate physical observables and the defects modeling. Also, a brief discussion of the theory involving the method is presented.

Keywords: Atomistic simulation. Interatomic potentials. Ionic models. Interactions.

Resumen: Este trabajo se presentó una breve reseña sobre la aplicación del modelo atomista clásica para predecir las transiciones de fase, en el cálculo de los observables físicos y el cálculo de los defectos. Además, una breve discusión sobre la teoría que rodea el método se presenta.

Palabras clave: Simulación atomística. Potenciales interatômicos. Modelos de orden jónico. Interacciones.

1 INTRODUÇÃO

Em tese, qualquer material deve ser descrito utilizando-se a mecânica quântica. Entretanto, uma solução completa para esse problema, uma vez que um material é constituído de uma infinidade de átomos, nunca foi obtida, sendo o átomo de Hidrogênio o único caso analítico. Assim, na prática, mesmo a modelagem quântica, utiliza-se de aproximações para estimar os níveis de energia eletrônicos de materiais e, conseqüentemente, suas propriedades físicas e químicas. Com o advento dos super-computadores, a área de química quântica tem crescido exponencialmente, uma vez que este tipo de cálculo demanda alto custo computacional. Entretanto, cálculos quânticos, ditos "ab initio", fornecem soluções a temperaturas do zero absoluto. Uma solução para o alto custo computacional e, portanto, para a demora

em se obter uma solução, além do fato de se ter levado em conta o efeito da temperatura é a aplicação de modelagem clássica.

Este método tem sido aplicado com sucesso para a predição de propriedades física de materiais, tais como: óxidos de metais pesados e iônicos (BINGHAM; CORMACK; CTLOW, 1989; BRAITHWAITE; CATLOW; GALE, 1999; CATLOW; LIDIARD; NORETT, 1975; LEWIS; CATLOW, 1985), mangana-tos (ISLAM; CATLOW, 1988; WOODLEY et al. 2003), perovskitas (CARVALHO; DINIZ; PASCHOAL, 2007; FRENCH et al., 2002; PASCHOAL; DINIZ, 2009; WOODLEY et al., 2001; WOODLEY et al., 2000; ZHANG; CATLOW, 1991), zeólitas (CATLOW, 1995), silicatos (COOMBES; CATLOW; GARCES, 2003; RAJ; SASTRE; CATLOW, 1999), espinélios (GRAV-CRESPO; DE LEEUW; CATLOW, 2004), clore-

*Artigo recebido em julho 2011

Aprovado em agosto 2011

tos (WILSON et al., 2004), fluoretos (DINIZ; PASCHOAL, 2005, 2007; PASCHOAL et al., 2008; VILLORA et al., 2005), aeschinitas e columbitas (DINIZ; PASCHOAL, 2005); transições de fase estruturais sob variação de pressão em materiais (AYALA, 2001; DINIZ; PASCHOAL, 2007; PASCHOAL et al., 2008; WILSON et al., 2004), defeitos em materiais (AMARAL et al., 2004; JACKSON; VALÉRIO, 2002, 2004; JACKSON et al., 2002; JACKSON; VALÉRIO; LIMA, 2001a, 2001b; SANTOS et al., 2003; VALÉRIO; LIMA; AYALA, 2001; VALÉRIO; LIMA; JACKSON, 1999; VALÉRIO; JACKSON; LIMA, 2000) e migração de defeitos (BALDUCCI et al., 2000; CHERRY et al., 1995a, 1995b; DAVIES; ISLAM; GALE, 1999; ISLAM, 2000; ISLAM et al., 1998; KHAN; ISLAM; BATES, 1998a, 1998b; JONES et al., 2004; JONES et al., 2001; PIROVANO et al., 2001; SOUZA; ISLAM; IVERS-TIFFEE, 1999) e até mesmo, para o cálculo de transições eletrônicas (JACKSON et al., 2009; REZENDE et al., 2010). Tais cálculos geralmente utilizam um código computacional para prever tais parâmetros. Em nosso caso, vamos discutir aqueles que usam o código GULP, do inglês *General Utility Lattice Program* (GALE, 1996, 1997; GALE; ROHL, 2003). A seguir discutem-se, na metodologia, as principais etapas supracitadas. Em seguida, são expostos alguns resultados obtidos como ilustração do método.

2 METODOLOGIA

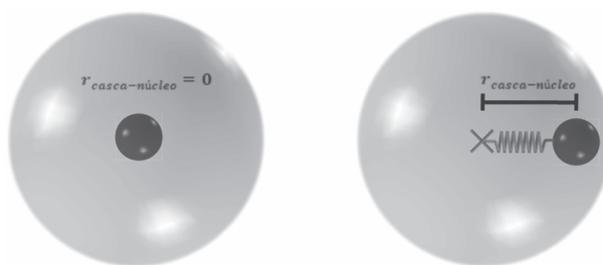
O processo clássico de simulação atômica estática consiste nas seguintes etapas: obter uma parametrização que descreva o material (o que engloba a adoção de um modelo iônico e de um potencial de interação entre os íons, cujas coordenadas em geral são conhecidas); encontrar o mínimo de energia que otimize a rede e, por fim, realizar os cálculos que nos fornecerão as propriedades desejadas. O termo "estática" define que apenas a energia potencial é levada em consideração; o "atômica", que não estamos interessados em elétrons ou outras partículas subatômicas, e sim, em átomos como um todo (GALE, 2009). Neste trabalho fazemos um apanhado do cálculo de propriedades de materiais, bem como a determinação ou modelagem de transições de fase estruturais em monocristais. O método também pode ser adotado para materiais cerâmicos, no entanto, devem-se calcular os valores das propriedades com base na

direção dos cossenos diretores que definem os eixos principais dos cristais.

2.1 Modelo iônico

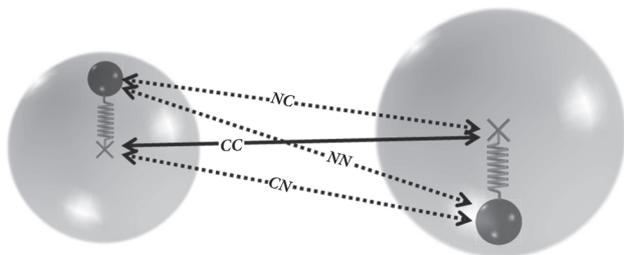
Há dois tipos de modelos iônicos: no primeiro, íons pouco polarizáveis são tratados como sendo esferas maciças e impenetráveis. Este modelo é chamado de modelo de íons rígidos. No segundo, íons mais polarizáveis são tratados como um "núcleo" ou "caroço" de carga X (formado pelo núcleo em si e pelos elétrons fortemente ligados a ele), possuindo toda a massa do átomo, e de uma casca esférica de carga (formada pelos elétrons fracamente ligados ao núcleo), conectados por uma força restauradora harmônica, ou seja, por um potencial quadrático com constante de mola k . Esse modelo, descrito na Figura 1, foi proposto por Dick e Overhauser (1958), e fornece uma representação adequada da polarização da rede, resultando em melhores valores para as polarizabilidades dos íons e para a constante dielétrica, ao contrário do modelo de íons rígidos (CATLOW; LIDIARD; NORGETT, 1975). Têm-se, nesse caso, três parâmetros a ajustar para cada íon considerado: X , Y e k . Apesar de, em geral, a soma $X+Y$ ser igual à valência do íon, pode-se utilizar uma parametrização onde isso não ocorre.

Figura 1 - Representação do modelo de casca e núcleo para um íon (a) não polarizado e para um (b) polarizado. As esferas internas representam núcleos, enquanto as externas representam as cascas. A marca central em (b) indica a posição da casca



No modelo de casca e núcleo quaisquer interações de curto alcance deveriam, *a priori*, ser consideradas não entre dois íons, mas entre casca-casca (CC), casca-núcleo (CN), núcleo-casca (NC) e núcleo-núcleo (NN), conforme a Figura 2. No entanto, os núcleos experimentam uma blindagem eletrostática devido às cascas, sobrando apenas as interações CC. Uma vez escolhido o modelo iônico a ser adotado, o próximo passo foi determinar as interações entre esses.

Figura 2 - Esboço das interações entre dois íons descritos pelo modelo de casca e núcleo



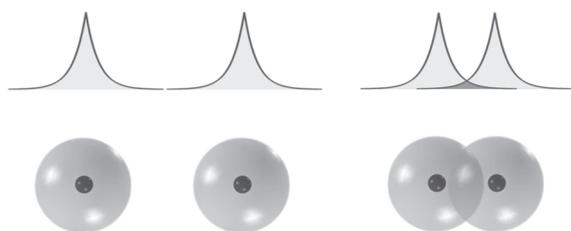
2.2 Potenciais de interação interiônicos

As interações entre os íons podem ser tratadas por potenciais de curto e de longo alcance. Uma combinação desses elementos nos fornecerá o potencial resultante sobre cada par de íons. A soma das energias de interação de todos os pares nos dará, então, a energia interna da rede U , a qual deve ser otimizada. Como um monocristal é estável, essa energia deve ser negativa, representando um estado ligado. Discutem-se a seguir as interações relevantes presentes nos materiais

2.2.1 Interação de Pauli

Durante a aproximação entre dois átomos (Figura 3), suas distribuições de carga superpõem-se, havendo uma tendência para os elétrons de um átomo ocupar, em parte, estados já ocupados por elétrons do outro. Entretanto, o princípio de exclusão de Pauli, que afirma que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico, proíbe dois elétrons de possuir todos os números quânticos iguais. Assim, ocorre uma promoção parcial de elétrons a estados de alta energia ainda não ocupados dos átomos. Como a superposição aumenta a energia total do sistema, podemos dizer que esta fornece uma contribuição repulsiva à interação.

Figura 3 - Esboço da superposição das distribuições eletrônicas de dois átomos, onde os círculos denotam os núcleos



A energia de superposição depende da distribuição radial de carga em torno de cada

átomo e, mesmo quando esta é conhecida, seu cálculo a partir de primeiros princípios é sempre complicado. No entanto, os dados experimentais podem ser bem ajustados – quando usados juntamente com o potencial atrativo de Van der Waals – por potenciais repulsivos empíricos tais como

$$\frac{\lambda}{r^{-12'}} \quad (1)$$

mais adequado para cristais moleculares, e

$$A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad (2)$$

conhecido como potencial de Born-Mayer, mais adequado para cristais iônicos. Pode-se notar que tais potenciais são de curto alcance, caindo rapidamente com a distância, o que reproduz bem o fato da interação ser intensa quando os átomos estão próximos o suficiente para haver uma superposição das distribuições de cargas, mas logo se anular à medida que a superposição diminui.

2.2.2 Interação de Van der Waals – London

A configuração eletrônica dos íons corresponde a cascas eletrônicas fechadas, com alguma distorção próxima à região de contato com átomos vizinhos, conforme estudos de distribuições eletrônicas usando raios X (KITTEL, 2009). No entanto, pode acontecer num dado momento de o íon estar com sua nuvem eletrônica levemente deslocada em relação a distribuição natural, estando então momentaneamente polarizado. Por indução elétrica, o íon irá provocar a polarização do íon vizinho (dipolo induzido), resultando uma atração fraca (comparada à interação coulombiana) entre estes, chamada interação de Van der Waals ou de London. Tal interação é um efeito quântico e independe de qualquer superposição de densidades de carga para existir (KITTEL, 2009).

Pode-se mostrar usando cálculo variacional que a energia potencial é proporcional ao inverso da sexta potência da distância entre os dois íons,

$$U_{ij \text{ Van der Waals}} = -\frac{C}{r_{ij}^6}; \quad i \neq j \quad (3)$$

sendo, portanto, uma interação de curto alcance. Apesar de ser a principal interação atrativa em cristais de gases inertes e de muitas moléculas orgânicas, em cristais iônicos sua contribuição para a energia da rede é da ordem de apenas 1 ou 2 por cento (KITTEL, 2009).

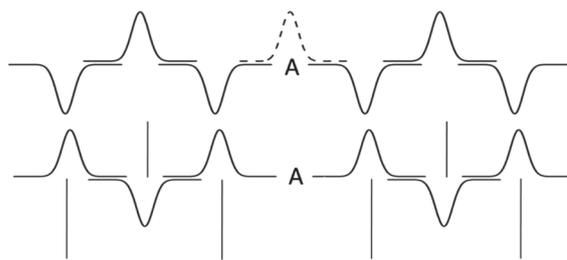
2.2.3 Interação de Coulomb

É uma interação de longo alcance que influi sobre praticamente toda a estrutura cristalina sendo responsável pela maior contribuição para a energia interna da rede em cristais iônicos. É atrativa entre íons de cargas opostas e repulsiva entre íons de mesma carga. Apesar de sua forma simples, sua contribuição, denominada energia de Madelung, para a energia interna total da rede é a mais difícil de determinar para sistemas periódicos. A razão pode ser facilmente entendida: a interação entre íons decai com o inverso da distância r entre eles, enquanto o número de interações em uma casca esférica imaginária de raio r a partir de certo íon é $4\pi r^2 \zeta$, onde ζ é a densidade de íons na casca esférica. Por conseguinte, a densidade de energia potencial devido à interação entre o íon de referência e cada casca esférica imaginária aumenta com a distância, em vez de diminuir.

Para resolver esse problema, a aproximação usada pelo GULP é o método da soma de Ewald para materiais tridimensionais. O potencial de interação eletrostático experimentado por um íon na presença de todos os outros íons de determinada sub-rede do cristal é computado como a soma de dois potenciais. O primeiro é aquele que seria produzido por uma estrutura com uma distribuição gaussiana de carga localizada no sítio de cada íon, com o mesmo sinal deste (uma sub-rede é formada apenas por íons com cargas positivas ou apenas por íons com cargas negativas). O segundo é aquele de uma sub-rede de cargas pontuais com uma distribuição gaussiana adicional de sinal oposto superposto a cada carga pontual. É importante lembrar que pelo fato de a constante de Madelung, por definição, não levar em conta a distribuição de carga no íon de referência, tal distribuição também não contribuirá para nenhum dos dois potenciais. A Figura 5 ilustra a distribuição de carga para cada uma das duas partes do potencial.

Tem-se uma boa razão para separar o problema em duas partes: por uma escolha apropriada do parâmetro que determina a largura de cada pico gaussiano, pode-se obter uma convergência muito boa das duas partes ao mesmo tempo, uma no espaço real e outra no espaço recíproco. As distribuições gaussianas cancelam-se completamente ao tomar-se a soma dos dois potenciais, de forma que a rapidez da convergência depende do parâmetro de largura, ao passo que o potencial total independe deste. Ao repetir-se tal procedimento para todas as sub-redes do cristal, obtém-se a energia potencial total devido a um íon.

Figura 4 - Distribuição de cargas para cada uma das duas partes em que o potencial é separado. Os traços verticais representam as cargas pontuais



2.2.4 Potencial de Buckingham

Assim, para cristais iônicos, tem-se utilizado com êxito o potencial que é a soma dessas três interações, dado da forma:

$$U_{ij} = -\frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6}; \quad i \neq j, \quad (4)$$

onde i e j determinam as espécies atômicas, Z_i é a carga do i -ésimo íon e r_{ij} é a distância entre os íons.

O primeiro termo é o potencial eletrostático (coulombiano). O agrupamento dos dois últimos potenciais, de Born-Mayer e Van der Waals-London, respectivamente, é chamado de potencial de Buckingham, que nos dá mais três parâmetros ajustáveis – A (que determina a intensidade do potencial de Born-Mayer), ρ (que estipula o alcance desse mesmo potencial) e C (que determina a intensidade do potencial de van der Waals) – para cada interação considerada. Em vista de seu curto alcance, foram consideradas apenas as interações ânion-ânion e cátion-ânion para o potencial de Buckingham, pois os cátions estão a distâncias “grandes” uns dos outros.

Além disso, com o fim de reduzir-se o custo computacional, trunca-se o alcance do potencial de Buckingham, de forma que seja considerado nulo a partir de determinada distância. Esse é um procedimento a ser realizado com cautela, certificando-se de que o potencial seja realmente desprezível e tenha atingido a convergência a partir da distância de truncamento. Caso contrário, isso acarretará descontinuidades na hiper-superfície de energia potencial, que refletirá, por sua vez, em problemas ao buscar-se um ponto de mínimo nessa superfície, conforme segue

2.3 Minimização da energia (otimização da rede)

Para que a estrutura esteja em equilíbrio, é condição necessária que a força resultante,

em qualquer ponto do material, seja nula. Isso se dá caso o gradiente da energia potencial calculada com base nos potenciais utilizados seja nulo. Os pontos de mínimo da superfície de energia onde isso ocorre são denominados estacionários e são achados pelo GULP. Entretanto, o cálculo de gradientes apresenta dois problemas.

Em primeiro lugar, como todo método numérico acarreta erros, o gradiente calculado nos pontos estacionários não será exatamente igual a zero (deve-se trabalhar apenas com resultados em que a norma do gradiente for inferior a $0,1$ para a parametrização utilizada). O segundo problema é relativo ao ponto estacionário em si. Por depender de várias variáveis, a hiper-superfície de energia potencial possui inúmeros máximos e mínimos, e não há nenhuma garantia de que se chegará ao mínimo global. No GULP, o mínimo a que se chega é aquele mais próximo da estrutura inicial, e o método padrão que este utiliza para encontrá-lo é o de Newton-Raphson, explicado a seguir.

2.3.1 Método de Newton-Raphson

Um ponto na hiper-superfície de energia é determinado pelas coordenadas de todos os pontos da célula unitária e pelos parâmetros de rede, portanto, *a priori*, a energia seria uma função de $(3z+6)$ coordenadas generalizadas, onde z é o número de íons na célula unitária. Entretanto, podemos utilizar as restrições impostas pelo grupo espacial de simetria e pelo próprio tipo de estrutura (cúbica, hexagonal etc.) do cristal, para reduzir razoavelmente o número de coordenadas generalizadas. Além disso, se o volume constante for considerado, elimina-se por completo a dependência da energia com os parâmetros de rede.

Considere-se, então, a energia como dependendo de p variáveis (coordenadas generalizadas não fixadas pela simetria ou estrutura), condensadas no vetor p -dimensional q . Um ponto na superfície p -dimensional de energia é então representado por $U(q)$. Pode-se agora expressar a energia em outro ponto a uma distância a em relação ao ponto inicial (a é o vetor que contém a variação de todas as coordenadas generalizadas), em termos de $U(q)$ energia correspondente à estrutura inicial, expandindo-a em uma série de Taylor na forma p -dimensional, como mostrado a seguir:

$$U(q+a) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(a \cdot \nabla)^m}{m!} U(q) = [\exp(a \cdot \nabla)]U(q) \quad (5)$$

onde ∇ é o operador nabla. Se $U(q+a)$ é um ponto estacionário, temos que:

$$\frac{dU(q+a)}{da} = 0 \Rightarrow \frac{d}{da} \{[\exp(a \cdot \nabla)]U(q)\} = 0. \quad (6)$$

Como $U(q)$ não possui dependência com a , pode ser considerado constante durante a diferenciação. Pela regra da cadeia a diferenciação em relação a a é da forma:

$$\frac{d}{da} \{[\exp(a \cdot \nabla)]U(q)\} = \quad (7)$$

$$\left[\frac{d(a \cdot \nabla)}{da} \right] \{[\exp(a \cdot \nabla)]U(q)\} =$$

$$\nabla \{[\exp(a \cdot \nabla)]U(q)\} = 0.$$

Se considerarmos o deslocamento como sendo pequeno, podemos expandir a exponencial até a primeira ordem, desprezando os termos de ordem superior, tal que:

$$\nabla \{[\exp(a \cdot \nabla)]U(q)\} =$$

$$\nabla \left\{ \left[1 + \frac{(a \cdot \nabla)}{1!} \right] U(q) \right\} =$$

$$[\nabla + \nabla(a \cdot \nabla)]U(q) = \quad (8)$$

$$[\nabla + \nabla(\nabla \cdot a)]U(q) = 0,$$

onde o último passo deve-se ao fato de que o operador nabla é tomado em relação às coordenadas generalizadas, com as quais a não possui dependência. Pela definição de produto tensorial,

$$x(y \cdot z) = z \cdot (x \otimes y) \quad (9)$$

onde \otimes indica um produto tensorial, temos que:

$$[\nabla + a \cdot (\nabla \otimes \nabla)]U(q) = 0. \quad (10)$$

Usaremos a seguir a notação

$$(\nabla \otimes \nabla) \equiv \overleftrightarrow{D}^2 = \sum_{k=0}^N (\hat{e}_i \otimes \hat{e}_j) \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} \quad (11.1)$$

$$\nabla U(q) \equiv g \quad (11.2)$$

$$\overleftrightarrow{D}^2 U(q) \equiv \overleftrightarrow{H} \quad (11.3)$$

sendo \overleftrightarrow{D}^2 um tensor de segunda ordem, \hat{e}_i um versor na direção da coordenada generalizada q_i , g o vetor gradiente da energia interna e \overleftrightarrow{H}

a matriz hessiana, que contém todas as derivadas segundas cruzadas da energia interna. Dessa forma, considerando que $\vec{\mathbb{I}}$ é o tensor identidade, obtemos:

$$\nabla U(\mathbf{q}) + \mathbf{a} \cdot \vec{\nabla}^2 U(\mathbf{q}) = 0 \Rightarrow \mathbf{a} \cdot \vec{H} = -\mathbf{g} \Rightarrow \quad (12.1)$$

$$(\vec{H}^{-1}) \otimes (\mathbf{a} \cdot \vec{H}) = -(\vec{H}^{-1}) \otimes \mathbf{g} \Rightarrow \mathbf{a} \cdot [(\vec{H}^{-1}) \otimes \vec{H}] = \quad (12.2)$$

$$-(\vec{H}^{-1}) \otimes \mathbf{g} \Rightarrow$$

$$\mathbf{a} \cdot \vec{\mathbb{I}} = -(\vec{H}^{-1}) \otimes \mathbf{g} \Rightarrow \mathbf{a} = -(\vec{H}^{-1}) \otimes \mathbf{g} \quad (12.3)$$

Assim, pode-se determinar o deslocamento a ser realizado na hipersuperfície de energia potencial para ir ao mínimo em apenas um passo, se a configuração inicial estiver suficientemente próxima do mínimo para que nossa aproximação seja válida, possuindo o valor do gradiente e do hessiano na configuração inicial.

Para uma superfície realística, à medida que a configuração inicial fica mais distante do mínimo, usa-se o método de Newton-Raphson para encontrá-lo. Este consiste em realizarem-se sucessivas iterações, até chegar-se tão próximo quanto se queira do mínimo. Se $\mathbf{a} = \mathbf{x} - \mathbf{q}$ após uma interação a nova posição será dada por

$$\mathbf{x} = \mathbf{q} - (\vec{H}^{-1}) \otimes \mathbf{g} \quad (13)$$

Fazendo \mathbf{q}_n , obtemos um novo valor para \mathbf{q}_n , mais próximo do mínimo. Ou seja, a n -ésima interação pode ser esquematizada como:

$$\mathbf{q}_n = \mathbf{q}_{n-1} - (\vec{H}^{-1})_{n-1} \otimes \mathbf{g}_{n-1} \quad (14)$$

No entanto, se o hessiano não for positivo-definido, o ponto estacionário, ao invés de um mínimo, será um máximo. Além disso, o hessiano é muito difícil de ser calculado diretamente, sendo conveniente fazer uma atualização rápida e auto-consistente de (\vec{H}^{-1}) , em função da posição, do gradiente e do hessiano do ciclo anterior. Esse processo é feito por um método aperfeiçoado por Broyden, Fletcher, Goldfarb e Shanno (BFGS), usado como padrão pelo GULP.

2.4 Método de Mott-Littleton

Há duas metodologias amplamente usadas para executar cálculos de defeitos em sólidos: o método de supercélula e o de 'aglomerado embutido' (*embedded cluster*). No primeiro,

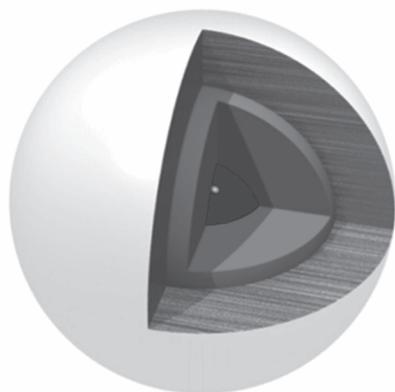
constrói-se uma supercélula contendo vários átomos, inclusive o defeito, sendo que esta fará o papel de célula unitária e será otimizada em relação a todas as posições atômicas, enquanto no segundo otimiza-se em relação ao deslocamento dos átomos um aglomerado esférico de átomos (embutido no cristal) contendo o defeito.

Ambos têm seus méritos e deméritos. Colocando lado a lado fatores de implementação computacional, o uso de 'aglomerados embutidos' é ideal para o limite em que a diluição dos defeitos no cristal é infinita, enquanto o método de supercélula é mais apropriado para altas concentrações de defeitos, onde existem interações significantes entre defeitos.

Supondo uma baixa concentração de defeitos, o método escolhido foi o de 'aglomerado embutido', melhor conhecido como método de Mott-Littleton (MOTT; LITTLETON, 1989), baseado na tão chamada estratégia de duas regiões. Tal método consiste em dividir o cristal que circunda o defeito em duas regiões esféricas conhecidas como regiões 1 e 2. Na primeira, todas as interações são consideradas e permite-se explicitamente o relaxamento dos íons em resposta ao defeito. A princípio poderia-se pensar em atribuir um valor de várias dezenas de ângstrons ao raio da região 1, de forma que a aproximação utilizada fosse a melhor possível. Não obstante, a partir de determinados raios, essa converge para certo valor, sendo inútil considerar raios maiores que os de convergência. Todavia, exceto no caso de defeitos de alcance bem curto, geralmente não é possível atingir o grau de convergência desejado por simplesmente aumentar o raio da região 1 antes de se esgotar o espaço disponível de alocação na memória do computador. Contorna-se esse problema pela divisão da região 2 em duas partes: 2a e 2b.

Na região 2a, não utilizada no artigo pioneiro de Mott e Littleton, alguma permissão é feita para o relaxamento de íons, contudo de uma forma computacionalmente mais econômica. Assume-se que os íons estão situados em um poço harmônico e estes subsequentemente respondem à força do defeito concordemente com essa aproximação. Já na região 2b (que se estende ao infinito) apenas a polarização implícita de sub-redes é considerada, ao invés de deslocamento de íons individuais. Antes de começarmos a calcular a energia de Gibbs dos defeitos, foram determinados os raios de convergência, evitando custos computacionais maiores que os necessários. A Figura 5 apresenta um esquema das regiões.

Figura 5 - Representação das duas regiões do método de Mott-Littleton. A esfera interna representa um defeito, a intermediária representa o contorno da região 1, a esfera mais externa, a região 2a, enquanto a região 2b tende ao infinito



Há ainda um aspecto importante a ser considerado. É importante que não haja nenhum modo de fônon imaginário na zona de Brillouin, caso contrário os deslocamentos na região 2 podem corresponder a um equilíbrio harmônico instável. A presença de tais modos é a causa mais comum de resultados não físicos, como energias de formação de defeitos de Schottky ou de Frenkel negativos. Como a presença de defeitos diminui a simetria localmente, um cálculo de Mott-Littleton pode encontrar instabilidades não aparentes globalmente no cristal. Assim, vemos que tal cálculo é bastante sensível à adequação do conjunto de potenciais empregados.

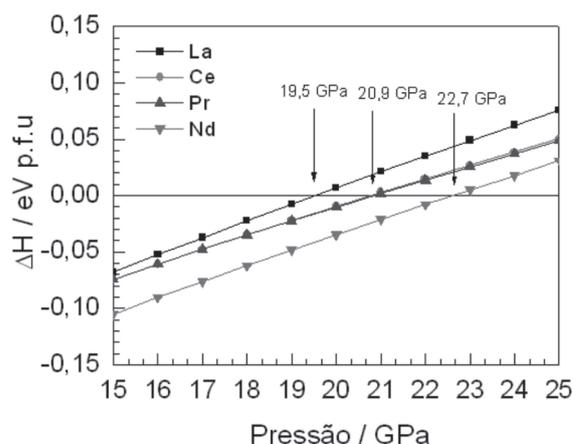
3 ALGUMAS APLICAÇÕES DO MÉTODO

3.1 Estudo de transições de fase compressão

Este procedimento tem sido empregado sistematicamente para investigar transições de fase estruturais com pressão, seja para confirmar a existência destas, seja para prever ou discutir os mecanismos de transição. A identificação de transições de fase é importante porque transições de fase estruturais, como envolvem a mudança de simetria do material, quase sempre implica na perda da propriedade que faz de um determinado material importante para uma referida aplicação tecnológica. Assim, a modelagem atomística foi aplicada com sucesso na identificação de transições de fase induzidas por pressão em monocristais de fluoretos de terra-raras $RE\text{F}_3$ com estrutura tisonita, onde RE é um íon terra-rara entre o La e o Nd (DINIZ; PASCHOAL,

2007; WILSON et al., 2004). Nesse caso, estudando a variação da entalpia sob a variação de pressão Diniz e Paschoal (2007; WILSON et al., 2004) observaram que as pressões críticas determinadas por simulações atomísticas estão em ótima concordância com os valores experimentais observados para o LaF_3 e CeF_3 e ainda estimam para os demais cristais (PrF_3 e NdF_3), valores próximos aos dos dois primeiros, conforme mostra a Figura 6. Esse fato era esperado, devido à semelhança existente entre os íons de terra-rara, já que seus raios iônicos são similares. É importante salientar que, confirmando o cálculo "ab initio" feito para o LaF_3 e prevendo que todos os outros apresentam uma transição semelhante e pressões próximas umas das outras, as simulações revelaram que a nova fase é tetragonal $I4/mmm$, discordando da simetria proposta para a nova fase determinada experimentalmente.

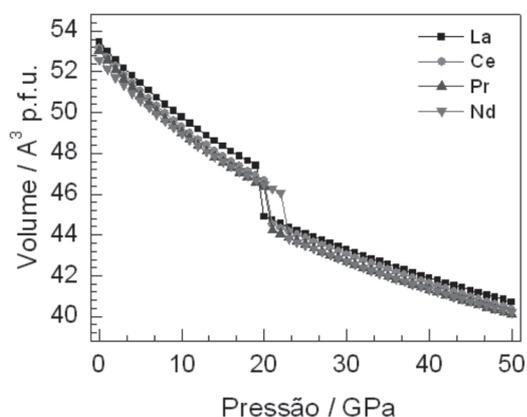
Figura 6 - Diferenças entre os valores das entalpias de formação das estruturas $P3c1$ e $I4/mmm$ dos cristais de $RE\text{F}_3$ com RE= La, Ce, Pr e Nd. As linhas que conectam os pontos são guias para os olhos



Outro ponto importante deste trabalho foi a estimativa da redução do volume ocorrida nessa transição, nos quatro materiais, apresentada na Figura 7. O resultado experimental mostra uma descontinuidade brusca no volume de cerca de 7,3% para o cristal de LaF_3 em torno da pressão de transição, sendo que as simulações mostraram que a redução de volume também ocorria de maneira brusca em torno do ponto de transição, apresentando uma redução de cerca de 4,9%, em média, para todos os compostos simulados. Através das simulações atomísticas, Diniz e Paschoal também mostraram que a transição de fase sofrida pelo LaF_3 ocorre devido a aproximação dos íons de flúor no poliedro de coordenação do íon

de Lantânio, sendo avaliado como o mecanismo da transição.

Figura 7 - Dependência do volume da célula unitária por fórmula unitária com a pressão externa para os cristais de RE_2O_3 estudados



Outro trabalho importante foi aquele desenvolvido por Ayala (2001) que, a partir de cálculos usando simulações atômicas sobre variação de pressão, determinou não apenas a seqüência de transição de fase reproduzida na literatura, mas também os valores de pressão crítica muito próximos daqueles determinados experimentalmente, além dos parâmetros estruturais e constante dielétrica em função da pressão para a estrutura fluorita, além de ampliar as informações sobre o comportamento dielétrico em um grande intervalo de pressão hidrostática. Também, informações detalhadas sobre as posições atômicas foram obtidas, permitindo uma boa descrição do mecanismo da transição de fase ortorrômbica-hexagonal.

No que tange à predição de transições de fase, Paschoal *et al* (2008) mostraram para o Na_2ThF_7 , que, sobre variação de pressão hidrostática este composto mostra uma transição de fase proposta teoricamente, a qual é simultaneamente ferrobilástica e erroelastoeletrica $P321 \rightarrow P\bar{6}2m$ próxima a 6 GPa. O conjunto de potenciais obtido utilizado na simulação descreve muito bem a estrutura mesmo sob mudanças de pressão, bem como o tensor de constante dielétrica tensor em condições ambientais. As constantes elásticas e tensores piezoelétrico calculados obedeceram à simetria imposta pela transição. Finalmente, diversos observáveis calculados mostraram a transição de fase.

3.2 Modelagem de propriedades físicas

Outra importante aplicação da modelagem atômica é na predição de propriedades físicas. Este tipo de cálculo é

importante porque a aplicabilidade tecnológica de um material depende de propriedades físicas como constante dielétrica (por exemplo, define o tamanho dos ressonadores para microondas), constantes elásticas (por exemplo, define o stress provado em filmes quando um material é usado como substrato), entre outros. Assim, em trabalho recente, Diniz e Paschoal (2007) calcularam a dependência utilizando simulações estáticas para investigar a dependência das propriedades físicas da perovskita complexa $Ba_2RE^{3+}NbO_6$ ($RE^{3+}=La, Ce, Nd, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb$ e Lu) em função do fator de tolerância, o qual é um parâmetro primordial para a simetria que a perovskita admite. O modelo adotado descreveu muito bem as propriedades estruturais e dielétricas dos compostos. Especificamente quando ao potencial adotado, o parâmetro que descreve a intensidade de curto alcance da interação entre os íons lantanídeos e de oxigênio tem um decaimento sigmoidal, o qual é imposto pela relativa aproximação destes íons devido ao princípio de exclusão e Pauli; além do parâmetro que descreve o alcance desta interação aumentar linearmente. Ambos os comportamentos demonstram o efeito da contração lantanídica. Os observáveis calculados foram a energia da rede, o volume, velocidade do som, constante elástica e constante dielétrica. Especificamente, os três primeiros não mostraram os contornos de fase morfotrópicos entre as fases cúbica, tetragonal e monoclinica em que estes compostos cristalizam-se, enquanto os dois últimos mostram claramente esse contorno.

Em trabalho anterior, Senyshyn *et al* (2005) calcularam diversas propriedades do sistema $REMnO_3$, com $RE = La, Ce, Nd, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb$ e Lu , tais como parâmetros de rede, strain, distorções octaédricas e distâncias interatômicas. Nesse caso, todas as grandezas mostraram o contorno de fases morfotrópico que esses manganatos apresentam experimentalmente. Além disso, esse trabalho foi pioneiro em estabelecer uma correlação entre os potenciais que descrevem a interação do íon terra-rara com o oxigênio, baseada no tamanho dos íons.

Outro exemplo interessante deste tipo de cálculo foi feito por Diniz e Paschoal (2005) quando do estudo de monocristais de $RETiTaO_6$, com $RE = La, Ce, Nd, Pr, Pm, Sm,$

Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er e Yb, por simulações atomísticas. Nesse trabalho, os autores mostraram que o potencial de Buckingham não ajusta bem a parte dos compostos que cristalizam-se com estrutura euxenita (RE = Ho a Yb e Y), o que foi atribuído ao aumento da covalência no vínculo ânion-ânions que esses compostos exibem. Além disso, várias propriedades estruturais e físicas foram calculadas, mostrando que a distorção dos octaedros de Ta/TiO₆ e strain em compostos com estrutura euxenita é superior aqueles em compostos com estrutura aeschinita (RE = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er and Yb). Finalmente, foram calculados também a constante dielétrica, energia de rede, constantes elásticas e módulo de elasticidade, os quais mostraram de forma irrefutável, o contornos de fase morfotrópico entre as estruturas supracitadas.

3.3 Cálculo de defeitos e migração

O cálculo de defeitos e sua migração em monocristais tem sido uma área de aplicação da simulação atomística bastante profícua, tendo os pesquisadores Mário E. G. Valério, C. R. A. Catlow e M. S. Islam grandes contribuidores para a área. Nesse tipo de cálculo, a grande vantagem desse tipo de simulação é a velocidade com que se obtêm as energias de formação de defeitos em comparação com os métodos quânticos. Assim, diversos cálculos mostraram os defeitos mais prováveis e sua migração em diversos materiais, sobretudo com importância em aplicações ópticas, tais como as fluoritas (BRAITHWAITE et al., 1999), fluoretos ternários (AMARAL et al., 2004; JACKSON; VALÉRIO, 2002; JACKSON; VALÉRIO; LIMA; 2001b; JACKSON et al., 2002; SANTOS et al., 2003; VALÉRIO; LIMA; AYALA, 2001; VALÉRIO; JACKSON; LIMA, 2000; VALÉRIO; LIMA; JACKSON, 1999) e óxidos (BAIRE; ISLAM; FRANCESCOCCI et al., 2009; HART, 1993; ISLAM et al., 1998; SOUZA; ISLAM; IVERS-TIFFEE, 1999; TEALDI et al., 2004; WARSCHKOW et al., 2003a, 2003b).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme exposto, a simulação atomística clássica mostra-se como uma importante ferramenta na investigação de transições de fase em materiais monocristalinos, desde sua predição como na análise dos mecanismos envolvidos na transformação, na

análise de propriedades físicas e no cálculo envolvendo defeitos. A importância de tal técnica advém, principalmente, de seu custo computacional, fornecendo bons resultados em um tempo extremamente curto, quanto comparado com simulações quânticas.

REFERÊNCIAS

- AMARAL, J.B. et al. Defect simulation and crystal field studies of Ln(3+): LiCaAlF₆ and LiSrAlF₆. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, n. 218, p. 232-255, 2004.
- AYALA, A. P. Atomistic simulations of the pressure-induced phase transitions in BaF₂ crystals. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 13, n. 50, p. 11741-11749, 2001.
- BAIKIE, T.; ISLAM, M.S.; FRANCESCOCCI, M.G. Defects in the new oxide-fluoride Ba₂PdO₂F₂: the search for fluoride needles in an oxide haystack. *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, n. 1, p. 119-123, 2005.
- BALDUCCI, G. et al. Bulk reduction and oxygen migration in the ceria-based oxides. *Chemistry of Materials*, v. 12, n. 3, p. 677-681, 2000.
- BINGHAM, D.; CORMACK, A. N.; CATLOW, C. R. A. Rigid-Ion potentials for SrF₂, CaF₂ and GdF₃. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 1, n. 7, p. 1205-1212, Feb. 1989.
- BRAITHWAITE, J. S. et al. Lithium intercalation into vanadium pentoxide: a theoretical study. *Chemistry of Materials*, v. 11, n. 8, p. 1990-1998, 1999.
- CARVALHO, E. F. V.; DINIZ, E. M.; PASCHOAL, C. W. A. Behavior of the elastic and mechanical properties of Ba₂BiTaO₆ compound under pressure changes. *Computational Materials Science*, v. 40, n. 3, p. 417-420, 2007.
- CARVALHO, J. F.; HERNANDES, A. C. Large Bi₁₂TiO₂₀ single crystals: a study of intrinsic defects and growth parameters. *Journal of Crystal Growth*, v. 205, n.1/2, p. 185-190, Aug. 1999.
- CATLOW, C.R.A. et al. Modelling of structure and reactivity in zeolites. *Zeolites: a Refined Tool for Designing Catalytic Sites*, n. 97, p. 87-100, 1995.

- CATLOW, C. R. A.; LIDIARD, A. B.; NORGETT, M. J. Vacancy migration in Uranium-Dioxide. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, v. 8, n. 21, p. 435-438, 1975.
- CHERRY, M. et al. Computational studies of protons in perovskite-structured oxides. *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 40, p. 14614-14618, Oct. 1995a.
- _____. Computational studies of proton migration in perovskite oxides. *Solid State Ionics*, n. 77, p. 207-209, Apr. 1995b.
- COOMBES, D.S.; CATLOW, C.R.A.; GARCES, J.M. Computational studies of layered silicates. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, v. 11, n. 3, p. 301-306, 2003.
- DAVIES, R.A.; ISLAM, M.S.; GALE, J.D. Dopant and proton incorporation in perovskite-type zirconates. *Solid State Ionics*, v.126, n. 3/4, p. 323-335, 1999.
- DICK, B.G.; OVERHAUSER, A.W. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals. *Physical Review*, v.112, n. 1, p. 90-103, 1958.
- DINIZ, E. M.; PASCHOAL, C. W. A. About the mechanism of the reconstructive structural phase transition underwent by tysonite LaF₃ under pressure. *Physica B-Condensed Matter*, v. 391, n. 2, p. 228-230, Apr. 2007.
- _____. Atomistic simulation of the crystal structure and bulk properties of RE(TiTa)O-6 (RE = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er and Yb) compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 68, n. 2, p. 153-157, Feb. 2007.
- _____. Structural phase transitions under pressure in rare earth triuorides compounds with tysonite structure. *Solid State Communications*, v. 136, n. 9/10, p. 538-542, Dec. 2005.
- FRENCH, S. A. et al. Solubility of cerium in LaCoO₃-influence on catalytic activity. *Chemical Communications*, n. 22, p. 2706-2707, 2002.
- GALE, J. D. Empirical potential derivation for ionic materials. *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, v. 73, n. 1, p. 3-19, Jan. 1996.
- _____. *General utility lattice program*. Londres: 3.4 Ed., 2009.
- _____. GULP: a computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, v. 93, n. 4, p. 629-37, Feb. 1997
- GALE, J.D.; ROHL, A.L. The general utility lattice program (GULP). *Molecular Simulation*, v. 29, n. 5, p. 291-341, Apr. 2003.
- GIANNICI, F. et al. Dopant-Host oxide Interaction and proton mobility in Gd:BaCeO₃. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 4, p. 597-603, Feb. 2009.
- GRAU-CRESPO, R.; LEEUW, N. H. de; CATLOW, C. R. A. Distribution of cations in FeSbO₄: a computer modeling study. *Chemistry of Materials*, v. 16, n. 10, p. 1954-1960, 2004.
- HART, D.W. et al. The low-temperature photochromic response of bismuth silicon-oxide. *Journal of Applied Physics*, v. 73, n. 3, p. 1443-1448, Feb. 1993.
- ISLAM, M. S.; CATLOW, C. R. A. Structural and electronic-properties of NiMn₂O₄. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 49, n. 2, p. 119-223, 1988.
- ISLAM, M.S. et al. Structural and computational studies of Bi₂WO₆ based oxygen ion conductors. *Journal of Materials Chemistry*, v. 8, n. 3, p. 655-660, Mar. 1998.
- ISLAM, M.S. Ionic transport in ABO₃ perovskite oxides: a computer modelling tour. *Journal of Materials Chemistry*, v. 10, n. 5, p. 1027-1038, 2000.
- JACKSON, R. A.; VALERIO, M. E. G.; LIMA, J. F. de. Computer modelling of materials for solid state laser applications. *Radiation Effects and Defects in Solids*, v. 154, n. 3/4, p. 243-247, 2001a.
- _____. Computer modelling of rare-earth dopants in BaLiF₃. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 13, n. 10, p. 2147-2154, 2001b.
- JACKSON, R. A. et al. Computer modelling of defects and dopants in mixed metal fluorides. *Radiation Effects and Defects in Solids*, v. 157, n. 6/12, p. 795-800, 2002.
- JACKSON, R.A. et al. Computer modelling of thorium doping in LiCaAlF₆ and LiSrAlF₆: Cad. Pesq., São Luís, v. 18, n. 3, set./dez. 2011.

- application to the development of solid state optical frequency devices. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 21, n. 32, Aug. 2009.
- JACKSON, R. A.; VALERIO, M. E. G. A computational study of the influence of oxygen incorporation on crystal growth and contamination in BaLiF₃. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, n. 191, p. 32-36 2002.
- _____. A computational study of the structure, lattice and defect properties of pure and doped F- and OH--topaz. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 16, n. 27, p. 2771-2779, 2004.
- JONES, A. et al. Ion migration in nepheline: a dielectric spectroscopy and computer modelling study. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 28, n. 1, p. 28-34, 2001.
- JONES, A. et al. Alkali ion migration in albite and K-feldspar. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 31, n. 5, p. 313-320, 2004.
- KHAN, M.S.; ISLAM, M.S.; BATES, D.R. Cation doping and oxygen diffusion in zirconia: a combined atomistic simulation and molecular dynamics study. *Journal of Materials Chemistry*, v. 8, n. 10, p. 2299-2307, 1998a.
- _____. Dopant substitution and ion migration in the LaGaO₃-based oxygen ion conductor. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 17, p. 3099-3104, 1998b.
- KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. New York: Seventh Ed., 2009.
- LEWIS, G. V.; CATLOW, C. R. A. Potential models for ionic oxides. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, v. 18, n. 6, p. 1149-1161, 1985.
- MOTT, N.F.; LITTLETON, M.J. Conduction in polar crystals .1. electrolytic conduction in solid Salts. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*, n. 85, p. 565-579, May 1989. Reprinted from, v. 34, p. 485, 1938.
- PASCHOAL, C. W. A.; DINIZ, E. M. Computer modeling of Ba₂RE₃+NbO₆ (RE₃+ = rare-earth and Y) compounds. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 21, n. 7, Feb. 2009.
- PASCHOAL, C. W. A. et al. Computer simulation of Na₂ThF₆ single crystals: prediction of a phase transition under hydrostatic pressures. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 20, n. 16, Apr. 2008.
- PIROVANO, C. et al. Modelling the crystal structures of Aurivillius phases. *Solid State Ionics*, v. 140, 1/2, p. 115-223, Mar. 2001.
- RAJ, N.; SASTRE, G.; CATLOW, C.R.A. Diffusion of octane in silicalite: amolecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, n. 50, p. 11007-11015, 1999.
- REZENDE, M.V.S. et al. Optical properties of rare-earth doped Sr₃Al₂O₆. *Optical Materials*, v. 32, n. 10, p. 1341-1344, Aug. 2010.
- SANTOS, M.A.C. dos et al. Predicting the spectroscopic behaviour of Eu³⁺ in BaLiF₃ via defect modelling and crystal field parameter calculations. *Chemical Physics Letters*, v. 369, 1/2, p. 90-94, 2003.
- SENYSHYN, A. et al. Computational study of LnGaO₃ (Ln = La-Gd) perovskites. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 17, n. 39, p. 6217-6234, Oct. 2005.
- SOUZA, R.A. de; ISLAM, M.S.; IVERS-TIFFEE, E. Formation and migration of cation defects in the perovskite oxide LaMnO₃. *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, n. 7, p. 1621-1627, 1999.
- TEALDI, C. et al. Defect and dopant properties of MgTa₂O₆. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, n. 11, p. 4359-4367, Nov. 2004.
- VALERIO, M. E. G.; LIMA, J. F. de; AYALA, A. P. Computer modelling of intrinsic defects and migration processes in KY₃F₁₀. *Radiation Effects and Defects in Solids*, v.155, n.1/4, p. 397-401, 2001.
- VALERIO, M. E. G.; LIMA, J. F. de; JACKSON, R. A. Computer modelling of BaLiF₃: III. Substitution of La³⁺, Nd³⁺ and Y³⁺ rare earth ions. *Radiation Effects and Defects in Solids*, v. 151, n. 1/4, p. 249-254, 1999.
- VALERIO, M. E. G.; JACKSON, R. A.; LIMA, J. F. de. Derivation of potentials for the rare-earth fluorides, and the calculation of lattice and intrinsic defect properties.

Journal of Physics-Condensed Matter, v. 12, n. 35, p. 7727-7734, 2000.

VILLORA, E. G. et al. Scintillation properties of REF₃ (RE = Ce, Pr, Nd) single crystals. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, v. 537, n. 1/2, p. 139-143, 2005.

WARSCHKOW, O. et al. Defect cluster aggregation and nonreducibility in tin-doped indium oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 86, n. 10, p. 1707-1711, 2003a.

_____. Defect structures of tin-doped indium oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 86, n. 10, p. 1700-1706, 2003b.

WILSON, D. J. et al. Defect structures in silver chloride. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 16, n. 27, p. 2827-2838, 2004.

WOODLEY, S. M. et al. Computer-simulation study of the orthorhombic-hexagonal phase change in lanthanide manganates (LnMnO₃). *Chemistry of Materials*, v. 15, n. 8, p. 1669-1675, 2003.

WOODLEY, S. M. et al. Development of a new force field for open shell ions: application to modelling of LaMnO₃. *Chemical Communications*, n. 19, p. 1879-1880, 2000.

WOODLEY, S. M. et al. Development of a new interatomic potential for the modeling of ligand field effects. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 29, p. 6824-6830, 2001.

ZHANG, X.; CATLOW, C. R. A. Computer-simulation studies of defects and valence states in Ba_{1-x}K_xBiO₃. *Physica C*, v. 173, n. 1/2, p. 25-31, Jan. 1991.